

ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 7

Июль 2001



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 7 2001 Июль

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

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)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полтораки,
А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов,
А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Маро́новский пер., 26
тел. 238-21-88

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 7, 2001

Энергетические характеристики поверхности малых кластеров
Д. И. Жуховицкий 1159

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Закономерности изменения стандартных энтропий
некоторых классов бинарных неорганических соединений
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин 1169

Термодинамические свойства жидких сплавов систем Fe-S, Fe-S-металл
В. С. Судацова, Н. О. Шаркина, В. Г. Кудин 1178

Термодинамические параметры растворов системы диметилцинк-триметилгаллий
А. К. Баев 1182

Определение бинодали и спинодали в леннард-джонсовской системе
методом интегральных уравнений теории жидкостей
Г. Н. Саркисов 1185

Термодинамические функции уранониобата калия
*Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, Е. В. Сулейманов,
В. Л. Тростин, М. И. Алимжанов, А. В. Макаров* 1190

Псевдоидеальная точка на диаграммах парожидкостного равновесия
и ее роль в эволюции бинарных азеотропов при изменении температуры (давления)
Т. М. Кушнер, Г. В. Шутова, Л. А. Серафимов 1196

Термодинамические характеристики ряда полиуретанов при 298.15 К и стандартном давлении
Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев 1201

Структура фазовых диаграмм систем с одним нелетучим компонентом
Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, М. Б. Тихонов 1206

Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O
при 25°C в области кристаллизации карналлита
Л. Солиев 1212

Критические индексы псевдобинарного состояния
полиморфных неорганических соединений с одним параметром перехода
Я. О. Шабловский 1217

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Природная вода как окислительная среда
Ю. В. Гуриков, Н. Ф. Бондаренко 1221

Выход синглетного кислорода при термическом распаде гидротриоксидов
С. Л. Хурсан, А. Ф. Хализов, Е. В. Авзянова, М. З. Якупов, В. В. Шерешовец 1225

Активность фаз La_{1-x}Sr_xMnO₃ и La_{1-x}Sr_xCrO₃ в реакциях
изотопного обмена кислорода и окисления CO и CH₄
Г. Н. Мазо, И. А. Кудряшов, Э. Кемнитц 1232

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

О различных сольватных формах октаметилтетрафенилпорфина в органических растворителях
В. В. Сапунов, Г. Д. Егорова 1239

Характеристики структуры жидких растворов в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ ($A^{III}-Al, Ga, In$) <i>В. М. Глазов, Л. М. Павлова</i>	1246
Растворение целлюлозы в смесях моногидрат N-метилморфолин-N-оксида–апротонный растворитель <i>Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина, И. Л. Козлов</i>	1254
Расчет структурных параметров ассоциатов 1,2,6-гексантириол <i>Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, А. А. Новожилов, В. К. Матвеев</i>	1258
Диэлектрические свойства и структура растворов 2,2-диметил-1,3-пропандиола в диоксане <i>Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев, С. В. Шорунов</i>	1263
Критические явления в водно-солевых системах <i>В. М. Валяшко, М. А. Урсова</i>	1269

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое исследование возбужденных состояний радикала HO_2 <i>Б. Ф. Минаев, Е. М. Хоменко, А. А. Лобода</i>	1278
Моделирование методом молекулярной динамики структурного состояния твердого тела при механической активации <i>И. И. Гайнутдинов, Ю. Т. Павлюхин, В. В. Болдырев</i>	1283

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 <i>Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина</i>	1292
Адсорбция бензойной и салициловой кислот на модифицированных кремнеземах <i>Л. А. Белякова, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, А. М. Варварин, Д. Ю. Ляшенко, Н. Г. Стукалина</i>	1296
Распыление пленок индия в среде атомарного водорода <i>В. М. Матюшин, М. В. Матюшин, В. В. Савин</i>	1302
Изучение системы карбоксильный Н-ионит–вода методом ДТА <i>В. Л. Богатырев</i>	1306
Исследование поверхности системы $ZnSe-CdSe$ методом РФЭС <i>И. А. Кировская, Е. М. Буданова</i>	1310

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Роль кислородного тушения и дипольной релаксации в формировании резонансных спектров органических люминофоров в бинарных растворителях <i>В. В. Некрасов, Д. Р. Гасанов</i>	1314
Межмолекулярные взаимодействия фенвалерата с сульфоксидами и сульфонами нефти <i>О. А. Колядина, О. И. Михайленко, Ю. И. Муринов</i>	1320
Диаграммы паро-жидкостного равновесия в системе бензол–перфторбензол–метилпропионат с двумя тройными азеотропами <i>Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер</i>	1324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изменения энергий Гиббса при изменении координации некоторых катионов редкоземельных элементов и иттрия <i>Л. А. Резницкий</i>	1331
--	------

Определение удельной поверхности макропористых адсорбентов
по данным об адсорбции из растворов

Н. Г. Крюченкова, Т. А. Кузнецова, М. В. Бородулина, Е. Н. Егоров, А. М. Толмачев

1333

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы восстановления сигналов калориметра теплового потока

В. А. Забродин, Ю. Р. Колесов, Л. А. Ломакин, Л. Н. Гальперин

1335

ДИСКУССИИ

К вопросу об измерении низкочастотной диэлектрической проницаемости воды

Ю. А. Любимов

1340

ХРОНИКА

Юрий Андреевич Пентин (К 75-летию со дня рождения)

1343

Contents

Vol. 75, No. 7, 2001

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

The Energy Characteristics of the Surface of Small Clusters <i>D. I. Zhukhovitskii</i>	1159
---	------

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Rules Governing Standard Entropy Variations in Some Classes of Binary Inorganic Compounds <i>G. K. Moiseev and N. A. Vatolin</i>	1169
The Thermodynamic Properties of Liquid Melts in the Fe–S and Fe–S–Metal Systems <i>V. S. Sudavtsova, N. O. Sharkina, and V. G. Kudin</i>	1178
The Thermodynamic Parameters of Solutions in the Dimethylzinc–Trimethylgallium System <i>A. K. Baev</i>	1182
The Determination of the Binodal and Spinodal for a Lennard-Jones System by the Method of Integral Equations of the Theory of Liquids <i>G. N. Sarkisov</i>	1185
The Thermodynamic Functions of Potassium Uranoniobate <i>N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, E. V. Suleimanov, V. L. Trostin, M. I. Alimzhanov, and A. V. Makarov</i>	1190
Pseudoideal Points of Vapor–Liquid Equilibrium Diagrams and the Role that They Play in the Evolution of Binary Azeotropes under Temperature (Pressure) Variations <i>T. M. Kushner, G. V. Shutova, and L. A. Serafimov</i>	1196
The Thermodynamic Characteristics of Some Polyurethanes at 298.15 K and Standard Pressure <i>T. G. Kulagina and B. V. Lebedev</i>	1201
The Structure of Phase Diagrams for Systems with One Nonvolatile Component <i>N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, and M. B. Tikhonov</i>	1206
Phase Equilibria in the Na, K, Mg, Ca SO ₄ , Cl–H ₂ O System at 25°C in the Region of Carnallite Crystallization <i>L. Soliev</i>	1212
Critical Indices of the Pseudobinary State of Polymorphic Inorganic Compounds with One Transition Parameter <i>Ya. O. Shablovskii</i>	1217

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Natural Water as an Oxidizing System <i>Yu. V. Gurikov and N. F. Bondarenko</i>	1221
The Yield of Singlet Oxygen in Thermal Decomposition of Hydrotrioxides <i>S. L. Khursan, A. F. Khalizov, E. V. Avzyanova, M. Z. Yakupov, and V. V. Shereshovets[†]</i>	1225
Activity of the La _{1–x} Sr _x MnO ₃ and La _{1–x} Sr _x CrO ₃ Phases in Oxygen Isotope Exchange and Oxidation of CO and CH ₄ <i>G. N. Mazo, I. A. Kudryashov, and E. Kemnitz</i>	1232

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- On Different Solvate Forms of Octamethyltetraphenylporphin in Organic Solvents
V. V. Sapunov and G. D. Egorova 1239
- Characteristics of the Structure of Liquid Solutions
for the A^{III}-Sb and A^{III}-Te Systems (A^{III}-Al, Ga, In)
V. M. Glazov[†] and L. M. Pavlova 1246
- Dissolution of Cellulose in N-Methylmorpholine-N-oxide Monohydrate-Aprotic Solvent Mixtures
N. P. Novoselov, E. S. Sashina, and I. L. Kozlov 1254
- Calculation of the Structural Parameters of 1,2,6-Hexanetriol Associates
T. M. Usacheva, N. V. Lifanova, V. I. Zhuravlev, A. A. Novozhilov, and V. K. Matveev 1258
- Dielectric Properties and Structure of Solutions of 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol in Dioxane
N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, V. I. Zhuravlev, V. K. Matveev, and S. V. Shorunov 1263
- Critical Phenomena in Water-Salt Systems
V. M. Valyashko and M. A. Urusova 1269
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- A Quantum-Chemical Study of Excited States of the HO₂ Radical
B. F. Minaev, E. M. Khomenko, and A. A. Loboda 1278
- Molecular Dynamics Simulation of the Structural State
of a Solid under Mechanical Activation Conditions
I. I. Gainutdinov, Yu. T. Pavlyukhin, and V. V. Boldyrev 1283
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Thermodynamic Characteristics for the Sorption of Cysteine on KU-2-8 Sulfocationite
D. L. Kotova, O. I. Rozhnova, V. F. Selemenev, and D. S. Beilina 1292
- Adsorption of Benzoic and Salicylic Acids on Modified Silicas
*L. A. Belyakova, N. N. Vlasova, L. P. Golovkova,
A. M. Varvarin, D. Yu. Lyashenko, and N. G. Stukalina* 1296
- Atomization of Indium Films under the Action of Atomic Hydrogen
V. M. Matushin, M. V. Matushin, and V. V. Savin 1302
- A DTA Study of a Carboxylic H-Ionite-Water System
V. L. Bogatyrev 1306
- An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Surface of the ZnSe-CdSe System
I. A. Kirovskaya and E. M. Budanova 1310
-

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

- Role of Oxygen Quenching and Dipole Relaxation in the Formation
of Resonance Spectra of Organic Luminophores in Binary Solvents
V. V. Nekrasov and D. R. Gasanov 1314
- Intermolecular Interactions of Fenvalerate with Petroleum Sulfoxides and Sulfones
O. A. Kolyadina, O. I. Mikhailenko, and Yu. I. Murinov 1320
- Vapor-Liquid Equilibrium Diagrams for a Benzene-Hexafluorobenzene-Methyl
Propionate System with Two Ternary Azeotropes
T. V. Cheluskina and T. M. Kushner 1324
-

SHORT COMMUNICATIONS

Gibbs Free Energies of Coordination Number Change
for a Number of Cations of Rare-Earth Metals and Yttrium

L. A. Reznitskii

1331

Determination of the Specific Surface Area of Macroporous Adsorbents by Adsorption from Solutions

N. G. Kryuchenkova, T. A. Kuznetsova, M. V. Borodulina, E. N. Egorov, and A. M. Tolmachev

1333

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

Methods of the Reconstruction of Signals from a Heat Flux Calorimeter

V. A. Zabrodin, Yu. R. Kolesov, L. A. Lomakin, and L. N. Gal'perin

1335

DISCUSSIONS

On Measurement of the Low-frequency Dielectric Constant of Water

Yu. A. Lyubimov

1340

CHRONICLE

Yurii Andreevich Pentin (On the 75th Birthday)

1343

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ

© 2001 г. Д. И. Жуховицкий

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.

В рамках термодинамической модели малых кластеров путем вычисления критического размера найдена длина Толмена δ , а также аналогичный параметр δ_E для члена первого порядка в разложении поверхностной энергии кластера по обратным степеням его радиуса. Для простой жидкости оба параметра выражены через межчастичный потенциал и число ближайших соседей в жидкости. Приведены значения δ для некоторых веществ. Методом молекулярной динамики определена зависимость внутренней энергии аргоноподобных кластеров от их размера. Величина δ_E , полученная из анализа этой зависимости, находится в удовлетворительном согласии с оценкой по термодинамической модели. Для длины Толмена аргоноподобной системы получено значение -0.42 ± 0.1 радиусов молекулярной ячейки в жидкости.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование поверхностного натяжения искривленных поверхностей является традиционной задачей термодинамики и статистической физики [1, 2]. Одно из важнейших приложений его результатов – кинетика фазовых переходов первого рода [3–5]. Скорость образования зародышей новой фазы (кластеров в случае спонтанной объемной конденсации, нуклеации и пузырьков в случае кавитации) является чрезвычайно резкой функцией поверхностного натяжения, а сами зародыши малы. Поэтому без учета поправки на размер зародыша невозможно объяснить целый ряд качественных особенностей нуклеации и кавитации.

Еще в 1949 г. Толмен, используя аппарат термодинамики, показал, что поверхностное натяжение искривленной межфазной границы $\tilde{\sigma}(R)$ зависит от радиуса ее кривизны R [6]

$$\tilde{\sigma}(R) = \sigma \frac{R}{R + 2\delta} \cong \sigma \left(1 - \frac{2\delta}{R}\right), \quad (1)$$

где $\sigma \equiv \tilde{\sigma}(\infty)$ – поверхностное натяжение плоской границы, δ – параметр, называемый длиной Толмена. Оставаясь в рамках термодинамики, невозможно определить величину δ , однако ясно, что она должна быть порядка толщины межфазной границы, т.е. порядка нескольких межмолекулярных расстояний.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию искривленных межфазных поверхностей, в литературе отсутствует единый взгляд на их описание. Основная причина этого связана с тем, что системы, содержащие искривленные поверхности, относятся либо к системам

конечного размера, либо к системам в состоянии неустойчивого равновесия (как известно, возникновение и распад таких метастабильных состояний является обычным механизмом фазовых переходов первого рода [1]). Для описания как конечных систем, так и неравновесных состояний термодинамика, вообще говоря, неприменима. Поэтому ни одна попытка описания искривленной поверхности с использованием термодинамических соотношений не может не содержать внутренних противоречий. Они, в сущности, и являются предметом споров, продолжающихся уже более полувека. Одна из тем – корректность выражения (1). Действительно, величина входящего в него размерно-зависимого поверхностного натяжения $\tilde{\sigma}(R)$ зависит от положения воображаемой поверхности, разделяющей фазы [2]. Таким образом, оказывается, что $\tilde{\sigma}(R)$ в (1) не является физически наблюдаемой величиной. Подход [6] содержит и другие противоречия. Так, предполагается, что вдалеке от границы раздела фаз плотности и другие термодинамические величины равны этим величинам в сплошных фазах. Для конечного радиуса кривизны это предположение заведомо несправедливо для одной из фаз, а потому граница применимости точного равенства $\tilde{\sigma}(R) = \tilde{\sigma}(\infty)R/(R + 2\delta)$ при малых R неясна. И действительно, существует ряд указаний на то, что это равенство несправедливо по крайней мере в том случае, когда в разложении $\tilde{\sigma}(R) \cong \sigma(R)(1 - 2\delta/R)$ нельзя ограничиться первым членом по степеням $1/R$ [2].

Существует и другой подход, в рамках которого рассматривается только поверхность с бесконечным радиусом кривизны R и исследуется асимпто-

тика термодинамических величин. При этом в их разложении по степеням $1/R$ удерживаются лишь те члены, которые соответствуют наблюдаемым физическим величинам [2]. Такой подход также не свободен от недостатков, однако снимает ряд противоречий, присущих первому. В частности, оказывается, что если ограничиться первым членом в разложении $\tilde{\sigma}(R)$ по степеням $1/R$, величина $\tilde{\sigma}(R)$ не зависит от выбора разделяющей поверхности, таким образом, является наблюдаемой величиной. Этот подход используется и в данной работе.

В такой ситуации не удивительно, что даже для простейшей аргоноподобной системы значения δ , получаемые с помощью различных методов, не только сильно различаются по величине, но и отличаются по знаку. Этому способствует и то обстоятельство, что выражение для δ обычно получается в виде разности двух членов, каждый из которых много больше δ . Для нахождения величины δ обычно либо делаются какие-либо априорные предположения, либо используется аппарат статистической физики; часто используется метод функционала плотности. Аналитические методы использовались для вычисления длины Толмена различных систем в [7–13]. С помощью микроскопических выражений для δ ее величина находилась в численных экспериментах, выполненных методом молекулярной динамики [2, 14, 15].

Попытки определения δ в реальных экспериментах предпринимались в работах [16–19]. Однако их данные не дают возможности сделать однозначный вывод о величине и знаке δ . Причина этого, по-видимому, в том, что при достаточно малых R , когда влияние кривизны поверхности на $\tilde{\sigma}(R)$ достаточно велико для его регистрации в эксперименте, неприменимо соотношение (1), с помощью которого анализируются данные. При больших R , когда (1) является приемлемым приближением, эффект кривизны мал, и его невозможно выделить на фоне погрешностей измерений.

В работах [20–22] построена термодинамическая модель малых кластеров любых размеров, позволяющая оценить их термодинамические функции. В этой модели понятие поверхностного натяжения, которое, как указывалось выше, не имеет смысла для малых кластеров, вообще не вводится. Тем не менее, представляет интерес установление соотношения между разложением термодинамических функций кластера по степеням $1/R$, получаемых в данной модели и в классической термодинамике. Таким способом можно найти, например, длину Толмена δ и аналогичную величину δ_E , возникающую при разложении внутренней энергии кластера. В данной работе это сделано путем сопоставления размеров кластеров, находящихся в неустойчивом равновесии с пересыщенным паром (критических размеров).

Далее методом молекулярной динамики определяется зависимость внутренней энергии аргоноподобного кластера от его размера в той области, где эта зависимость достаточно сильна. Путем ее обработки, основанной на термодинамической модели малых кластеров, находится величина δ_E . Сопоставление найденного таким образом значения δ_E с полученным на основе теории [20–22] позволяет проверить достоверность предсказаний последней.

КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР КЛАСТЕРА В КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Выпишем выражение для критического размера, основываясь на классической термодинамике. Рассмотрим однокомпонентную двухфазную систему в виде большого кластера (капли), находящегося в неустойчивом равновесии с идеальным пересыщенным паром. Этот кластер будем называть критическим. Начало отсчета поместим в центр масс кластера, окруженного воображаемой сферой большого радиуса \bar{R} . В термодинамике вводится понятие эквимолярного радиуса $R_e \ll \bar{R}$, равного радиусу кластера, профиль плотности которого имеет форму ступенчатой функции. По определению [1, 2] R_e удовлетворяет соотношению

$$\frac{4\pi}{3} R_e^3 n_l + \frac{4\pi}{3} (\bar{R}^3 - R_e^3) n_v = G(\bar{R}), \quad (2)$$

где n_l и n_v – плотности сплошной жидкой и газовой фаз, соответственно, $G(\bar{R})$ – полное число молекул внутри сферы с радиусом \bar{R} . Вводя эквимолярный размер кластера в виде $g_e = (R_e/r_l)^3$, где $r_l = (3/4\pi n_l)^{1/3}$, запишем (2) в виде

$$g_e = \left(1 - \frac{n_v}{n_l}\right)^{-1} \left[G(\bar{R}) - \frac{4\pi}{3} n_v \bar{R}^3 \right]. \quad (3)$$

Величина g_e равна числу молекул, которое мы относим к конденсированной фазе; предполагается, что $R_e, \bar{R} - R_e \rightarrow \infty$, т.е. в глубине кластера достигается плотность конденсированной фазы, а вдали от него – газовой фазы.

По определению [2] поверхностное натяжение $\tilde{\sigma}$ определяется поверхностной частью большого канонического потенциала $\Omega_s = \Omega - (4\pi/3)R^3\omega_l - (4\pi/3)(\bar{R}^3 - R^3)\omega_v$, где Ω – полный потенциал системы, ω_l и ω_v – потенциалы единицы объема конденсированной и газовой фазы, соответственно, R – условная граница раздела фаз:

$$\tilde{\sigma} = (\partial\Omega_s/\partial A)_{T,V,\mu} = \Omega_s/A, \quad (4)$$

где $A = 4\pi R^2$ – площадь межфазной границы, T – температура, V – объем, μ – химический потенциал.

Величина $\tilde{\sigma}$ зависит от R [2]

$$\frac{\tilde{\sigma}[R]}{\tilde{\sigma}[R_s]} = 1 + \left(\frac{R - R_s}{R}\right)^2 \frac{R_s + 2R}{3R_s}, \quad (5)$$

где квадратными скобками обозначена зависимость от положения условной межфазной границы, величина R_s соответствует поверхности натяжения, на которой соотношение Лапласа $p_l - p_v = 2\tilde{\sigma}[R_s]/R_s$ выполняется точно (p_l и p_v – давления внутри и снаружи кластера вдали от его поверхности).

Определим безразмерную длину Толмена следующим образом:

$$\delta = (R_e - R_s)/r_l \quad (6)$$

(по обычному определению $\delta = R_e - R_s$). Из (5) следует, что при больших R с точностью до членов первого порядка по параметру $\delta r_l/R$, $\tilde{\sigma}$ не зависит от R и, таким образом, является наблюдаемой физической величиной. Асимптотическое соотношение, задающее размерную зависимость $\tilde{\sigma}$, имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(R_s) &= \tilde{\sigma}(R_e) = \\ &= \tilde{\sigma}(\infty)(1 - 2\delta r_l/R_e) = \sigma(1 - 2\delta/\rho_e), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\rho_e = g_e^{1/3}$.

На эквимольярной поверхности можно ввести удельную поверхностную энергию [1]

$$\tilde{\sigma}_E \equiv \frac{E_s}{A} = \tilde{\sigma} - T \frac{d\tilde{\sigma}}{dT}, \quad (8)$$

где $E_s = E - (4\pi/3)R^3 e_l - (4\pi/3)(\bar{R}^3 - R^3)e_v$ – поверхностная часть полной внутренней энергии E , e_l и e_v – внутренние энергии единицы объема конденсированной и газовой фазы, соответственно. Подставляя (7) в (8), найдем

$$\tilde{\sigma}_E(g) = \sigma_E(1 - 2\delta_E/\rho_e), \quad (9)$$

где величина

$$\delta_E = \delta \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_E} T \frac{d \ln \delta}{dT}\right) \quad (10)$$

является аналогом длины Толмена для внутренней энергии, $\sigma_E = \tilde{\sigma}_E(\infty)$.

Радиус критического кластера R_s определяется уравнением Кельвина

$$R_s = \frac{2\tilde{\sigma}[R_s]}{n_l k T \ln S}, \quad S = \frac{p_v}{p_\infty(T)}, \quad (11)$$

где k – постоянная Больцмана, S – степень пересыщения пара, $p_\infty(T)$ – давление насыщения над плоской поверхностью. Подставляя (6) и (7) в

(11), найдем критический размер g_{cr} в первом порядке по $g_*^{-1/3}$:

$$\begin{aligned} g_{cr} &\equiv (R_e/r_l)^3 \equiv g_*(1 - 3\delta g_*^{-1/3}), \\ g_*^{1/3} &= \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma r_l^2}{k T \ln S}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь g_* – критический размер, вычисленный без учета размерной зависимости поверхностного натяжения; он вводится в классической теории нуклеации [3–5] и предполагается большим: $g_* \gg 1$.

КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР КЛАСТЕРА В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ВИРТУАЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ

В модели [20–22] кластер представляется в виде ядра, состоящего из $g_e - g_0$ молекул, окруженного слоем g_0 поверхностных молекул. Модель основана на приближении виртуальных цепей [22], в рамках которого малые кластеры представляются в виде фракталоподобной системы связанных цепей атомов. Аналогичные структуры, формирующиеся в аэрозолях, изучались в [23].

В предположении о том, что газовая фаза представляет собой идеальную смесь кластеров различных размеров g_e , найдена их равновесная концентрация

$$n(g_e) = n(1) \exp[-\Delta\Phi(g_e)], \quad (13)$$

$$\Delta\Phi(g_e) = \frac{4\pi\tilde{\sigma}(g_e)r_l^2 g_e^{2/3}}{kT} - (g_e - 1) \ln S,$$

где $n(1)$ – концентрация мономеров, функция

$$\tilde{\sigma}(g_e) = \frac{\sigma}{3\omega g_e^{2/3}} [g_0(g_e) - 1] \quad (14)$$

вводится для удобства и называется эффективным поверхностным натяжением. Входящее в (14) число поверхностных молекул g_0 является решением уравнения

$$g_0 = 3\omega(g_e - g_0)^{2/3} + 3\omega\lambda(g_e - g_0)^{1/3} + \omega\lambda^2, \quad (15)$$

где параметры ω и λ определены соотношениями

$$\omega = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma r_l^2}{k T \ln(K_2/n_{1\infty})}, \quad \lambda = (z/\omega - 3/4)^{1/2} - 3/2, \quad (16)$$

$K_2(T) \equiv n^2(1)/n(2)$ – константа равновесия димера, $n_{1\infty}$ – концентрация мономеров в насыщенном паре над плоской поверхностью, z – число ближайших соседей в жидкой фазе. Величина ω представляет собой отношение плотностей в поверхностном слое и ядре кластера; λr_l – толщина поверхностного слоя. Если потенциал межмолекулярный

Таблица 1. Значения параметра ω и длины Толмена δ для различных веществ в тройной точке (кроме Л-Д); для аргоноподобной системы Л-Д значение $T = 0.75 \epsilon/k$

Вещество	ω	$-\delta$
H ₂ O	0.546	0.232
Hg	0.783	-0.218
Cs	0.782	0.008
Ar	0.663	0.529
Л-Д	0.773	0.420

кулярного взаимодействия $u(r)$ является парным и аддитивным,

$$K_2(T) = 2\pi \int_0^{r_b} r^2 \exp\left[-\frac{u(r)}{kT}\right] dr. \quad (17)$$

Здесь r_b – критерий связанного состояния (см. ниже), в данном случае, максимальное расстояние, на котором две молекулы еще считаются димером.

Критический размер кластера задается условием равенства потоков молекул, конденсирующихся на поверхности кластера и испаряющихся с нее, $[d\Delta\Phi(g_e)/dg_e]_{g_e=g_{cr}} = 0$ [20, 21]. Вычисляя производную с учетом (13), (15) и решая получившееся уравнение относительно g_{cr} , найдем

$$g_{cr} = g_c + 3\omega g_c^{2/3} + 3\omega\lambda g_c^{1/3} + \omega\lambda^2, \quad (18)$$

$$g_c = \lambda^3 \left[(1 + 2\lambda/(g_*^{1/3} - 2\omega))^{1/2} - 1 \right]^{-3}.$$

Нас интересует асимптотика при больших размерах кластера. Разложив (18) в ряд по степеням $g_*^{-1/3}$, получим

$$g_{cr} \cong g_* \left\{ 1 - 3\delta' g_*^{-1/3} + \left[4(\delta')^3 - \frac{5}{4}\delta'\lambda^2 \right] g_*^{-1} - \frac{3}{16}\lambda^4 g_*^{-4/3} \right\}, \quad (19)$$

$$\delta' = \omega - \lambda/2.$$

Сравнивая (19) с (12), находим, что длина Толмена

$$\delta = \delta' = \omega - \lambda/2 \quad (20)$$

совпадает с коэффициентом при первом члене в разложении эффективного поверхностного натяжения (14) по степеням ρ_e^{-1} в [20, 21].

Формула (20) дает решение поставленной задачи. С ее помощью длина Толмена выражается через макроскопические и микроскопические величины, известные для многих веществ. Некоторые значения δ представлены в табл. 1. Данные для воды и ртути заимствованы из [21]; для цезия – из [20, 24], для аргона – из [25]; значение ω для аргона вычислялось с использованием σ из [26]. Для сравнения в таблице приведены данные для арго-

ноподобной системы Леннард–Джонса (Л-Д), взаимодействие частиц которой описывается потенциалом Л-Д 12–6 (см. ниже). Видно, что $|\delta| < 1$; возможны как отрицательные, так и положительные значения δ . В соответствии с используемым в данной работе асимптотическим определением поверхностного натяжения искривленной поверхности отрицательное значение длины Толмена означает, что при уменьшении размера кластера его поверхностное натяжение увеличивается, а при положительном – уменьшается.

Заметим, что в разложении (19) отсутствует член второго порядка по $g_*^{-1/3}$, а коэффициент при члене третьего порядка не слишком велик. Это означает, что первое приближение $g_{cr} \cong g_*(1 - 3\delta' g_*^{-1/3})$ дает достаточно высокую (порядка нескольких процентов) точность даже для сравнительно малых кластеров ($g_{cr} \geq 100$). Таким образом, знания длины Толмена достаточно для оценки размера зародыша в теории нуклеации; более высокую точность дает первое приближение в теории кавитации. Однако разложение потенциального барьера, преодолеваемого критическим кластером, по степеням $g_*^{-1/3}$ содержит член второго порядка

$$\Delta\Phi(g_*) \cong \Phi_* \left[1 - 6\delta g_*^{-1/3} + \left(\frac{5}{4}\lambda^2 - 12\delta^2 - \frac{2}{2\delta + \lambda} \right) g_*^{-2/3} + \left(\frac{5}{2}\delta\lambda^2 - 8\delta^3 + 2 \right) g_*^{-1} \right]. \quad (21)$$

Здесь $\Phi_* = g_* \ln \sqrt{S}$ – высота барьера в классической теории нуклеации, которая в типичных условиях нуклеации порядка 40–60. Поскольку скорость нуклеации пропорциональна $\exp[-\Delta\Phi(g_*)]$, первое приближение по $g_*^{-1/3}$ заведомо неприемлемо для расчета ее скорости (а также скорости кавитации) даже при $g_* = 1000$.

Из разложений (19) и (21) видно, что термодинамические функции искривленной поверхности невозможно представить в виде разложения по параметру δ/ρ_e (или δ/ρ_s , $\rho_s = R_s/r_l = \rho_e - \delta$), поскольку начиная с члена второго порядка коэффициенты разложения зависят также от λ . Это следует также из разложения эффективного поверхностного натяжения (14) по $1/\rho_s$:

$$\frac{\tilde{\sigma}(\rho_s)}{\sigma} \cong 1 - \frac{2\delta}{\rho_s} + \frac{6\delta - 3\omega^2 + 2\delta^2}{\rho_s^2}. \quad (22)$$

В отличие от теории Толмена [6], в которой $\tilde{\sigma}(\rho_s)/\sigma = \rho_s/(\rho_s + 2\delta) \cong 1 - 2\delta/\rho_s + 4\delta^2/\rho_s^2$, член второго порядка в (22) зависит как от δ , так и от ω .

Разложение (14) по обратным степеням ρ_e

$$\frac{\tilde{\sigma}(\rho_e)}{\sigma} \cong 1 - \frac{2\delta}{\rho_e} + \frac{3\omega(2\delta - \omega)}{\rho_e^2} \quad (23)$$

позволяет оценить границу применимости приближения (1) для описания всех термодинамических характеристик кластера (она является более узкой, чем для критического размера). Предполагая, что требуемая точность достигается, если третий член в правой части (23) в 10 раз меньше второго, получим $\rho_e \geq 15\omega|2 - \omega/\delta|$, что для аргоноподобной системы (Л-Д, табл. 1) дает $g_e \geq 10^5$.

Далее рассмотрим внутреннюю энергию кластера. В [22] показано, что его средняя потенциальная энергия $U(g_e)$, которая для ансамбля с постоянной температурой отличается от внутренней энергии лишь на несущественную константу, записывается в полной аналогии со свободной энергией Гиббса

$$U(g_e) = 4\pi\tilde{\sigma}_E(g_e)r_l^2g_e^{2/3}(g_e - 1)\bar{u}, \quad (24)$$

$$\tilde{\sigma}_E(g_e) = \frac{\sigma_E}{3\omega_Eg_e^{2/3}}[g_{0_E}(g_e) - 1],$$

где \bar{u} – средняя потенциальная энергия молекулы в сплошной жидкости, число поверхностных молекул g_{0_E} и параметр ω_E определяются соотношениями

$$g_{0_E} = 3\omega_E(g_e - g_{0_E})^{2/3} + 3\omega_E\lambda_E(g_e - g_{0_E})^{1/3} + \omega_E\lambda_E^2, \quad (25)$$

$$\omega_E = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma_E r_l^2}{U(2) - \bar{u}},$$

где $\lambda_E = (z/\omega_E - 3/4)^{1/2} - 3/2$, и для систем с парно-аддитивным взаимодействием частиц средняя потенциальная энергия димера равна

$$U(2) = \frac{\int_0^{r_b} u(r)r^2 \exp\left[-\frac{u(r)}{T}\right] dr}{\int_0^{r_b} r^2 \exp\left[-\frac{u(r)}{T}\right] dr} \quad (26)$$

Величины g_{0_E} и g_0 , ω_E и ω , λ и λ_E имеют один и тот же физический смысл. Однако в связи с тем, что определяющее их разделение принадлежащих кластеру молекул на внутренние и поверхностные [20, 21] условно и задается рассматриваемой термодинамической функцией, они не совпадают, хотя имеют как правило, близкие значения.

Предполагая, что для короткодействующего потенциала $|e_v| \ll |e_l|$ и, следовательно,

$$E(g_e) \cong U(g_e) + (3/2)kTg_e, \quad (27)$$

с помощью (9), (24), (25) при $g \rightarrow \infty$ получим

$$\delta_E = \omega_E - \frac{\lambda_E}{2} = \delta \left[1 - \frac{\sigma}{\sigma_E} T \frac{d \ln(\omega - \lambda/2)}{dT} \right]. \quad (28)$$

Величина $U(g_e)$ надежно определяется в процессе численного моделирования, что дает возможность найти δ_E .

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для определения потенциальной энергии кластеров в широком диапазоне их размеров использовалось численное моделирование методом молекулярной динамики в (P, T) -ансамбле. Методика численного эксперимента совпадает с использованной в [22, 27] и состоит в следующем. Моделируемая аргоноподобная система представляет собой кластер, помещенный в пар с фиксированными средними значениями концентрации и кинетической энергии. Система является открытой: на границе ячейки происходит удаление частиц, достигающих ее изнутри, и генерация частиц пара, направленных внутрь ячейки. В отсутствие кластера в ячейке устанавливается максвелловское распределение частиц пара по скоростям, соответствующее заданным значениям давления и температуры. В центре ячейки инициализируется кластер; исследуемые величины регистрируются в процессе его эволюции.

Для того чтобы можно было сравнить результаты данного исследования с наиболее поздними результатами определения длины Толмена методом молекулярной динамики, использовался тот же потенциал межчастичного взаимодействия, что и в работе [14]:

$$u(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (29)$$

$$v(r) = 4\epsilon \left(\frac{a^{12}}{r^{12}} - \frac{a^6}{r^6} \right),$$

где радиус обрезания $r_c = 2.5a$, ϵ и a – глубина и характерный размер потенциала. Потенциал (29) наиболее часто задается при исследовании аргоноподобной системы, что позволяет заимствовать известные в литературе данные о поверхностном натяжении этой системы. Температура принималась равной $0.75\epsilon/k$, что также соответствует работе [14], радиус ячейки $R = 16a$, концентрация пара n_v варьировалась в пределах $(0.008 - 0.016)a^{-3}$.

При данных параметрах критический размер кластера $\geq 10^3$. При моделировании начальный размер кластера составлял 1000; в процессе эволюции кластер полностью испарялся. Оценка влияния концентрации пара на потенциальную энергию показала, что слабое влияние проявляется лишь при размерах кластеров меньше 20 ча-

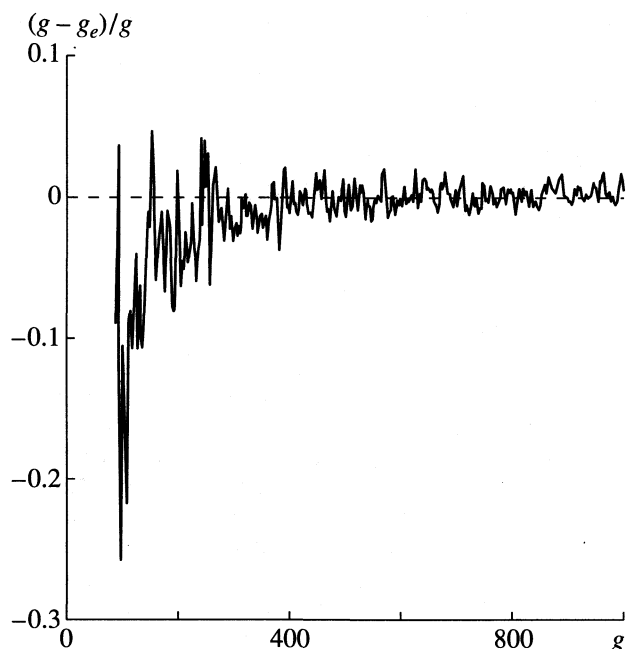


Рис. 1. Относительная погрешность аппроксимации эквимолярного размера стилинджеровым как функция размера кластера; $r_b = 1.65a$.

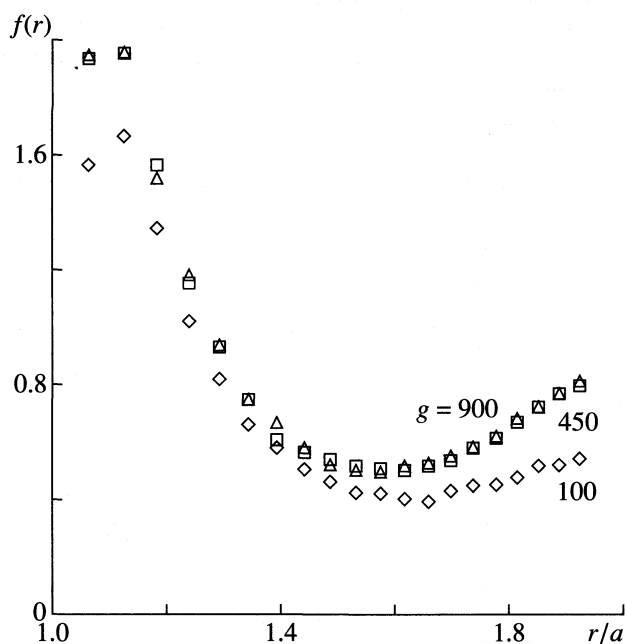


Рис. 2. Радиальная функция распределения в центре масс кластера для различных его размеров g .

стиц. По-видимому, это связано с сильной неравновесностью таких кластеров. Кроме того, при очень больших концентрациях пара проявляется влияние его неидеальности, а при очень малых плохо работает методика термической стабилизации кластера (эти эффекты подробно обсуждаются в [22, 27]). В процессе численного моделиро-

вания каждая реализация многократно повторялась; исследуемые величины регистрировались с интервалом во времени $\tau_0/2$, где $\tau_0 = a(M/24\epsilon)^{1/2}$ — характерное время молекулярной динамики, M — масса частицы.

Для определения поверхностного натяжения или поверхностной энергии необходимо знать положение эквимолярной поверхности (эквимолярный размер кластера). Однако свойства малых кластеров не описываются характеристиками сплошной фазы, в частности, плотностью. Кроме того, для рассматриваемого (P, T) -ансамбля из определения (3) следует, что при изменении числа частиц пара в ячейке, приводящем к изменению $G(\bar{R})$, изменяется и g_e . Таким образом, понятия “мгновенного” эквимолярного радиуса R_e и размера g_e лишены смысла, и в (3) необходимо предполагать усреднение по ансамблю реализаций. Однако с помощью усредненной величины g_e невозможно описывать динамику процессов, происходящих в системе.

Возникает вопрос о том, возможно ли такое определение размера кластера, которое было бы применимо для малых кластеров и переходило бы в пределе больших размеров в g_e . В [28] предложено определение, пригодное, в частности, для кластеров, которые нельзя аппроксимировать жидкой каплей: частица считается принадлежащей кластеру, если существует, по крайней мере, еще одна частица, которая находится на расстоянии не больше r_b от данной и принадлежит тому же кластеру. Этот критерий дополнялся условием обрезания потенциала межчастичного взаимодействия на расстоянии r_b . Таким образом, всякой мгновенной конфигурации частиц ставится в соответствие число принадлежащих кластеру частиц g , которое, очевидно, не зависит от числа частиц в паре. В [29] было показано, что если $r_b \sim 2a$, g меняется незначительно при малом изменении r_b . Определение (28) использовалось в работах различных авторов, в частности, в [22, 27].

В определении [28] параметр r_b задается радиусом обрезания потенциала, что ограничивает применение критерия для потенциала, нигде не обращающегося в нуль. В данной работе будем использовать другое определение r_b : его величина выбирается такой, чтобы при $g \rightarrow \infty$ выполнялось равенство

$$g_e = g(r_b). \quad (30)$$

Для исследования зависимости $g(r_b)$ проводилось численное моделирование по описанной выше методике, в ходе которого при фиксированном r_b одновременно определялась величина g и “мгновенный” эквимолярный размер (3); для каждого значения g путем усреднения по ансамблю реализаций находилось соответствующее g_e . В различных сериях численных экспериментов значение r_b варьировалось. Результаты моделирования для

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

потенциала (29) представлены на рис. 1–3. Из рис. 3 видно, что при достаточно большом $g \geq 200$ зависимости g/g_e от r_b принимают значение 1 в точке $r_b \cong 1.7a$. Здесь же они имеют точки перегиба, а касательные практически параллельны оси абсцисс. Вследствие этого для значений r_b , лежащих в интервале $(1.5–1.9)a$, равенство (30) выполняется с точностью порядка 1%, а эквимольный размер практически не отличается от размера по Стиллинджеру [28]. Для меньших кластеров зависимость от r_b становится заметной, однако и в этом случае в указанном интервале $g/g_e \sim 1$.

В этой же серии экспериментов определялась радиальная функция распределения $f(r) = (4\pi n_l r^2)^{-1} \times (dN/dr)$ частиц в центре большого кластера, где N – число частиц на расстоянии, не превосходящем r от центра масс кластера (рис. 2). Видно, что первый минимум $f(r)$ находится при $r_{\min} = 1.6a$, что приближенно соответствует середине расстояния между первым (при $r \cong 2^{1/6}a$) и вторым (при $r \cong 2^{7/6}a$) максимумами $f(r)$. Радиальная функция распределения в центре кластера близка к имеющей место в сплошной жидкости уже при $g > 100$. Заметим, что r_{\min} близко к полученному выше значению r_b . Этот результат можно объяснить тем, что среднее расстояние между частицей и ее ближайшими соседями в кластере почти одинаково вблизи поверхности и вдали от нее. Для плоской поверхности раздела фаз это было отмечено в [30].

В данной работе в качестве критерия принято значение $r_b = 1.65a$, при котором в численном моделировании находилась зависимость $g_e(g)$ (рис. 1). Видно, что различие между g_e и g уменьшается с ростом g (в интервале $300 \leq g \leq 1000$ среднее значение относительной погрешности весьма мало: $\langle (g - g_e)/g \rangle = -1.7 \times 10^{-5}$). При малых g различие между g_e и g становится заметным. По-видимому, это связано как с тем, что понятие эквимольного размера теряет смысл, так и с тем, что малые кластеры, в отличие от больших, находятся в состоянии более далеком от равновесия.

Таким образом, существует такой диапазон значений параметра r_b , при котором эквимольный размер кластера, содержащего не менее нескольких сотен атомов, совпадает со стиллинджевым. Тогда определение g удовлетворяет сформулированному выше асимптотическому условию (30) и может быть использовано при определении средней потенциальной энергии кластеров. В соответствии с (27), энергия единицы поверхности [22]

$$\tilde{\sigma}_E(g) = \frac{1}{(36\pi)^{1/3}} \left(\frac{n_l}{g}\right)^{2/3} [U(g) - (g-1)\bar{u}]. \quad (31)$$

Значения $U(g)$ определялись в процессе численного моделирования путем многократного повторения процесса испарения кластера и усреднения по ансамблю реализаций для каждого значения g .

Процедура повторялась до тех пор, пока при удвоении числа реализаций величины, определяемые в процессе обработки данных (см. ниже), изменялись менее чем на 1% (оказалось, что предположение $|e_v| \ll |e_l|$ не вносит заметной дополнительной погрешности). При указанных выше значениях параметров и $n_v = 0.009$ потребовалось 40 реализаций, в которых суммарное моделируемое время эволюции кластеров порядка $10^5 \tau_0$. Одновременно были найдены значения $\bar{u} = 4.737\epsilon$ и $n_l = 0.76$. С их помощью рассчитывалась энергия единицы поверхности (точки на рис. 4). Далее она оценивалась с помощью соотношений (24)–(26), и проводилась численная процедура подбора таких значений σ_E и z , при которых сумма квадратов разностей между рассчитанными и полученными в численном эксперименте значениями $\tilde{\sigma}_E(g)$ минимальна. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Выше отмечалось, что попытки определения δ в экспериментах наталкиваются на существенные трудности. Это же в полной мере относится и к обсуждаемому численному эксперименту. Действительно, как видно из табл. 2, $\delta_E < 0$, т.е. $\tilde{\sigma}_E(g)$ имеет максимум (при $g \sim 10^3–10^4$). В точке макси-

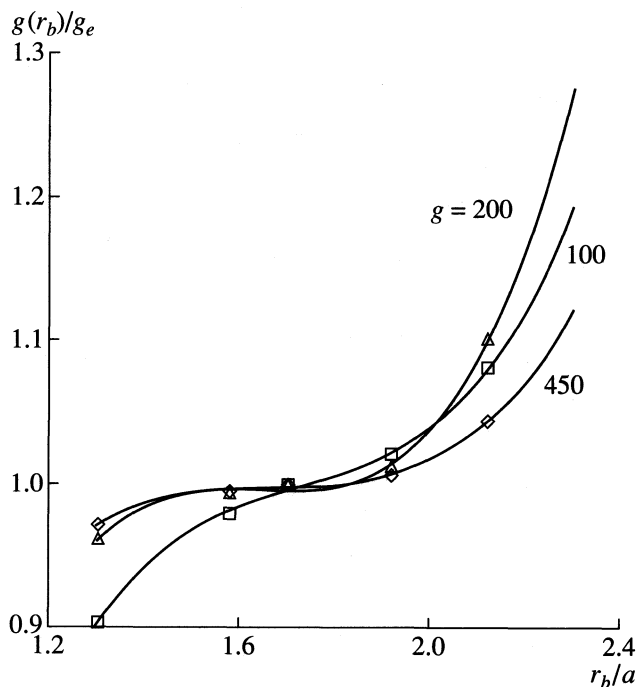


Рис. 3. Соотношение между размером кластера по Стиллинджеру и эквимольным размером как функция параметра r_b для различных g . Точки – численный эксперимент, кривые – их аппроксимация кубическими параболами.

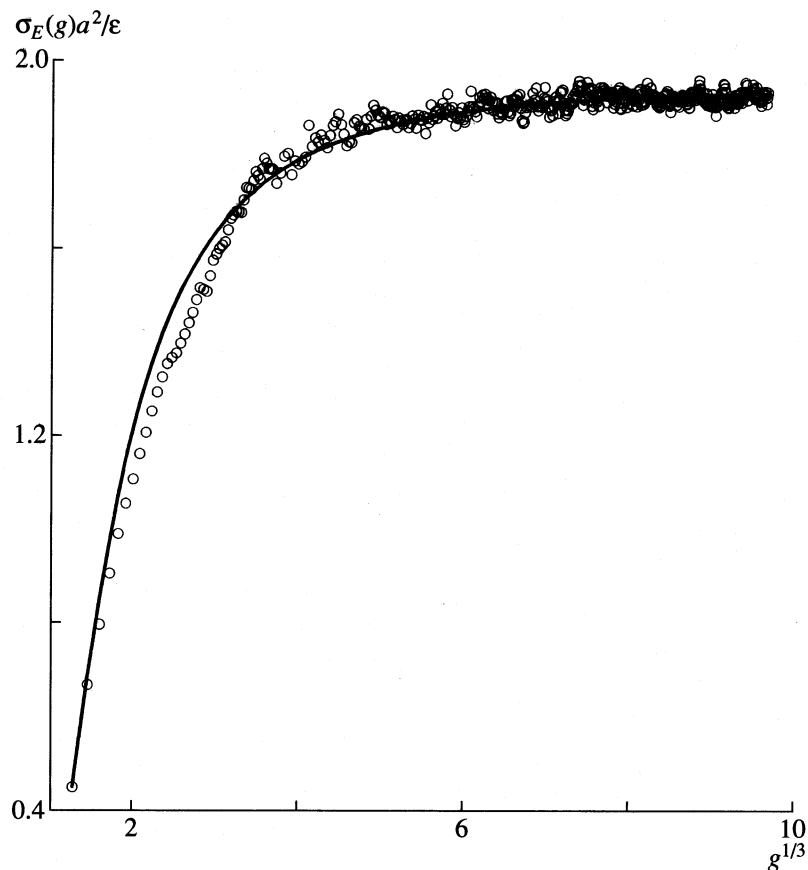


Рис. 4. Размерная зависимость энергии единицы поверхности кластера. Точки – численный эксперимент, представленный в виде (31), кривая – расчет по формулам (24)–(26) со значениями параметров из первой строки табл. 2.

му $\tilde{\sigma}_E(g_e)$ превышает σ_E всего на несколько процентов, что не позволяет получить высокую точность при определении δ_E , если ограничиться областью очень больших g . При небольших g эффект кривизны поверхности значителен, однако в интервале $6 \leq g \leq 30$ имеется систематическое расхождение между расчетными и численными данными, что также негативно влияет на точность определения δ_E . Это расхождение связано с модельным предположением о том, что при $g \leq z$

Таблица 2. Параметры, обеспечивающие наилучшее описание эффективной поверхностной энергии кластера

g	$U(2)/\epsilon$	z	ω_E	$\sigma_E a^2/\epsilon$	$-\delta_E$
2...900	0.586	11.90	0.904	1.936	0.107
100...300	0.586	12.86	0.875	1.873	0.242
300...700	0.586	12.16	0.897	1.921	0.141
500...900	0.586	12.59	0.887	1.898	0.197
200...900	0.402	11.26	0.854	1.910	0.159
200...900	0.587	12.49	0.889	1.903	0.184
200...900	0.670	13.12	0.906	1.900	0.197

кластеры имеют минимальное число связей $g - 1$, а при $g > z$ это число скачком увеличивается, что приводит к формуле (24). На самом деле состояние малых кластеров является суперпозицией состояний с различным числом связей, причем доля состояний с большим числом связей плавно увеличивается с ростом g [22]. При этом $U(z) < (z - 1)U(2)$, и $U(2)$ можно не рассчитывать по формуле (26), а рассматривать как третий параметр модели.

Если бы описанные выше эффекты оказывали принципиальное влияние на δ_E , очевидно, величины параметров, определяемых на различных интервалах изменения g и при различных $U(2)$, были бы различными. Однако, как видно из табл. 2, это не так. На различных интервалах g и при изменении $U(2)$ более чем в полтора раза δ_E имеет один и тот же знак и изменяется менее чем в 2 раза. Заметим, что кривые, построенные для значений параметров, взятых из различных строк табл. 2, практически совпадают. Следовательно, формула (24) достаточно точно описывает размерную зависимость энергии кластеров. На основании данных табл. 2 можно заключить, что $\sigma_E \cong 1.913a^2/\epsilon$, $z \cong 12.34$, $\delta_E = -0.17 \pm 0.07$. Заметим, что среднее число частиц внутри сферы с радиусом r_{\min} рав-

ным расстоянию до первого минимума радиальной функции распределения (число ближайших соседей), составляет по данным моделирования 12.4, что весьма близко к полученному значению z .

Сравним численные результаты с оценками по термодинамической модели малых кластеров [20–22]. Данные о σ , $n_{1\infty}$ и их температурных зависимостях заимствуем из [14] (они весьма мало отличаются от имеющихся в других современных работах). С помощью (16), (17) находим $\omega = 0.773$. Для $\sigma_E = 1.913a^2/\epsilon$ из (16), (20), (28) получим $\delta = -0.390$, $\delta_E = -0.106$, $(\epsilon/k)d\delta/dT = -1.51$ при $z = 11.90$ и $\delta = -0.447$, $\delta_E = -0.159$, $(\epsilon/k)d\delta/dT = -1.53$ при $z = 12.59$. Обращает на себя внимание удовлетворительное согласие величин δ_E , полученных численно и с помощью аналитической оценки для минимального и максимального значений z при $U(2) = 0.586\epsilon$ (табл. 2). Это позволяет заключить, что для рассматриваемой аргоноподобной системы $\delta = -0.42 \pm 0.1$, хотя, возможно, систематическая ошибка и превышает 0.1.

Хорошо известно, что такие свойства аргоноподобных систем как поверхностное натяжение и давление насыщения весьма чувствительны к величине параметра обрезания r_c потенциала межчастичного взаимодействия (см., например, [31]). Термодинамические свойства системы с использованным в данной работе значением $r_c = 2.5a$ далеки от свойств реального аргона. Исследование зависимости $\delta(r_c)$ представляет интерес, однако близость δ для леннард-джонсовой системы и аргона (табл. 1) указывает на то, что эта зависимость, по-видимому, не является сильной.

Сравним полученные результаты с имеющимися в литературе. В работах [14, 15] использовался метод молекулярной динамики. В [14] дана довольно грубая оценка $\delta = -0.42 \pm 1.3$ при $T = 0.9\epsilon/k$, не определяющая знак δ (здесь и далее литературные данные пересчитаны к безразмерному виду в соответствии с определением (6)). В этой работе число частиц в кластере изменялось от 2299 до 12138, что много меньше приведенной выше оценки (10^5) применимости первого приближения (1), которое использовалось для анализа результатов в [14]. Это объясняет большую неопределенность. В [15] изучался плоский слой жидкости. Полученная там величина δ отличается как по величине, так и по знаку от приведенной в данной работе: $\delta = 0.24 \pm 0.06$ при $T = 0.75\epsilon/k$ ($\delta = 0.28 \pm 0.07$ при $T = 0.9\epsilon/k$). Заметим, что найденная в [15] температурная зависимость σ приводит к значению $\sigma_E = 1.91$, которое практически совпадает с полученным в данной работе. В [15] не приводится оценка для минимальной толщины слоя жидкости, необходимая для получения достоверного результата. Недостаточная толщина могла явиться причиной значительной систематической ошибки.

В работе [13] на основе приближения среднего поля развита теория, позволяющая вычислить длину Толмена. Результат для потенциала, несколько отличающегося от (29), составляет $\delta = -0.294$, что близко к полученному в данной работе.

В [8–10] искривленная поверхность аргоноподобной системы исследовалась методом функционала плотности также для потенциала, несколько отличающегося от (29). Найденная величина $\delta \cong -0.38$ совпадает по знаку и близка к полученной в данной работе.

Отметим некоторые результаты для других веществ. В [11] на основе теории Ван-дер-Ваальса–Кана–Хилларда для нонана получена небольшая отрицательная величина δ . В [12] на основе теории Ван-дер-Ваальса развита теория поверхностного слоя, и для воды найдено $\delta = -0.62$, что согласуется по знаку, но превосходит по абсолютной величине наш результат. Заметим, что данные по скоростям нуклеации в пересыщенном водяном паре удовлетворительно описываются классической теорией без поправки на размер кластера (см. литературу в [21]), что указывает на малую абсолютную величину δ . Отметим также, что в [12] получено строгое неравенство $\delta < 0$, что противоречит нашим данным для ртути (табл. 1), а также экспериментальным данным об аномально высокой скорости нуклеации в парах ртути [32]. Последние можно качественно объяснить тем, что $\tilde{\sigma}(R) < \sigma$, т.е. $\delta > 0$. Если теория [12] справедлива лишь для некоторого ограниченного класса веществ, критерий ее применимости неясен. Малочисленность имеющихся в литературе данных не позволяет судить о том, является ли ртуть исключением, или неотрицательные значения δ типичны для жидких металлов.

Энергетические характеристики капель щелочных металлов исследовались в [7] методом функционала плотности. Для цезия в тройной точке получено $\delta = 0.086$. Эта величина, как и приведенная в табл. 1, неотличима от нуля в пределах точности расчетов. Эксперимент [33] также указывает на то, что $\delta \cong 0$.

Метод расчета длины Толмена, приведенный в данной работе, является достаточно универсальным и может быть полезен при расчете скорости кавитации в перегретой жидкости. Как известно, в типичных условиях радиус критического пузырька равен радиусу капельки, содержащей 10^3 – 10^4 молекул. Поэтому, в отличие от критической капельки при переходе пар–жидкость, для пузырька можно ограничиться первым членом в разложении σ по $1/R$. Однако с учетом отрицательной кривизны поверхности пузырька формула (1) будет иметь вид $\tilde{\sigma}(R) \cong \sigma(1 + 2\delta/R)$. При этом использование точного соотношения Толмена $\tilde{\sigma}(R) = \sigma R/(R - 2\delta)$ или аналогичного, содержаще-

го высшие члены в разложении по δ/R , может привести к заметному снижению точности расчетов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-96529 и № 99-02-16094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
2. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
3. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
4. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр. М.; Л: Изд-во АН СССР, 1959.
5. *Abraham F.F.* Homogeneous Nucleation Theory: Suppl. 1 to Adv. Theor. Chem. N.Y.: Acad. Press, 1974.
6. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. PP. 118, 333.
7. *Yakubov I.T., Khrapak A.G., Pogosov V.V., Triger S.A.* // Solid State Comm. 1986. V. 60. P. 377.
8. *Koga K., Zeng X.C., Shchekin A.K.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 4063.
9. *Bykov T.V., Zeng X.C.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 3705.
10. *Bykov T.V., Zeng X.C.* // Ibid. P. 10602.
11. *Gránásy L.* // Ibid. 1998. V. 109. P. 9660.
12. *Мальшиенко С.П.* // ТВТ. 1994. Т. 32. С. 718.
13. *van Giessen A.E., Blokhuis E.M., Bukman D.J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 1148.
14. *Nijmeijer M.J.P., Bruin C., van Woerkom A.B. et al.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 565.
15. *Haye M.J., Bruin C.* // Ibid. 1994. V. 100. P. 556.
16. *Скрипов В.П., Сеницын Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 309.
17. *Ермаков Г.В.* // ТВТ. 1978. Т. 16. С. 294.
18. *Fisher L.R., Israelachvili J.N.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 76. P. 325.
19. *Байдаков В.Г., Скрипов В.П.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 1234.
20. *Жуховицкий Д.И.* // Там же. 1993. Т. 67. С. 1962.
21. *Zhukhovitskii D.I.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 5076.
22. *Zhukhovitskii D.I.* // Ibid. 1999. V. 110. P. 7770.
23. *Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Козловская Э.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 2079.
24. *Жуховицкий Д.И.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 475.
25. *Варгафтик Н.В.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
26. *Jasper J.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. P. 841.
27. *Zhukhovitskii D.I.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 9401.
28. *Stillinger F.H. jun.* // Ibid. 1963. V. 38. P. 1486.
29. *Rao M., Berne B.J., Kalos M.H.* // Ibid. 1978. V. 68. P. 1325.
30. *Anisimov S.I., Dunikov D.O., Zhakhovskii V.V., Malyshenko S.P.* // Ibid. 1999. V. 110. P. 8722.
31. *Mecke M., Winkelmann J., Fischer J.* // Ibid. 1997. V. 107. P. 9264.
32. *Martens J., Uchtmann H., Hensel F.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2489.
33. *Rudek M.M., Katz J.L., Uchtmann H.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 11505.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.1

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ
СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ
БИНАРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2001 г. Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

На основе анализа значений S_{298}° для ~380 соединений P_xQ_y для каждого класса веществ с одинаковым Q выявлены линейные зависимости $\lg S_{at}^{\circ} \approx A + B \lg N_P$, где $S_{at}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(P_xQ_y)/(x+y)$, $A \approx r_Q$ (r_Q – ковалентный радиус элемента Q , Å), $B \approx D_Q/r_Q$ и N_P – номер элемента P в Периодической системе, для соединений Q одинаковой подгруппы $D_Q = \text{const}$; Q – элементы VIA–IIIA, IIB и IB подгрупп; P – элементы 2–6 периодов (за исключением В, С, N, O, F, Cl, Br и I). Показано, что расчетные и известные величины $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$ согласуются для ~80% изученных соединений в пределах $\pm 15\%$.

Применение для ревизии, коррекции и оценки стандартных энтропий неорганических соединений расчетных методов, приведенных, например, в [1–11], является одним из необходимых условий формирования современных банков данных (БД) [9]. Для выявления закономерностей изменения свойств соединений, в частности, их стандартной энтропии, в зависимости от различных факторов целесообразно использовать массивы известных данных, приведенных в справочных изданиях. Выявленные закономерности позволяют сконструировать конкретные методы расчета для последующего критического анализа источников исходной информации. Этот подход успешно использован при выявлении закономерностей изменения стандартных энтальпий образования родственных бинарных и квазибинарных соединений [12–15].

В настоящей работе приведены результаты поиска закономерностей изменения стандартных энтропий соединений P_xQ_y , образованных из элементов Q (VIA–IIIA, IIB, IB подгрупп) и элементов P (2–6 периодов Периодической системы, исключая В, С, N, O, F, Cl, Br и I).

Выбор массива соединений определялся необходимостью уточнения их величин S_{298}° для последующего применения при термодинамических расчетах. Отметим, что многие из исследованных веществ обладают уникальными физическими характеристиками и являются базовыми материалами высоких технологий [16].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве основного источника использовали величины S_{298}° веществ из БД MELT-2 [17]. Ряд

значений S_{298}° различных соединений заимствован из работ [16, 18–47]. Для соединений P_aQ_b величина S_{298}° представлена в виде

$$S_{at}^{\circ} \text{ Дж/(К г-ат)} = S_{298}^{\circ}/(a+b). \quad (1)$$

Если элементы P и Q образуют несколько соединений типа P_xQ_y , то для каждого из них находили $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)_i = S_{298}^{\circ}(P_xQ_y)_i/(x+y)_i$, и затем среднеарифметическое значение

$$\bar{S}_{at}^{\circ}(P_xQ_y) = \sum_{i=1}^n S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)_i/n, \quad (2)$$

где n – число соединений типа P_xQ_y .

Например, по данным [17] для CoP , CoP_3 и Co_2P значения S_{298}° равны соответственно 50, 98.3 и 77.4 Дж/(К моль); значения $S_{at}^{\circ} = 25, 24.575$ и 25.8 Дж/(К г-ат) и $\bar{S}_{at}^{\circ}(Co_xP_y) = (25 + 24.575 + 25.8)/3 = 25.125$ Дж/(К г-ат). Согласно сделанному анализу для взятых родственных веществ P_xQ_y , значения S_{at}° отдельных веществ отличаются от \bar{S}_{at}° в пределах $\leq 5\%$, т.е. можно принять, что $S_{at}^{\circ} \approx \bar{S}_{at}^{\circ}$. Далее в тексте употребляется символ “ S_{at}° ”.

В координатах $\lg S_{at}^{\circ} - \lg N_P$, где N_P – номер элемента P в Периодической системе, проанализированы зависимости

$$\lg S_{at}^{\circ}(P_xQ_y) = f(\lg N_P) \text{ при } Q = \text{const} \quad (3)$$

для бинарных фосфидов, арсенидов, стибидов, сульфидов, селенидов и теллуридов по данным [17], т.е. для соединений с участием элементов Q

Таблица 1. Исходные данные для некоторых Q (элементов VA и VIA подгрупп), коэффициенты A и B в уравнениях типа (4) для оценки величин $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$

№ п/п	Q	N	Распределение электронов в атоме Q: K · L · M · N · O · P	$r_Q, \text{Å}$	A	B
Подгруппа VA						
1	P	15	2 · 8 · 5	1.07	1.10357*	0.2107*
2	As	33	2 · 8 · 18 · 5	1.21	1.2820*	0.1775*
3	Sb	51	2 · 8 · 18 · 18 · 5	1.405	1.356*	0.1670*
4	Bi	83	2 · 8 · 18 · 32 · 18 · 5	1.50	1.5**	0.1520**
Подгруппа VIA						
1	S	16	2 · 8 · 6	1.04	1.1425*	0.2720*
2	Se	34	2 · 8 · 18 · 6	1.17	1.2475*	0.23125*
3	Te	52	2 · 8 · 18 · 18 · 6	1.37	1.3325*	0.20625*
4	Po	84	2 · 8 · 18 · 32 · 18 · 6	1.53	1.53**	0.181**

* Получены при анализе справочных данных [17].

** Оценены на основе закономерностей, выявленных в данной работе.

Таблица 2. Оценка достоверности значений S_{at}° для некоторых классов соединений из БД MELT-2 [17] по результатам сравнения с величинами S_{at}° , рассчитанными по уравнениям типа (4)

Класс соединений	Массив соединений	I	II	$\pm\delta, \%$	Класс соединений	Массив соединений	I	II	$\pm\delta, \%$
Фосфиды	27	4	23	5.1	Селениды	41	4	37	5.6
Арсениды	11	—	11	5.3	Теллуриды	41	3	38	5.5
Стибиды	18	4	14	4.8	Среднее	228	44	184	5.4
Сульфиды	90	29	61	6.3					

Обозначения: I – признаны недостаточно достоверными ($\delta \geq |15\%$), признаны достоверными ($\delta < |15\%$), δ – среднее различие расчетных и признанных достоверными значений.

(VA (P, As, Sb) и VIA (S, Se, Te) подгрупп). Общий массив составлял ~230 значений $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$. Некоторые свойства и характеристики элементов Q подгрупп приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты анализа зависимостей (3) представлены на рис. 1–6. Видно, что они могут быть аппроксимированы при $Q = \text{const}$ линейными уравнениями регрессии

$$\lg S_{at}^{\circ}(P_xQ_y) \approx A + B \lg N_P, \quad (4)$$

коэффициенты которых A и B рассчитаны и приведены в табл. 1. Из рис. 1–6 следует, что для ряда соединений наблюдаются отклонения значений $\bar{S}_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$ [17] от рассчитанных по (4). При условии, что при

$$\delta = (S_{at}^{\circ}[17] - S_{at}^{\circ}[\text{расч.}]) \times 100 / (S_{at}^{\circ}[17]) \geq |15\%, \quad (5)$$

выполнен анализ (см. табл. 2), результаты которого показали, что в “коридоре” отклонений $\pm 15\%$ находятся ~80% значений $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$, взятых из [17], и для них среднее различие по (5) составляет ~ $\pm 6\%$. Это подтверждает правомерность применения линейных аппроксимаций (4) для анализа справочной информации о величинах $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$ и одновременно показывает, что некоторые данные, приведенные в [17], не являются

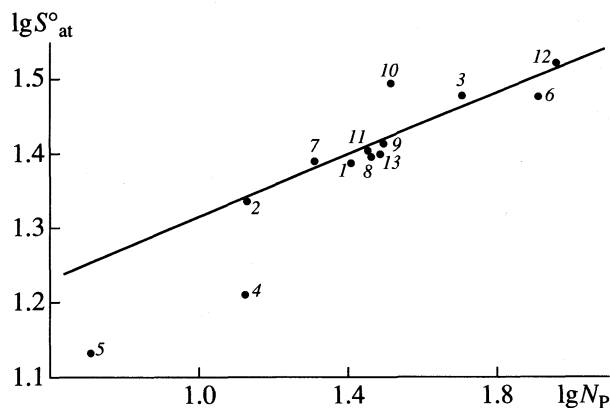


Рис. 1. Зависимость $\lg S_{at}^{\circ}$ от $\lg N_P$ для фосфидов различных элементов. Справочные данные [17] для Mn_xP_y (1), Al_xP_y (2), InP (3), SiP (4), BP (5), Au_2P_3 (6), Ca_2P_2 (7), Co_xP_y (8), GaP (9), GeP (10), Ni_xP_y (11), Th_xP_y (12) и Zn_xP_y (13).

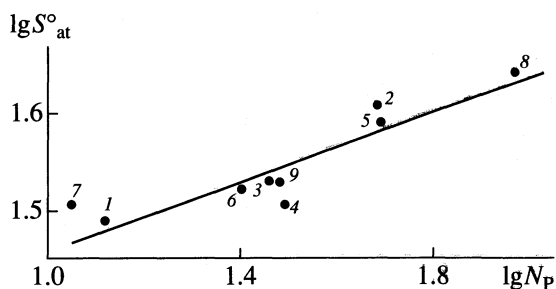


Рис. 2. Зависимость $\lg S_{at}^\circ$ от $\lg N_p$ для арсенидов различных элементов. Справочные данные [17] для $AlAs$ (1), Cd_xAs_y (2), Cu_3As (3), $GaAs$ (4), $InAs$ (5), $MnAs$ (6), Na_xAs_y (7), U_3As_4 (8) и Zn_3As_2 (9).

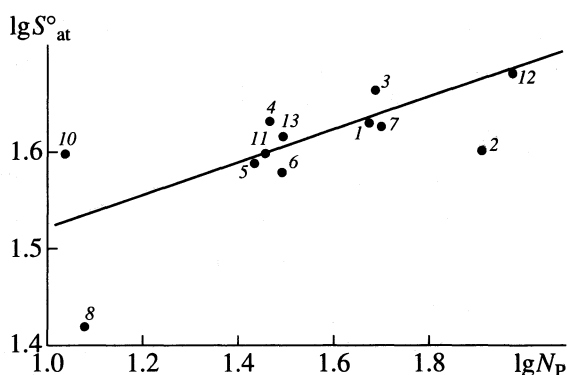


Рис. 3. Зависимость $\lg S_{at}^\circ$ от $\lg N_p$ для стибидов различных элементов. Справочные данные [17] для Ag_3Sb (1), $AuSb_2$ (2), $CdSb$ (3), Cu_2Sb (4), Co_xSb_y (5), $GaSb$ (6), $InSb$ (7), Mg_3Sb_2 (8), Mn_xSb_y (9), Na_xSb_y (10), $NiSb$ (11), U_xSb (12) и $ZnSb$ (13).

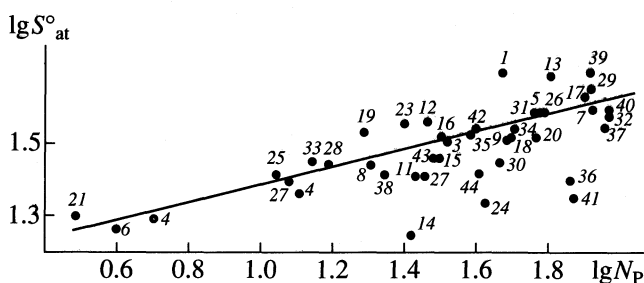


Рис. 4. Зависимость $\lg S_{at}^\circ$ от $\lg N_p$ для сульфидов различных элементов (справочные данные [17]): 1 – Ag_2S , 2 – Al_2S_3 , 3 – As_2S_3 , 4 – B_2S_3 , 5 – BaS , 6 – BeS , 7 – Bi_2S_3 , 8 – CaS , 9 – CdS , 10 – Ce_xS_y , 11 – Co_xS_y , 12 – Cu_xS_y , 13 – EuS , 14 – Fe_xS_y , 15 – Ga_xS_y , 16 – Ge_xS_y , 17 – HgS , 18 – In_xS_y , 19 – K_2S , 20 – La_xS_y , 21 – Li_2S , 22 – MgS , 23 – Mn_xS_y , 24 – Mo_xS_y , 25 – Na_xS_y , 26 – Nd_xS_y , 27 – Ni_xS_y , 28 – P_xS_y , 29 – PbS , 30 – Pb_xS_y , 31 – Pr_xS_y , 32 – Pu_xS_y , 33 – Si_xS_y , 34 – Sn_xS_y , 35 – SrS , 36 – TaS_2 , 37 – Th_xS_y , 38 – TiS_2 , 39 – Tl_2S , 40 – U_xS_y , 41 – WS_2 , 42 – YS , 43 – ZnS , 44 – ZrS_2 .

достаточно корректными. В табл. 3 приведены значения S_{298}° для 44 соединений из [17] и рассчитанные по уравнениям (1) и (4) для интервала $\pm 10\%$, которые представляются более достоверными.

Из рис. 1–6 и коэффициентов A и B уравнений (4) (см. табл. 1) следует, что для соединений P_xQ_y при постоянном участии элемента Q_i с ростом номера элемента P_j значения $S_{at}^\circ(P_xQ_y)$ также увеличиваются. Представим (4) в форме

$$S_{at}^\circ(P_xQ_y)_Q, \text{ Дж}/(\text{К г-ат}) \approx K_Q \times 10^{B_Q k}, \quad (6)$$

где $K_Q = 10^{A_Q}$ и B_Q – постоянные величины, $k = \lg N_p$ – переменная величина. Величину K_Q можно интерпретировать как постоянную энтропии соединения, определяемую только природой и свойствами элемента Q . Величина $10^{B_Q k}$ характеризует некую переменную, определяемую природой и свойствами элементов P и Q .

Увеличение $S_{at}^\circ(P_xQ_y)_Q$ с ростом k с точки зрения статистической физики объясняется увеличением общего числа частиц, образующих соединение (протонов, нейтронов и электронов), ростом числа квантово-механических уровней энергии и подсистем, что сопровождается ростом энтропии соединения, как системы образующих его частиц, согласно принципу Больцмана и аддитивным свойствам самой энтропии.

Для соединений P_xQ_y с одинаковыми P и разными Q (в пределах подгрупп VIA и VA) с ростом но-

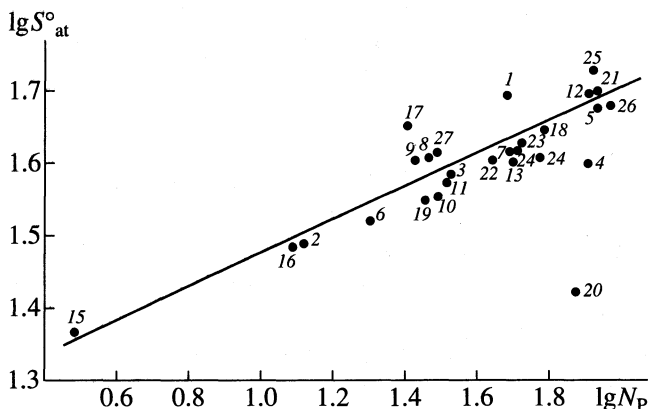


Рис. 5. Зависимость $\lg S_{at}^\circ$ от $\lg N_p$ для селенидов различных элементов (справочные данные [17]): 1 – Ag_2Se , 2 – Al_2Se_3 , 3 – As_2Se_3 , 4 – $AuSe$, 5 – Bi_2Se_3 , 6 – $CaSe$, 7 – $CdSe$, 8 – Cu_xSe_y , 9 – Fe_xSe_y , 10 – Ga_xSe_y , 11 – Ge_xSe_y , 12 – $HgSe$, 13 – In_xSe_y , 14 – La_xSe_y , 15 – Li_2Se , 16 – $MgSe$, 17 – $MnSe$, 18 – Nd_xSe_y , 19 – Ni_xSe_y , 20 – $OsSe_2$, 21 – $PbSe$, 22 – $RuSe$, 23 – Sb_2Se_3 , 24 – Sn_xSe_y , 25 – Tl_xSe_y , 26 – U_xSe_y , 27 – $ZnSe$.

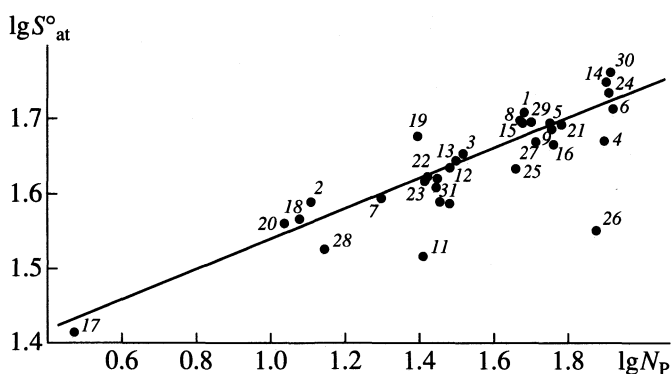


Рис. 6. Зависимость $\lg S_{\text{at}}^{\circ}$ от $\lg N_p$ для теллуридов различных элементов (справочные данные [17]): 1 – Ag_xTe_y , 2 – Al_2Te_3 , 3 – As_2Te_3 , 4 – AuTe_2 , 5 – BaTe , 6 – Bi_2Te_3 , 7 – CaTe , 8 – CdTe , 9 – CeTe , 10 – Cu_xTe_y , 11 – FeTe , 12 – Ga_xTe_y , 13 – GeTe , 14 – HgTe , 15 – In_xTe_y , 16 – La_xTe_y , 17 – LiTe , 18 – MgTe , 19 – Mn_xTe_y , 20 – Na_xTe_y , 21 – Nd_xTe_y , 22 – NiTe , 23 – NiTe [47], 24 – PbTe , 25 – Pb_xTe_y , 26 – Re_2Te_5 , 27 – Sb_2Te_3 , 28 – Si_2Te_3 , 29 – SnTe , 30 – Pt_2Te , 31 – ZnTe .

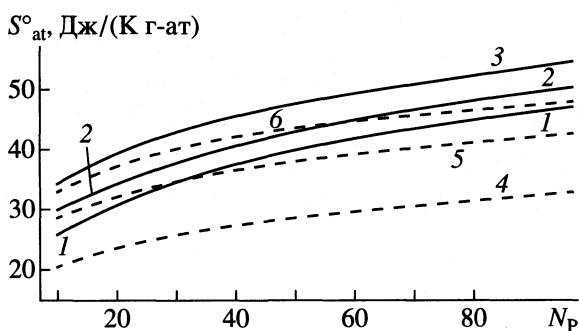


Рис. 7. Изменение величин $S_{\text{at}}^{\circ}(\text{P}_x\text{Q}_y) = f(N_p)$, рассчитанных по (6), для бинарных сульфидов (1), селенидов (2), теллуридов (3), фосфидов (4), арсенидов (5) и стибидов (6).

мера значения $Q S_{\text{at}}^{\circ}(\text{P}_x\text{Q}_y)_p$ по тем же причинам также увеличиваются. Это наглядно проиллюстрировано на рис. 7. Из данных рис. 7 следуют два интересных факта. Первый из них: для каждого класса соединений существуют некие предельные значения $S_{\text{at}}^{\circ}(\text{P}_x\text{Q}_y)_Q$ при изменении номера элемента P. Например, при росте N_p от 11 до 90 величины $S_{\text{at}}^{\circ}(\text{P}_x\text{Q}_y)$ для фосфидов изменяются в пределах 21–32.8 Дж/(К г-ат); для теллуридов в пределах 34.6–54.4 Дж/(К г-ат); для арсенидов в пределах 28.8 ± 42.4 Дж/(К г-ат) и т.д. Второй факт связан с наблюдаемыми точками пересечения кривых $S_{\text{at}}^{\circ}(\text{P}_x\text{Q}_y) = f(N_p)$. В этих точках фиксируются значения S_{at}° соединений, для которых $N_p = \text{const}$, а элементы Q различны. Например, пе-

ресечение кривых 1 и 5 наблюдается при $N_p \approx 30$, что соответствует $P \equiv \text{Zn}$. Следовательно, для соединений Zn_xS_y и Zn_xAs_y значения S_{at}° равны между собой и составляют ~ 35 Дж/(К г-ат). Согласно [17], $S_{\text{at}}^{\circ}[\text{Zn}_x\text{S}_y] = 33.6$ и $S_{\text{at}}^{\circ}[\text{Zn}_x\text{As}_y] = 29.5$ Дж/(К г-ат). Пересечение кривых 2 и 6 наблюдается при $N_p \approx 55$ –56. Следовательно, $P \equiv \text{Cs}(N_p = 55)$ или $\text{Ba}(N_p = 56)$. Тогда для гипотетических соединений Cs_xSe_y и Cs_xSb_y ; Ba_xSe_y и Ba_xSb_y значения S_{at}° будут близки между собой (~ 44 Дж/(К г-ат)).

Анализ величин A_i в уравнениях (4) показал, что для элементов Q подгрупп VA и VIA соответственно имеем $A_i/r_{Q_i} = 1.0187 \pm 0.0485$ и 1.0458 ± 0.0654 , где значения A_i взяты из табл. 1 для каждого Q_i (P, As, Sb и S, Se, Te). Величины r_{Q_i} являются ковалентными радиусами (\AA) элементов Q по данным [48] (см. табл. 1). Таким образом, можно считать, что $A_i \approx r_{Q_i}$.

Анализ величин B_i в уравнениях (4) с привлечением значений r_{Q_i} [48] показал, что $B_i = (0.22795 \pm 0.00986)/r_{Q_i} = D_B(\text{V})/r_{Q_i}$ и $B_i = (0.2771 \pm 0.0146)/r_{Q_i} = D_B(\text{VI})/r_{Q_i}$ для VA и VIA подгрупп. Следовательно, коэффициенты A_i можно численно интерпретировать как ковалентные радиусы (\AA) элементов Q_i в соединении P_xQ_y , коэффициенты B_i также связаны с ковалентными радиусами элементов, причем для каждой из подгрупп D_B – постоянная величина. При переходе от подгруппы VA к VIA величина D_B увеличивается. Это свидетельствует о связи обнаруженных свойств D_{B_i} главным образом с особенностями строения внешних электронных оболочек элементов Q и в первом приближении с числом внешних электронов (n_e) (см. табл. 1). Сопоставление соотношений

$$\frac{D_B(\text{VIA})}{D_B(\text{VA})} = \frac{0.2771}{0.22795} = 1.2156$$

$$\text{и } \frac{n_e(\text{VIA})}{n_e(\text{VA})} = \frac{6}{5} = 1.2$$

численно подтверждает приведенные соображения.

Поэтому для расчета величин $S_{\text{at}}^{\circ}(\text{P}_x\text{Q}_y)$, где Q – элементы VA и VIA подгрупп, может использоваться следующее уравнение:

$$\lg S_{\text{at}}^{\circ} \approx r_{Q_i} + (D_B/r_{Q_i}) \lg N_p, \quad (7)$$

где $D_B = 0.228$ и 0.277 соответственно.

Для конкретных классов веществ уравнение (7) может быть легко преобразовано к форме записи (4). В частности, это сделано для висмутидов и полонидов (см. табл. 1). Нами не обнаружено

Таблица 3. Справочные [17] и рассчитанные по (1) и (4) значения S_{298}° для некоторых соединений (Дж/(К моль))

Соединение	[17]	Расчет	Соединение	[17]	Расчет
BP	26.8	35.6 ± 3.6	La ₂ S ₃	165.0	186.0 ± 18.6
SiP	32.8	44.3 ± 4.4	EuS	98.7	76.3 ± 7.6
ZnP ₂	60.2	78.0 ± 7.8	TaS ₂	75.3	118.5 ± 12.0
GeP	63.0	52.7 ± 5.3	WS ₂	67.8	118.9 ± 12.0
Na ₂ S ₃	101.7	124.6 ± 12.5	Tl ₂ S	151	121.6 ± 12.1
SiS	63.0	52.8 ± 5.3	ThS	69.8	83.2 ± 8.3
K ₂ S	105	85.4 ± 8.5	ThS ₂	96.2	124.7 ± 12.5
MnS	78.2	60.9 ± 6.1	Th ₂ S ₃	180.0	207.8 ± 21.0
FeS ₂	52.9	92.2 ± 9.2	US ₃	138.5	167.2 ± 16.7
CoS _{1.333}	61.5	72.3 ± 7.2	MnSe	90.8	74.4 ± 7.5
CoS ₂	69.0	93.0 ± 9.3	FeSe ₂	86.8	112.7 ± 11.3
NiS	53.0	62.6 ± 6.3	Ag ₂ Se	150.7	129.2 ± 13.0
NiS ₂	72.0	93.8 ± 9.4	OsSe ₂	81.6	144.4 ± 14.4
Ni ₃ S ₂	133.9	156.4 ± 15.6	AuSe	80.8	97.1 ± 9.7
Ni ₄ S ₄	186.5	219.0 ± 22.0	Tl ₂ Se	172.0	146.6 ± 15.0
ZrS ₂	78.2	102.4 ± 10.2	NaSb	96	67.8 ± 7.0
MoS ₂	62.6	103.6 ± 10.4	Mg ₃ Sb ₂	130.3	171.9 ± 17.2
Mo ₂ S ₃	115.08	172.6 ± 17.3	MnSb	92.5	77.7 ± 7.8
PdS	46.0	70.6 ± 7.1	AuSb ₂	119.2	141.3 ± 14.1
PdS ₂	79.0	106.9 ± 10.7	NaTe	84.0	70.5 ± 7.1
Ag ₂ S	144.0	106.5 ± 10.7	FeTe ₂	100.2	126.3 ± 12.6
SnS ₂	87.4	108.1 ± 11	Re ₂ Te ₅	251.9	366.7 ± 36.7

Таблица 4. Сравнение известных [16, 17, 46, 47] и рассчитанных по уравнению (7) величин S_{at}° некоторых висмутидов (Дж/(К г-ат))

Висмутид	[16]	(7)	δ, % (5)	Висмутид	[17, 46, 47]	(7)	δ, % (5)
S ₃ Bi ₂	40.1*	48.2	+20.2	Se ₃ Bi ₂	47.9 [17]	54.0	+12.7
Se _x Bi _y	50.65	54.0	+6.7	Te ₃ Bi ₂	52.2 [17]	57.6	+10.3
Te _x Bi _y	53.85	57.6	+7.0	U _x Bi _y	49.4 [17]*	62.9	+27.3
Li ₃ Bi	31.4*	37.4	+19.0	Te _x Bi _y	65.9 [46]	61.7	-6.3
K ₃ Bi	51.1	49.5	-3.2	U ₃ Bi ₄	35 [46]*	62.9	+79.7
Na ₃ Bi	40.2	45.5	+13.0	Se ₃ Bi ₂	43.5 [47]*	54.0	+24.0
Cs ₃ Bi	65.3	58.1	-11.0	Te ₃ Bi ₂	50.2 [47]	57.6	+14.0
S ₃ Bi	40.1 [17]*	48.2	+20.2	S ₂ Bi ₂	40.1 [47]*	48.2	+20.2

* Недостаточно корректные данные ($\delta \geq |15\%$), они не включены при определении среднего отклонения ($\delta = \pm 9.4\%$). Рекомендуются значения S_{at}° для S_xBi_y, Li₃Bi, U_xBi_y и Se_xBi_y, соответственно равные 48.2 ± 4.8, 37.4 ± 3.7, 62.9 ± 6.3 и 54 ± 5.4 Дж/(К г-ат).

сведений о стандартных энтропиях каких-либо полонидов. Результаты сравнения известных значений S_{at}° [16, 17, 46, 47] и рассчитанных по (7) для некоторых висмутидов показывают (см. табл. 4), что среднее различие составляет $\sim \pm 10\%$.

Для определения зависимостей типа (7) для соединений P_xQ_y, где Q_i – элементы IVA, IIIA, IIБ,

IIБ подгрупп (см. табл. 5), а также независимой проверки ранее полученных результатов оценки S_{at}° (P_xQ_y), где Q_i – элементы VIA и VA подгрупп, использовали следующую методику. Коэффициент D_B в каждой из подгрупп определяли по уравнению

$$D_B = r_Q(\lg S_{at}^{\circ} - r_Q)/\lg N_P, \quad (8)$$

Таблица 5. Ковалентные радиусы элементов Q (VIA–IIIA, IIB, IB подгрупп), результаты определения коэффициентов D_B уравнения (8) и A, B уравнения (4) для каждого элемента Q, средние различия ($\delta, \%$) рассчитанных и известных значений $S_{at}^\circ(P_xQ_y)$ для каждой подгруппы

Q	$r_Q, \text{Å}$				A	B
	[48]	[49]	[50]	принято		
VIA подгруппа, $D_B = 0.28673 \pm 0.05571$; $\delta = \pm 11.2$; [19, 20, 23, 26, 27, 29–31, 34]						
S	1.0, 1.04	1.03	–	1.03	1.03	0.2784
Se	1.17	1.17	–	1.17	1.17	0.2450
Te	1.37	1.36	–	1.36	1.36	0.2108
Po	1.53	–	–	1.53	1.53	0.1874
VA подгруппа, $D_B = 0.2084 \pm 0.0466$; $\delta = \pm 7.3$; [16, 17, 18, 29, 32, 33, 36, 38, 40, 44, 45]						
P	1.04, 1.1	1.1	–	1.1	1.1	0.2084
As	1.21	1.22	–	1.22	1.22	0.1879
Sb	1.40, 1.41	1.41	1.387	1.387	1.387	0.16525
Bi	1.50	1.58	1.541	1.541	1.541	0.1352
IVA подгруппа, $D_B = 0.22087 \pm 0.08512$; $\delta = \pm 4.5$; [17, 25, 37, 41, 42]						
Si	1.17	1.13	–	1.13	1.13	0.1955
Ge	1.22	1.19	–	1.19	1.19	0.1856
Sn	1.40	1.47, 1.36	1.376	1.376	1.376	0.1605
Pb	1.54	1.5, 1.54	1.494	1.494	1.494	0.1478
IIIA подгруппа, $D_B = 0.19485 \pm 0.0722$; $\delta = \pm 8.5$; [16, 17, 44, 45]						
Al	1.25, 1.26	1.20	1.227	1.227	1.227	0.1588
Ga	1.25, 1.27	1.21	1.223	1.223	1.223	0.158
In	1.50, 1.44	1.43	1.445	1.445	1.445	0.1348
Tl	1.55	1.48, 1.61	1.48	1.48	1.48	0.1316
IIB подгруппа, $D_B = 0.22077 \pm 0.05213$; $\delta = \pm 6.8$; [17, 19, 26, 27, 30, 32]						
Zn	1.25, 1.31	1.20	1.248	1.248	1.248	0.1769
Cd	1.41, 1.48	1.35	1.420	1.42	1.42	0.1555
Hg	1.44	1.37	1.391	1.391	1.391	0.1587
IB подгруппа, $D_B = 0.31574 \pm 0.05123$; $\delta = \pm 7.7$; [17, 20, 21, 24]						
Cu	1.17	1.11	1.108	1.17	1.17	0.2700
Ag	1.34	1.25	1.256	1.256	1.256	0.2514
Au	1.34	1.24	–	1.24	1.24	0.2546

Примечание. Значения δ получены с учетом соотношения (5), т.е. $\delta(P_xQ_y) > |15\%$ не принимали во внимание при расчете средней погрешности. Общий массив ~ 150 значений $S_{at}^\circ(P_xQ_y)$. Приведены работы, на основании результатов которых получены представленные данные.

где $S_{at}^\circ(P_xQ_y)$ для различных элементов Q конкретных подгрупп были заимствованы не только из таблиц [17], но и из работ [16, 18–46]. Поскольку по данным [48–50] ковалентные радиусы для одинаковых атомов Q не всегда согласуются (см. табл. 5), то в качестве достоверных использованы величины r_Q по данным 1991 и 1998 гг. [49, 50].

Значения D_B , рассчитанные по (8) для различных соединений каждой подгруппы, использовали для определения среднеарифметических вели-

чин этих коэффициентов и соответствующих среднеквадратичных отклонений. Затем с использованием D_B и принятых значений r_Q определяли коэффициенты A_i и B_i . Для каждого вещества рассчитывали $S_{at}^\circ(P_xQ_y)$, сравнивали результаты с исходными значениями $S_{at}^\circ(P_xQ_y)$ и определяли среднее отклонение ($\pm \delta, \%$) для каждой подгруппы. Результаты приведены в табл. 5. В целом из данных табл. 5 следует, что закономерности (7)

Таблица 6. Значения S_{at}° (Дж/(К г-ат)) некоторых соединений по литературным данным (I) и рассчитанные (II) с использованием уравнения (7) и данных табл. 5 (различие > |15|%)

Соединение	I	II	Соединение	I	II	Соединение	I	II
HfTe ₅	45.715[23]	56.4 ± 5.6	GeS	33.5[41]	25.9 ± 2.6	Tl ₂ S	53.2[16]	43.5 ± 4.4
ZnTe	39.2[27]	46.9 ± 4.7	La _x Ge _y	44.25[43]	32.8 ± 3.3	AlP	19.05[16]	25.9 ± 2.6
Nd ₃ S ₄	41.5[31]	33.9 ± 3.4	Ba ₂ Pb	47.6[17]	56.6 ± 5.7	CdS	32.45[17]	40.5 ± 4.1
Ag ₂ S	47.6[20]	36.2 ± 3.6	CaPb	40.4[17]	48.6 ± 4.9	ZnSe	41.65[17]	33.0 ± 3.3
Se ₃ As ₂	41.2[29]	32.2 ± 3.2	GaTe	42.7[16]	31.9 ± 3.2	HgTe	56.5[17]	46.1 ± 4.6
FeAs ₂	25.3[33]	30.6 ± 3.1	In _x S _y	33.4[17]	40.1 ± 4.0	Cu _x S _y	40[21]	31.3 ± 3.2
Pr _x St _y	48.9[37]	29.9 ± 3.0	InP	29.9[17]	48.1 ± 4.8	Ag _x S _y	49.1[17]	36.3 ± 3.6
Cr _x Si _y	21.1[25]	25.1 ± 2.5	InAs	37.8[17]	44.6 ± 4.5	Ag _x P _y	27.8[17]	35.6 ± 5.0
						AuSb ₂	39.7[17]	47.3 ± 4.8

Таблица 7. Средние расчетные величины S_{at}° (Дж/(К г-ат)) для некоторых соединений-“оборотней” (I) и их сравнение с литературными данными (II); I' – “индивидуальное” значение

Соединение	I'	I	II	Соединение	I'	I	II
SeCd	45.5	41.85	42.35[27]	Ag ₂ S	31.3	33.75	47.63[20]
CdSe	38.2			SAg ₂	36.2		
P ₂ Zn	28.6	27.1	25.05[17]	As ₂ Se ₃	32.2	33.5	41.2[29]
ZnP ₂	25.6			Se ₃ As ₂	34.8		
CdTe	51.8	50.2	50.0[17]	GeS	28.1	27.0	33.5[41]
TeCd	48.6			SGe	25.9		
ZnS	27.6	28.25	29.4[17]	AlP	21.5	23.7	19.05[16]
SZn	28.9			PAI	25.9		
Zn ₃ As ₂	31.4	32.1	33.6[17]	ZnSe	34.0	33.5	42.0[17]
As ₂ Zn ₃	32.9			SeZn	33.0		
HgSe	43.3	43.2	43.1[17]	Cu _x S _y	27.4	29.3	40.0[21]
SeHg	43.1			S _y Cu _x	31.3		
ZnSe	34.0	33.5	33.0[17]	AuSb ₂	50.2	48.7	39.7[17]
SeZn	33.0			Sb ₂ Au	47.3		
ZnSb	42.8	39.1	35.5[17]	SPb	47.0	41.8	45.6[17]
SbZn	35.5			PbS	36.5		
CdSb	46.2	47.3	48.5[17]	AuPb ₂	59.5	56.4	58.4[17]
SbCd	48.5			Pb ₂ Au	53.4		
CdTe	51.8	50.2	48.6[17]	HgTe	57.7	51.9	56.5[17]
TeCd	48.6			TeHg	46.1		

выполняются не только для соединений P_xQ_y , где Q_i – элементы VIA и VA подгрупп, но и для соединений, где Q_i – элементы IVA, IIIA, IIB и IB подгрупп.

По результатам анализа с использованием критерия (5) были выделены значения S_{at}° некоторых исходных веществ, которые представляются недостаточно корректными, и рекомендо-

ваны их значения, полученные с использованием (7) для интервала ±10% (табл. 6).

Достоверность определения $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$ с использованием обнаруженных закономерностей определяется несколькими обстоятельствами. Прежде всего это корректность оценки величин D_B для каждой подгруппы. Если проанализировать среднеквадратичные отклонения от принятых за достоверные значений D_B (см. табл. 5), то выясняет-

ся, что они составляют в среднем ~30% от величин D_B . Это зависит не только от качества исходной информации, использованной для оценки D_B , но и в значительной степени от допущения, что во всех соединениях с участием элементов Q его ковалентный радиус одинаков, а также от достоверности оценки его средней величины. По сути дела приведенные, например, в [48–50] значения r_Q являются обобщенными средними характеристиками и, тем не менее, они для одного элемента Q могут различаться в пределах 3–10% (см. табл. 5). Поэтому уточнение средних значений r_Q позволит уточнить величины коэффициентов D_B , A и B и, следовательно, достоверность результатов расчета величин $S_{at}^{\circ}(P_xQ_y)$.

Корректность результатов расчета для соединений P_xQ_y , образованных из элементов Q VIA–IIIA, IIB и IB подгрупп (назовем их соединения–“оборотни”), может быть повышена определением S_{at}° с применением двух зависимостей типа (4) и расчетом среднеарифметического значения как более достоверного. Поясним это на примере соединения ZnS (или SZn). Для него Q = S, P = Zn. Следовательно, расчет для ZnS следует проводить по уравнению $\lg S_{at}^{\circ} \approx 1.03 + 0.2784 \lg N(\text{Zn})$ (см. табл. 5). Для соединения SZn: Q = Zn, P = S. Следовательно, расчет для $S_{at}^{\circ}(\text{SZn})$ следует проводить по уравнению $\lg S_{at}^{\circ} \approx 1.248 + 0.1769 \lg N(\text{S})$. В идеале расчет по обоим уравнениям должен привести к одинаковой величине $S_{at}^{\circ}(\text{ZnS}) \equiv S_{at}^{\circ}(\text{SZn})$. На практике получены соответственно величины $S_{at}^{\circ}(\text{ZnS}) = 27.6$ и $S_{at}^{\circ}(\text{SZn}) = 28.9$ Дж/(К г-ат). Среднее значение, равное 28.25 Дж/(К г-ат), отличается на ~4% от $S_{at}^{\circ}(\text{ZnS} \equiv \text{SZn})$ по данным [17]. В табл. 7 приведены результаты применения этого приема для некоторых соединений–“оборотней”.

Предложенные на основе выявленных закономерностей численные уравнения могут быть использованы для ревизии известных и оценки неизвестных значений S_{298}° бинарных соединений указанных выше классов соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект № 99-03-32707а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kubashevski O., Alcock C.B.* Metallurgical Thermochemistry / 5th ed. Oxford: Pergamon Press, 1983. 320 p.
2. *Ощерин Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1851.
3. *Blander M., Stover C.* // High Temperature Science. 1985. V. 20. № 3. P. 231.
4. *Надирадзе А.А.* // Сообщ. АН ГрузССР. 1986. Т. 122. № 1. С. 113.
5. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1987. 188 с.
6. *Кумок В.Н.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–128.
7. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1993. 304 с.
8. *Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашилкин А.С.* Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Рауан-Демед, 1994. 255 с.
9. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
10. *Киселев Ю.М., Богоявленский В.А., Чернова Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 11.
11. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог МГУ, 2000. 171 с.
12. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 65.
13. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1996. Т. 346. № 3. С. 353.
14. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1998. Т. 358. № 1. С. 62.
15. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1999. Т. 367. № 2. С. 208.
16. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1979. 339 с.
17. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. // Spec. Issue. J. Nat. Chem. Labor. Industry. 1988. V. 83. P. 27–123.
18. *Spencer P., Kubashevski O.* // Arch. Eisenhüttenwes. 1978. V. 49. S. 225.
19. *Глазов В.М., Пашилкин А.С., Малкова А.С.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 1. С. 38.
20. *Gronvold F., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermod. 1986. V. 18. P. 381.
21. *Gronvold F., Stolen S., Westrum E.F., Galeas G.G.* // Ibid. 1987. V. 19. P. 1305.
22. *O'Hare P.A.G., Susman S., Volin K.I.* // Ibid. 1989. V. 24. P. 827.
23. *Shaviv R., Westrum E.F., Fjellvag H., Kjekshus A.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 81. P. 103.
24. *Мустафаев Ф.М., Аббасов А.С., Алиев И.Я.* // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 11. С. 1820.
25. *Schlesinger M.E.* // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 607.
26. *Nasar A., Shamsuddin M.* // J. Less-Common Metals. 1990. V. 158. P. 131.
27. *Nasar A., Shamsuddin M.* // Ibid. 1990. V. 161. P. 93.
28. *Болгар А.С., Трофимова Ж.А., Янаки А.А.* // Порошковая металлургия. 1990. № 5. С. 53.
29. *O'Hare P.A.G., Lewis B.M., Susman S., Volin K.I.* // J. Chem. Thermod. 1990. V. 22. P. 1191.

30. *Shamsuddin M., Nasar A.* // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 254.
31. *Березовский Г.А., Васильева И.Г., Горбунова Л.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2544.
32. *Шелег А.У., Теханович Н.А., Якубенко Т.И.* // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 782.
33. *Rashinkin A.S., Maratova V.A., Moiseev N.Y., Bashenon A.P.* // J. Chem. Thermod. 1991. V. 23. № 9. P. 827.
34. *Коценок В.И., Иваняс А.Ф., Жегалина В.А., Даниленко Г.Н.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 782.
35. *Болгар А.С., Трофимова Ж.А., Блиндер А.В., Янаки А.А.* // Порошковая металлургия. 1992. № 2. С. 62.
36. *Чупаева В.Д., Исабаев С.М., Мулдагалиева Р.А., Пашинкин А.С.* // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 6. С. 1223.
37. *Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2124.
38. *Зайцев А.И., Доброхотова Ж.В., Литвина А.Д., Могутнов Б.М.* // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 10. С. 1271.
39. *Доброхотова Ж.В., Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М.* // Там же. 1994. Т. 30. № 9. С. 1133.
40. *Зайцев А.И., Доброхотова Ж.В., Литвина А.Д. и др.* // Там же. 1995. Т. 31. № 12. С. 1509.
41. *O'Hare P.A.G., Curtiss L.A.* // J. Chem. Thermod. 1995. V. 27. P. 643.
42. *Болгар А.С., Горбачук Н.А., Блиндер А.В., Моисеев Н.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1185.
43. *Блиндер А.В., Болгар А.С., Горбачук Н.П.* // Там же. 1997. Т. 71. № 4. С. 583.
44. *Глазов В.М., Малкова А.С., Павлова Л.М., Пашинкин А.С.* // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 203.
45. *Глазов В.М., Пашинкин А.С.* // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 3. С. 289.
46. *Самсонов Г.В., Абдусалымова М.Н., Черногоренко В.Б.* Висмутиды. Киев: Наук. думка, 1977. 184 с.
47. *Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С.* Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
48. *Свойства элементов. Справочник.* Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
49. *Бацанов С.С.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
50. *Бацанов С.С.* // Там же. 1998. Т. 43. № 3. С. 501.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:669.35:122.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ
СИСТЕМ Fe–S, Fe–S–МЕТАЛЛ

© 2001 г. В. С. Судацова, Н. О. Шаркина, В. Г. Кудин

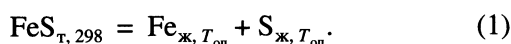
Киевский университет имени Тараса Шевченко

Поступила в редакцию 30.06.99 г.

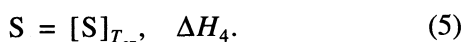
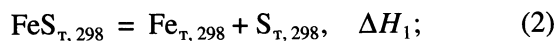
Методом калориметрии исследованы термодинамические свойства расплавов систем Fe–S, Fe–S–M с целью определения десульфуризирующей способности ряда *d*- и *f*-металлов. Сделаны выводы о десульфуризирующих свойствах *d*- и *f*-металлов в серосодержащих сплавах на основе железа. Установлено, что при добавлении ряда металлов в серосодержащие растворы для большинства из них парциальные мольные энтальпии металлов существенно изменяются. Показано, что для расплавов тройных систем Fe–S–M десульфуризирующие способности металлов возрастают в следующем ряду: Mo → Cr → Mn → Nb → Ta → Ti → Zr → → Hf → La → Ce.

Сера (наряду с кислородом) является одной из вредных примесей, ухудшающих свойства сплавов. Ее удаление является одной из насущных задач металлургии. Нами проведено изучение термодинамических свойств расплавов Fe–S, а также исследованы десульфуризирующие свойства ряда расплавов металлов на основе железа.

Термохимические свойства указанных сплавов изучали в изопериболическом калориметре. Масса железа в корундовом тигле составляла 50–60 г, методика измерений описана ранее [1]. Исследования расплавов проводили при температуре 1870 К. В исходный расплав железа вводили образцы сульфида железа массами 0.03–0.23 г (марки чда). Погрешности в определении парциальных и интегральных энтальпий смешения равны 15 и 3% соответственно. По термографическим кривым, полученным при введении FeS в расплав железа, рассчитывали парциальные и интегральные энтальпии смешения. В основе расчета лежит применение закона Гесса к уравнению



Закон Гесса позволяет записать эту реакцию как сумму следующих процессов:

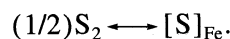


Энтальпии реакции (2)–(4) вычисляли по справочным данным. Полученные эксперименталь-

ные данные по парциальным энтальпиям смешения серы аппроксимировали уравнением

$$\overline{\Delta H}_S = -100.11 x_{\text{Fe}} \quad (6)$$

Усредненное значение начальной парциальной энтальпии смешения серы составляет -100 ± 10 кДж/моль. Термодинамические свойства расплавов системы Fe–S изучены в большом количестве работ методом гетерогенных равновесий с использованием газовой смеси H_2 – H_2S . Так, в работах [2–5] выведены температурные зависимости ΔG реакции типа



Первый член зависимостей $\Delta G = A + BT$ равен парциальной энтальпии смешения серы в железе при бесконечном разведении $\overline{\Delta H}_S^\infty$. Термохимические свойства расплавов Fe–S определены в [6, 7]. Значения $\overline{\Delta H}_S^\infty$, полученные в [2–7], представлены ниже (кДж/моль):

ссылка	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
$-\Delta H_S^\infty$	117.9	131.9	135.1	125.4	72	106 ± 15

По нашим данным, $-\overline{\Delta H}_S^\infty = -100 \pm 10$ кДж/моль. Полученные нами $\overline{\Delta H}_S^\infty$ согласуются с [7] количественно, а с данными [2–5] – качественно. Это объяснимо, так как $\overline{\Delta H}_S^\infty$ в [2–5] определены косвенным методом и имеют значительную погрешность. Различия с данными [6] (определенными прямыми калориметрическими методами) возможно обусловлены примесями в FeS, или неточностями в расчетах.

Для расплавов двухкомпонентных систем с сильным межчастичным взаимодействием, в которых образуются одно или несколько соединений, мы в [8] предложили рассчитывать энтальпии смешения ΔH жидких сплавов из стандартных энтальпий образования соединений при одинаковых составах. Используя $\Delta_f H_{298}^\circ$ для FeS и FeS₂ (–95.47, –185.06 кДж/моль) и энтальпии смешения разбавленных относительно серы расплавов, определенные экспериментально, мы смогли найти термодинамические свойства сплавов системы Fe–S во всем интервале составов. Интегральные энтальпии смешения аппроксимировали степенным полиномом вида

$$\Delta H = -88.6x - 47.68x^2 - 54.217x^3 + 192.14x^4, \quad (7)$$

где $x = x_S$. Парциальные энтальпии смешения компонентов сплавов системы Fe–S вычислили по известным соотношениям с использованием уравнения (7)

$$\overline{\Delta H}_{\text{Fe}} = \Delta H - x_S(d\Delta H/dx_S), \quad (8)$$

$$\overline{\Delta H}_S = \Delta H + (1 - x_S)(d\Delta H/dx_S). \quad (9)$$

Полученные данные приведены на рис. 1. Здесь же для сравнения представлены термодинамические свойства расплавов Fe–S [7]. Ясно, что между рассчитанными нами и данными [7] имеется совпадение в пределах ошибки калориметрического метода, применяемого в [7]. Итак, для уточнения энтальпии смешения жидких сплавов, сложных в экспериментальном отношении, целесообразно использовать ограниченное количество опытных параметров и стандартные термодинамические свойства соответствующих соединений. Активности серы в жидких сплавах системы Fe–S, обогащенных железом, определены методом равновесий со смесью H₂–H₂S, а также методом эффузии [9]. Следует отметить, что активности серы и параметры взаимодействия ϵ_S^S , представленные в работах [2–5, 9], согласуются между собой. Анализ результатов по термодинамическим свойствам жидких сплавов системы Fe–S и ее диаграмме состояния выполнен авторами [10].

Известно, что диаграммы состояния систем и их термодинамические свойства связаны между собой. Поэтому мы рассчитали активности железа по уравнению Шредера и усовершенствованному методу Хауффе–Вагнера [11] при $0 < x_S < 0.5$, так как в этой области известны координаты линии ликвидус. Диаграмма состояния Fe–S при $0 < x_S < 0.5$ описана в [12]. Рассчитанные активности железа проэкстраполировали на всю область составов и проинтегрировали уравнение Гиббса–Дюгема. Полученные данные приведены на рис. 2.

Видно, что активности компонентов расплавов системы Fe–S характеризуется очень большими

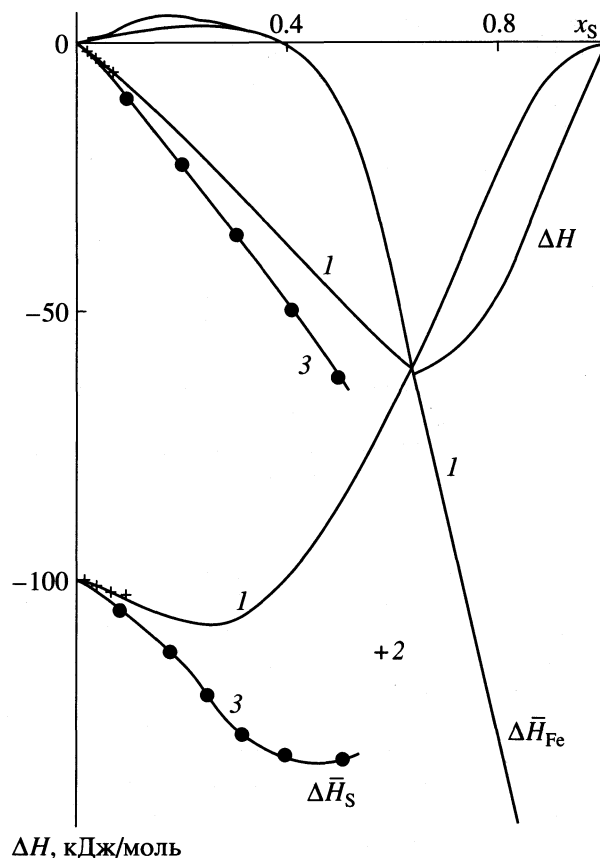


Рис. 1. Зависимости парциальной и интегральной теплот смешения от мольной доли серы в расплавах системы Fe–S (1870 К), рассчитанные нами из стандартных энтальпий образования (1) и экспериментальные данные (2, 3 – данные [7]).

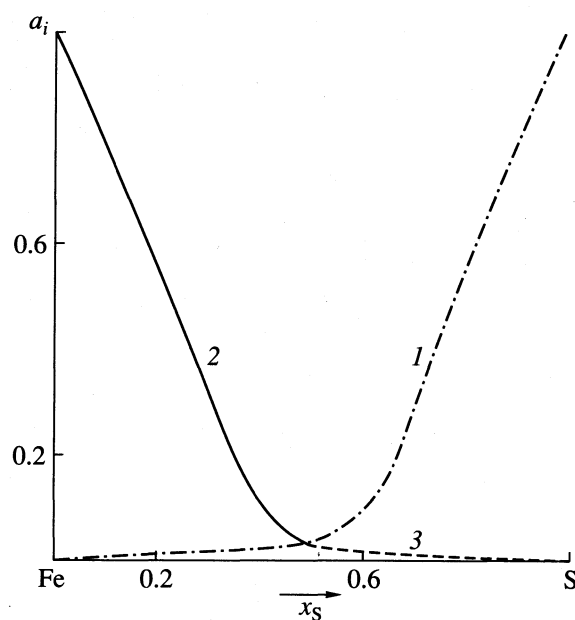


Рис. 2. Активности компонентов жидких сплавов системы Fe–S, рассчитанные по уравнению Гиббса–Дюгема (1), Шредера и Хауффе–Вагнера (2), и экстраполированные данные (3).

Таблица 1. Избыточные энтропии смешения, Дж/(моль К)

x_S	$-\Delta S$	x_S	$-\Delta S$
0.1	-0.95	0.6	12.7
0.2	-0.7	0.7	16.8
0.3	0.5	0.8	10.7
0.4	3.4	0.9	4.5
0.5	7.5		

ми отрицательными отклонениями от закона Рауля, что подтверждает сложность десульфурации сталей. Из активностей компонентов системы Fe-S мы вычислили энергии образования сплавов. В табл. 1 приведены вычисленные избыточные энтропии смешения.

Полученные в ходе экспериментов данные указывают на то, что расплавы системы Fe-S образуются с выделением большого количества теплоты, что свидетельствует о сильном межчастичном взаимодействии.

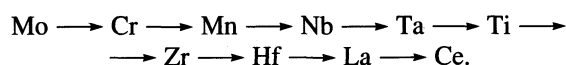
На следующем этапе методом калориметрии изучили термодимические свойства жидких сплавов тройных систем Fe-S-M. На основе полученных данных можно сделать выводы о десульфурующих свойствах металлов в серосодержащих сплавах на основе железа. Исходная концентрация серы в изученных растворах железа 0.24% ($x_S = 7.2 \times 10^{-5}$).

Полученные значения парциальных энтальпий смешения ряда металлов в железосерных расплавах приведены в табл. 2. Установлено, что при добавлении ряда металлов в серосодержащие растворы железа, для большинства из них парциальные мольные энтальпии металлов $\overline{\Delta H}_M$ суще-

ственно изменяются с концентрацией (табл. 2). Мы экстраполировали полученные $\overline{\Delta H}_M$ на бесконечное разведение и эти значения сравнили с таковыми для чистого железа. Разницу этих величин рассчитали и назвали энтальпийным параметром η_S^M . По его величине судили о десульфурующей способности изученных металлов, а по перегибам на зависимостях парциальных энтальпий смешения металлов от их мольной доли в расплавах тройных систем можно устанавливать оптимальные концентрации металлов, добавление которых эффективно уменьшает концентрацию растворенной серы.

Показано, что лантан и церий в изученных расплавах растворяются с большими экзотермическими эффектами, которые значительно превосходят аналогичные величины в чистом железе. Между энтальпийными и общепринятыми параметрами взаимодействия имеется корреляция (табл. 2). Это является подтверждением того, что метод калориметрии может быть использован для определения десульфурующей способности металлов. Построив зависимость $\eta_S^M = f(\epsilon_S^M)$, мы смогли прогнозировать параметры взаимодействия для лантана, церия, тантала, гафния (-21, -25, -18, -20) в неисследованных расплавах систем Fe-S-металл. Таким образом, La и Ce являются интенсивными десульфураторами Fe-S-сплавов, а IVb-металлы – десульфураторами средней силы.

Проведенные исследования показали, что для расплавов тройных систем Fe-S-M десульфурующие способности металлов возрастают в следующем ряду:

**Таблица 2.** Термодимические данные для расплавов систем Fe-S-M при 1871 К (кДж/моль)

Металл	$x_M \times 10^3$	$-\overline{\Delta H}_{M(\text{Fe-S})}$	$-\overline{\Delta H}_{M(\text{Fe})}^\infty$	$-\eta_S^M$
Ti	1.6; 2.8; 6.0	323 ± 32; 203; 91	60	257 (0072)
Zr	1.2; 2.6	289 ± 29; 221	80	209 (0.22)
Hf	0.3; 0.7	286 ± 28; 110	80	206
Nb	1.8; 3.3	192 ± 19; 68	75	117
Ta	0.8; 1.8	284 ± 28; 106	70	214
Cr	4.8; 8.2	25 ± 2; 6	12	13 (0.11)
Mo	2.3; 5.0	14 ± 1; 13	20	-6 (0.03)
W	2.5; 5.6	14 ± 1; 5	18	-4
Ce	1.6; 3.0; 4.3	422 ± 42; 339; 323	20	402 (9.1)
La	0.9; 1.9; 2.9	343 ± 34; 305; 295	10	333 (8.1)
Al	2.6; 4.2; 6.5	72 ± 7; 58; 55	70	2 (0.035)

Примечание. В скобках даны значения $-\epsilon_S^M$ из [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф4/1651-97).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайловская М.В., Судацова В.С., Баталин Г.И. // Расплавы. 1987. № 5. С. 112.
2. Cordier J.A., Chipman J. // J. Metals 1955. V. 7. № 8. P. 905.
3. Alcock C.B., Cheng L.L. // J. Iron and Steel Inst. 1960. V. 195. № 2. P. 109.
4. Ban-ya Sh., Chipman J. // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. V. 242. № 5. P. 940.
5. Ishii F., Fuwa T. // J. Iron and Steel Inst. Japan. 1981. V. 67. № 6. P. 736.
6. Вайсбурд С.Е., Дюбанов В.Г., Зедина И.Н. и др. // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1972. № 1. С. 53.
7. Iguchi Y., Tozaki Y., Kakizaki M. et al. // J. Iron and Steel Inst. Japan. 1981. V. 67. № 7. P. 925.
8. Судацова В.С. Термодинамика двойных и многокомпонентных расплавов железа, никеля, меди. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев: Ин-т проблем материаловедения, 1992. 37 с.
9. Ichise E., Kitano K., Mori T. // Trans. Iron and Steel Inst. Japan. 1975. V. 15. № 3. P. 115.
10. Sharma R.C., Chang Y.A. // Met. Trans. 1979. V. 10B. № 3. P. 103.
11. Баталин Г.И., Судацова В.С. // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 9. С. 929.
12. Хансен М., Андерко К. // Структуры двойных сплавов. М.: ГОНТИ, 1962. Т. 1, 2.
13. Ban-ya Sh., Chipman J. // Trans. Met. Soc. AIME. 1969. V. 245. № 1. P. 133.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541, 536 : 661, 347, 9 : 546, 681

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ДИМЕТИЛЦИНК–ТРИМЕТИЛГАЛЛИЙ

© 2001 г. А. К. Баев

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 02.03.2000 г.

Измерены p – T – x –зависимости для растворов системы $Zn(CH_3)_2$ – $Ga(CH_3)_3$ и определены энтальпии и энтропии процесса испарения. Получены энергии диссоциации специфических взаимодействий, располагающиеся в ряд: $D(Zn-CH_3 \rightarrow Zn) = 7.60 > D(Zn-CH_3 \rightarrow Ga) \sim 6.54 \geq D(Ga-CH_3 \rightarrow Ga) = 6.54 > D(Ga-CH_3 \rightarrow Zn) = 5.43$ кДж/моль. Сделан вывод, что положительное отклонение изотерм давления пара от закона Рауля обусловлено образованием менее стабильных специфических взаимодействий в сольватах по сравнению с реализующимися в жидких компонентах системы.

Термодинамическое исследование бинарных систем алкилов элементов главных групп представляет интерес для особой очистки веществ и легирования полупроводниковых материалов методом газофазовой эпитаксии. В теоретическом отношении результаты таких исследований приближают к пониманию причин, вызывающих положительное отклонение от закона Рауля на изотермах давления пара. Представления в этом аспекте все еще остаются упрощенными [1] и не затрагивают специфические взаимодействия в растворах.

Цель настоящей работы – термодинамическое изучение системы демитилцинк–триметилгаллий и оценка энергий диссоциации специфических взаимодействий в растворах.

Демитилцинк и триметилгаллий в парах не полимеризуются [2, 3]. Энтальпии и энтропии их испарения равны $\Delta H_{исп}^\circ(T) = 30.4 \pm 0.2$ и 32.6 ± 0.1 кДж/моль; $\Delta S_{исп}^\circ(T) = 96.0 \pm 0.5$ и 99.9 ± 1.0 Дж/(моль К) для $Zn(CH_3)_2$ и $Ga(CH_3)_3$ соответственно. В конденсированном состоянии диметилцинк образует структуру типа искаженного тетраэдра $ZnX_2 \cdot H_2O$. Триметилгаллий подобно триметилгаллию [4] имеет структуру тригональной бипирамиды. Поэтому на основании взаимосвязи энтальпии и энтропии испарения с числом (n) и энергией разрывающихся в растворе связей [5] энергию диссоциации специфических взаимодействий в жидких компонентах можно получить из энтальпии испарения: $\Delta H_{исп}^\circ(T)/n$ [6]. Установленные значения D для процессов $Zn-CH_3 \rightarrow Zn$ и $Ga-CH_3 \rightarrow Ga$ (7.60 и 6.54 кДж/моль) являются предельными, так как не учтены слабые дисперсионные взаимодействия [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли в статических условиях мембранным методом [7]. Исходные соединения содержали 99.4 мол. % основного вещества. Растворы готовили в мембранной камере дистилляцией в вакууме в цельнопаянной стеклянной системе, которую предварительно прогревали под вакуумом с цеолитовым насосом для удаления следовых количеств адсорбированной на стенках системы влаги. Частичное испарение компонентов не влияло на состав растворов. Давление пара измеряли манометром марки МЧР-3 с точностью 0.1 мм рт. ст. при строго фиксированных температурах на подъеме и спуске с использованием жидкостного термостата. Ниже 273 К термостатирующей жидкостью служил изопропиловый спирт, охлажденный жидким азотом. Выше этой температуры использовали воду, а выше 363 К – силиконовую жидкость. Точность термостатирования в рассматриваемом интервале температур составляла 0.05 К. До начала и после эксперимента мембранную камеру охлаждали до температуры жидкого азота и по давлению пара могли судить о возможности протекаемых побочных процессов при нагревании системы. Экспериментально измеренные давления пара над заданными составами растворов обрабатывали по методу наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные давления пара над растворами системы $Zn(CH_3)_2$ – $Ga(CH_3)_3$ в широком интервале температур и давлений описываются полулогарифмической зависимостью. Серии зависимостей $\lg p = f(1/T)$ располагаются в ряд в соответствии с изменением состава раствора, что указывает на отсутствие в системе других процессов, кроме испарения. Обработка полученных данных методом

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1), энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) испарения растворов системы $Zn(CH_3)_2-Ga(CH_3)_3$ (x – мол. доли $Ga(CH_3)_3$)

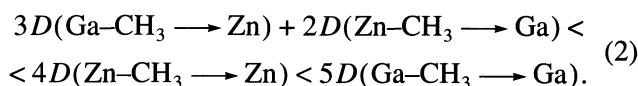
x	$t, ^\circ C$	A	B	$\Delta H_{исп}^\circ(T)$	$\Delta S_{исп}^\circ(T)$
0.0000	245–320	1586.0 ± 8.00	7.88 ± 0.03	30.37 ± 0.15	95.72 ± 0.57
0.0886	278–299	1583.0 ± 4.00	7.86 ± 0.01	30.31 ± 0.08	95.34 ± 0.19
0.2988	244–317	1582.0 ± 8.00	7.84 ± 0.03	30.29 ± 0.15	94.95 ± 0.57
0.4769	247–314	1601.0 ± 5.00	7.86 ± 0.04	30.65 ± 0.10	95.34 ± 0.77
0.7580	248–328	1657.0 ± 8.00	7.98 ± 0.03	31.73 ± 0.15	97.64 ± 0.57
0.7726	278–333	1668.0 ± 4.00	7.99 ± 0.02	31.94 ± 0.08	97.83 ± 0.38
1.0000	280–340	1708.0 ± 9.00	8.07 ± 0.04	32.70 ± 0.17	99.36 ± 0.77

наименьших квадратов по различным уравнениям показала хорошее их описание уравнением

$$\lg p = -A/T + B. \quad (1)$$

Рассчитанное значение энтальпии испарения не превышает 0.15 кДж/моль. Коэффициенты уравнения (1) и рассчитанные термодинамические характеристики процесса испарения представлены в табл. 1. Построенные по экспериментальным данным изотермы давления пара системы $Zn(CH_3)_2-Ga(CH_3)_3$ (рис. 1) имеют положительное отклонение от закона Рауля. Максимум отклонения от аддитивной величины приходится на $x_{Ga(CH_3)_3} = 0.6$. Для расчета состава пара проведена обработка полученных результатов по уравнению Вильсона. Результаты обработки приведены в табл. 2.

Взаимное растворение компонентов системы приводит к отрицательному отклонению от аддитивной величины на зависимости $\Delta H_{исп}^\circ(T) = f(x)$ (рис. 2). Энтропия испарения как характеристика структурных изменений в растворе изменяется симбатно с энтальпией испарения, что отражает разрушение структуры жидких компонентов и образование структур сольватов с менее стабильным специфическим взаимодействием. Важным результатом исследований является наличие минимума на зависимости $\Delta H_{исп}^\circ(T) = f(x)$. Условием минимума при 17–20 мол. % $Ga(CH_3)_3$ является образование в бипирамидальной структуре сольвата с координирующей молекулой триметилгаллия менее прочных специфических взаимодействий:



В растворах данного состава отсутствует структура сольватирующего агента диметилцинка, а поэтому энтальпия испарения (30.2 кДж/моль) отражает энергию разрыва связей в сольвате с переходом в пар мономерных молекул компонентов системы. Над раствором сольвата в паре содержится ~35 мол. % $Zn(CH_3)_2$, т.е. пар обогащается

более легколетучим компонентом. Однако учесть число разрывающихся связей и вклад их в энтальпию испарения раствора не представляется возможным.

При 83 мол. % $Ga(CH_3)_3$ образуется сольват с координирующей молекулой диметилцинка, специфическим взаимодействием $Zn-CH_3 \rightarrow Ga$ и

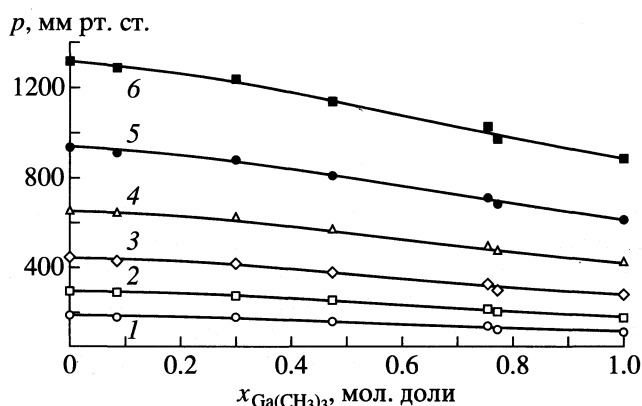
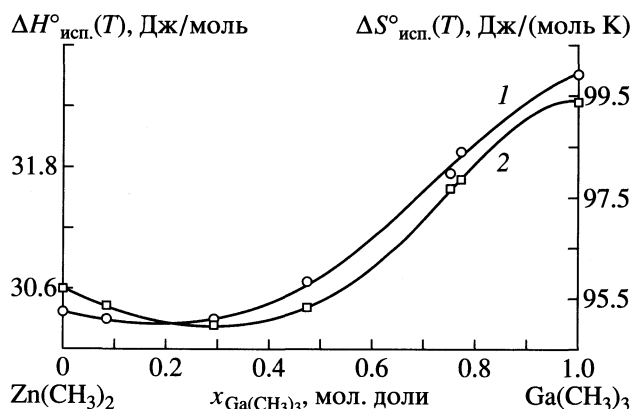
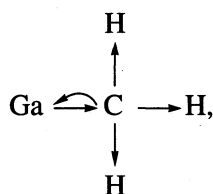

Рис. 1. Изотермы давления пара системы $Zn(CH_3)_2-Ga(CH_3)_3$; 1 – 283; 2 – 293, 3 – 303, 4 – 313, 5 – 323, 6 – 333 К.

Рис. 2. Зависимости энтальпии (1) и энтропии (2) испарения растворов системы от состава $Zn(CH_3)_2-Ga(CH_3)_3$.

Таблица 2. Параметры уравнения Вильсона, состав пара и коэффициенты активности системы $Zn(CH_3)_2(1)-Ga(CH_3)_3(2)$ при 303 К

x	$P_{\text{эксп}}$	$P_{\text{расч}}$	γ_1	γ_2	y_1	y_2	$G^{E/RT}$
0.7580	343.2	343.6	1.1555	1.0547	0.3632	0.6368	0.0755
0.4769	387.8	386.2	1.0238	1.1277	0.6189	0.3811	0.0696
0.2988	411.8	413.6	1.0032	1.1636	0.7957	0.2043	0.0430

$Ga-CH_3 \rightarrow Zn$. Энтальпия испарения сольвата (32.1 кДж/моль) отличается от аддитивной величины всего на 0.2 кДж/моль. В области составов 17–80 мол. % $Ga(CH_3)_3$ доминирует одна из структур сольватов, однако, энтальпия испарения остается ниже аддитивной величины. При значениях энергии диссоциации $D(Ga-CH_3) = 247 \pm 4$ и $D(Zn-CH_3) = 180 \pm 4$ кДж/моль [8] выполнение неравенства для энергий диссоциации специфических взаимодействий $D(Ga-CH_3 \rightarrow Ga) < D(Zn-CH_3 \rightarrow Zn)$ ($6.54 < 7.60$ кДж/моль) указывает на высокую роль дативной связи у $Ga(CH_3)_3$ [9]:



а поэтому донорные свойства атома углерода метильной группы и акцепторные свойства атома галлия в диметилгаллии ниже, чем в той же группе у атома цинка в диметилцинке. Поэтому энергия межмолекулярного взаимодействия $D(Zn-CH_3 \rightarrow Ga)$ может быть несколько выше благодаря донорным свойствам атома углерода метильной группы диметилцинка

$$D(Ga-CH_3 \rightarrow Ga), \text{ т.е. } D(Ga-CH_3 \rightarrow Zn) < < D(Ga-CH_3 \rightarrow Ga) < D(Zn-CH_3 \rightarrow Ga).$$

Если принять $D(Zn-CH_3 \rightarrow Ga) \approx D(Ga-CH_3 \rightarrow Ga) = 6.54$ кДж/моль, то, учитывая энтальпию испарения сольвата со структурой тригональной бипирамиды (30.25 кДж/моль), можно оценить величину $D(Ga-CH_3 \rightarrow Zn)$ равной 5.43 кДж/моль. Это максимальная оценка, поскольку не были учтены слабые дисперсионные взаимодействия.

Итак, выполнение неравенства в энергиях диссоциации в растворах системы $Zn(CH_3)_2-Ga(CH_3)_3$:
 $D(Zn-CH_3 \rightarrow Zn) = 7.60 > D(Zn-CH_3 \rightarrow Ga) \sim 6.54 >$
 $> D(Ga-CH_3 \rightarrow Ga) = 6.54 >$
 $> D(Ga-CH_3 \rightarrow Zn) = 5.35$ кДж/моль

является условием положительного отклонения от закона Рауля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
2. Соколовский А.Е., Баев А.К. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 1. С. 103.
3. Баев А.К., Соколовский А.Е. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 67. № 9. С. 1476.
4. Scheldrick G.M., Scheldrick W.S. // J. Chim. Soc., Section. A. 1970. P. 28.
5. Баев А.К. // Общая и прикладная химия. Минск. 1972. В. 5. С. 33.
6. Баев А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 43. № 6. С. 3.
7. Баев А.К. Химия газогетерогенных систем элементоорганических соединений. Минск: Наука и техника, 1987. 175 с.
8. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 1996. 298 с.
9. Баев А.К. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 399.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.1

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИНОДАЛИ И СПИНОДАЛИ
В ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОЙ СИСТЕМЕ МЕТОДОМ
ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ**

© 2001 г. Г. Н. Саркисов

*Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики,
Московская обл., г. Пущино*

Поступила в редакцию 15.03.2000 г.

Решения термодинамически согласованных приближенных уравнений теории жидкостей используются для построения линий фазового равновесия (бинодали) и линий абсолютной устойчивости однородных фаз (спинодали). Рассмотрена переходная область жидкость–пар для леннард-джонсовской системы.

Приближенные уравнения теории жидкостей широко применяются для исследования и определения термодинамических и структурных свойств жидкостей для самых различных потенциалов парного взаимодействия молекул [1, 2]. Для регулярных стабильных однофазных состояний адекватность термодинамически согласованных приближенных уравнений хорошо подтверждается результатами численных экспериментов. В то же время использование приближенных уравнений для описания свойств молекулярных систем в переходной области и для предсказаний линий фазовых равновесий или линий спинодали не столь плодотворно, что обусловлено несколькими причинами. Во-первых, приближенные интегральные уравнения теории жидкостей определяются так называемыми замыканиями или аппроксимацией бридж-функционалов, которые входят в точное уравнение Орнштейна–Цернике. Решения уравнений, представляющие собой корреляционные функции, далее используются для построения термодинамики исследуемых систем, причем в случае точных значений функций все термодинамические параметры согласованы. Под этим подразумевается то, что, например, сжимаемость, вычисленная по соответствующей формуле, тождественна полученной дифференцированием давления, вычисленного по формуле для давления.

В случае приближенных уравнений, а значит, и приближенных корреляционных функций, согласованность результатов, полученных по разным начальным термодинамическим выражениям, нарушается. Наиболее удачные приближения хорошо согласованы в регулярной однофазной стабильной области [3–8]. Однако с приближением к границам фазовых равновесий согласованность результатов падает, вследствие чего ситуация с выбором термодинамических формул, на которых может быть построена термодинамика фазо-

вых переходов, становится неоднозначной. Во-вторых, за редким исключением, приближенные уравнения теории жидкостей не имеют аналитических решений.

Получение численных решений в стабильной области не представляет в настоящее время каких-либо трудностей благодаря разработанным быстросходящимся и устойчивым алгоритмам решения уравнений [9, 10]. При приближении к линиям фазовых равновесий итерационные процедуры решения уравнений могут стать неустойчивыми, а численные решения – ложными. В-третьих, в переходной области существуют как физические, так и нефизические решения [10–12], весьма похожие внешне и отличающиеся в основном лишь асимптотическим поведением.

Линии фазового равновесия могли бы быть определены, если бы сами уравнения Орнштейна–Цернике или их решения содержали некоторый признак или особенность, указывающие на предел существования однофазных стабильных состояний. Такой особенностью могло бы быть исчезновение физического решения на границе раздела фаз. Эта идея обсуждалась в работе [13] и исходила из рассмотрения распределения Гиббса и теоремы Ван-Хова [14], в соответствии с которыми, область метастабильных состояний в термодинамическом пределе недостижима, причем уравнение Орнштейна–Цернике (*OZ*) рассматривалось как соответствующее лишь термодинамическому пределу.

Весь опыт применения уравнений *OZ*, однако, противоречит идее исчезновения решений на границе фазовых равновесий. Как аналитические, так и численные решения для различных моделей взаимодействия молекул и различных приближенных уравнений распространяются и на область метастабильных состояний, существующих

только для конечных систем, причем функции распределения в метастабильной области ничем качественно не отличаются от функций распределения в стабильной области. Объяснение этому можно найти в том, что свойства конечных систем при определенных условиях могут быть эквивалентны свойствам бесконечных систем [15]. Это означает, что термодинамические характеристики метастабильных состояний, реализуемые в конечных системах, эквивалентны термодинамическим характеристикам стабильных состояний в термодинамическом пределе. В работе [16] описан метод, с помощью которого результаты, полученные для малых систем, используются для описания бесконечных систем при фазовых переходах.

Таким образом, уравнение OZ может иметь физические решения, соответствующие метастабильным состояниям. Обоснование этого вывода дано в работе [17]. Все изложенное не означает, что не может существовать “однофазных” критериев, указывающих на процессы, возникающие в системе с приближением к границам фазового перехода. Хорошо известны эмпирический критерий плавления Линдемана [18] и критерий кристаллизации Хансена–Верле [19]. Однако эти критерии не могут быть никак связаны с исчезновением решения уравнения OZ на линии фазового равновесия.

Возможность описания метастабильных состояний с помощью уравнения OZ позволяет обратиться к стандартной процедуре описания фазовых переходов, опираясь на термодинамические равенства давлений p , температур T и химических потенциалов μ сосуществующих фаз. Более того, это означает, что могут быть определены и линии абсолютной устойчивости однородных фаз (спинодали). Оставаясь в рамках теории жидкостей, такое сравнение можно провести только для фазового перехода испарение–конденсация. Для описания фазового перехода кристаллизация–плавление необходимы дополнительные подходы для исследования состояния твердого тела и их согласование с приближениями теории жидкостей, поэтому в данной работе мы ограничимся описанием лишь первого случая. Насколько нам известно, в настоящее время имеется лишь один пример адекватного описания двухфазной области леннард-джонсовской системы на основе одного эмпирического замыкания уравнения OZ [5, 6].

В данной работе для описания переходной области леннард-джонсовской системы апробировано новое уравнение, предложенное в [8], которое было получено из анализа бридж-функционалов и обладало высокой термодинамической согласованностью в стабильных газовой и жидкой фазах.

УРАВНЕНИЕ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ И ИСХОДНЫЕ ФОРМУЛЫ

Все приближенные интегральные уравнения теории жидкостей для однородной системы имеют форму уравнения (OZ)

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

где $h(r) = g(r) - 1$ – парная корреляционная функция, $g(r)$ – радиальная корреляционная функция

$$g(r) = \exp[-\beta\Phi(r) + \omega(r)], \quad (2)$$

$\beta = 1/kT$, n – плотность, $\Phi(r)$ – энергия взаимодействия между молекулами, в данном случае потенциал Леннард-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (3)$$

Кроме того, непрямая часть потенциала средней силы $\omega(r)$ определяется как

$$\omega(r) = h(r) - C(r) + B[h(r)] = \gamma(r) + B[h(r)], \quad (4)$$

где $C(r)$ – прямая корреляционная функция, а $B[h(r)]$ – бридж-функционал, представляющий собой бесконечный ряд диаграмм, просуммировать который оказалось невозможным. В работе [8] была найдена аппроксимация (замыкание уравнения OZ) бридж-функционала

$$B = -\Omega^2/2 = [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - \gamma - 1, \quad (5)$$

$$g = \exp\{-\beta\Phi + [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - 1\}, \quad (6)$$

где

$$\Omega(r) = \omega(r) - n\beta\Phi_2(r). \quad (7)$$

В этих выражениях использовано разбиение потенциала взаимодействия на отталкивательную и притягивательную части согласно работе [20]

$$\Phi_1(r) = \begin{cases} \Phi(r) - \Phi(r_{\min}) & r \leq r_{\min}, \\ 0 & r \geq r_{\min}, \end{cases} \quad (8)$$

$$\Phi_2(r) = \begin{cases} \Phi(r_{\min}) & r \leq r_{\min}, \\ \Phi(r) & r \geq r_{\min}, \end{cases}$$

где r_{\min} – точка минимума потенциала.

Для нахождения линий фазового равновесия нам необходимо определить давление p и химический потенциал μ

$$\frac{p}{nkT} = 1 - \frac{n}{6kT} \int_0^{\infty} r \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r) \times 4\pi r^2 dr, \quad (9)$$

$$\beta\mu = \beta\mu^* + \ln(n\Lambda^3), \quad (10)$$

где $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ – термическая длина волны, а избыточный химический потенциал $\beta\mu^*$ может быть найден по формуле Кирквуда

$$\beta\mu^* = n \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty \frac{\partial \beta\Phi(r, \lambda)}{\partial \lambda} g(r, \lambda) \times 4\pi r^2 dr. \quad (11)$$

Формула (11) предполагает многократное вычисление радиальной корреляционной функции $g(r, \lambda)$ в зависимости от параметра включения взаимодействия λ . Эквивалентное точное выражение дано в работах [21, 22]:

$$\beta\mu^* = n \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \times \left[\frac{1}{2}h^2 - \frac{1}{2}hC - C + B + \int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B(r, \lambda)}{\partial \lambda} \right]. \quad (12)$$

В отличие от формулы (11) выражение (12) можно проинтегрировать непосредственно, что с учетом замыкания (5) приводит к следующему выражению [23]:

$$\int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B(r, \lambda)}{\partial \lambda} = \frac{h(r)}{\Omega(r)} \int_0^\Omega d\Omega \Omega \frac{\partial B(\Omega)}{\partial \Omega}. \quad (13)$$

Определение спинодали не требует процедуры сравнения термодинамических параметров. Как известно, линия предела абсолютной устойчивости соответствует стремлению к бесконечности изотермической сжимаемости.

$$K = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \rightarrow \infty. \quad (14)$$

Это означает, что приведенная обратная сжимаемость

$$\chi = \frac{K^0}{K} = 1 - n \int C(r) dr = 1/(1 + n \int h(r) dr) \quad (15)$$

стремится к нулю при приближении к линиям спинодали. Здесь $K^0 = 1/nkT$ – сжимаемость идеально-го газа при тех же термодинамических условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интеграл (13), входящий в выражение для избыточного химического потенциала, является приближенным в двух отношениях. Первое приближение связано с приближенностью самого бридж-функционала $B(r)$ (5); второе – с интегрированием левой части выражения (13), которое проводится в предположении $B = B(\Omega)$ и $\Omega(r, \lambda) = \lambda\Omega(r)$. Это предположение базируется на характере параметра взаимодействия, который всегда определяется как $\Phi(r, \lambda) = \lambda\Phi(r)$. При интегриро-

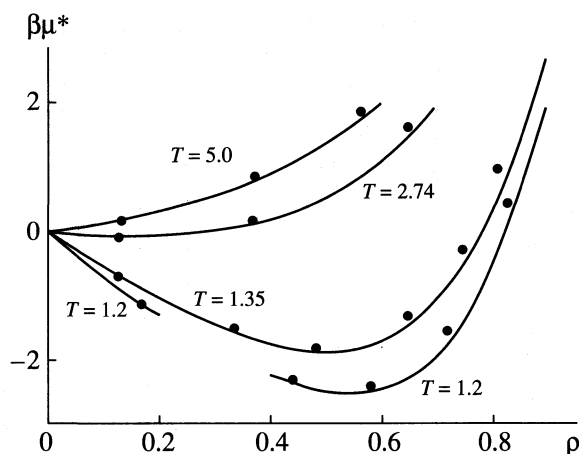


Рис. 1. Избыточный химический потенциал $\beta\mu^*$ леннард-джонсовской системы; точками отмечены значения, полученные из модифицированного уравнения состояния Бенедикта–Вебба–Рубина (MBWR) [24], аппроксимирующего результаты численных экспериментов.

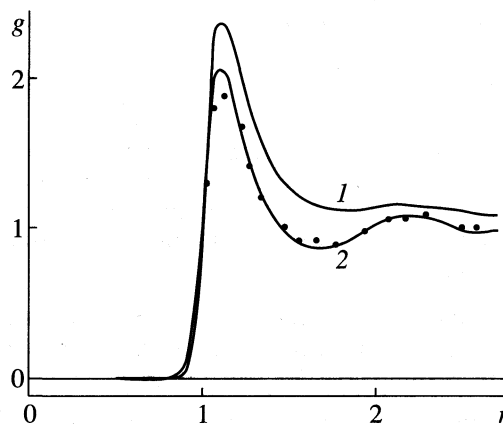


Рис. 2. Радиальные корреляционные функции $g(r)$ в системе Леннард-Джонса вблизи точек спинодали. Газовая ветвь 1 характеризуется следующими параметрами: $T^* = 1.1986$, $\rho = 0.14$, $\chi = 0.1075$, $p/nkT = 0.5054$, $\beta\mu^* = -1.0095$; жидкая ветвь 2: $\rho = 0.45$, $\chi = 0.0928$, $p/nkT = 0.0326$, $\beta\mu^* = -2.4118$.

вании выражения (13) всегда предполагается, что функции, входящие в формулы (11) или (12), например $h(r, \lambda)$, также могут быть выражены в форме $h(r, \lambda) = \lambda h(r)$. В работах [5, 6] замыкание уравнения OZ имело форму $B = B(s, r)$, $s = \gamma - n\beta\Phi_2$, $s(r, \lambda) = \lambda s(r)$. Правильность данной аппроксимации хорошо подтверждается результатами [5, 6].

На рис. 1 представлена зависимость $\beta\mu^*$ от приведенной плотности $\rho = n\sigma^3$ при приведенных температурах $T^* = kT/\epsilon$. Там же показаны результаты, полученные по уравнению состояния Бенедикта–Вебба–Рубина (MBWR), аппроксимирующего многочисленные результаты численных экспериментов [24]. Видно очень хорошее согласие результатов, небольшие расхождения наблю-

Таблица 1. Равновесие пар–жидкость в леннард-джонсовской системе

T^*	$\rho_{\text{п}}$	$\rho_{\text{ж}}$	$-\tilde{\mu}^*$	p^*	Примечания
0.7	0.0029	0.834	4.11	0.0020	Эмпирическое замыкание [5]
1.0	0.0327	0.679	3.77	0.0271	
1.2	0.0913	0.516	3.68	0.0738	
0.7	0.0026	0.838	4.20	0.0018	Эмпирическое замыкание [6]
1.0	0.0305	0.695	3.81	0.0256	
1.2	0.0871	0.551	3.70	0.0717	
0.7	0.00007	0.864	6.64	0.00005	Среднесферическая модель [5]
1.0	0.0092	0.732	4.81	0.0087	
1.2	0.0460	0.627	4.10	0.0444	
0.7	0.0016	0.821	4.67	0.0020	Настоящая работа
1.0	0.0230	0.675	4.04	0.0197	
1.2	0.0715	0.532	3.79	0.063	
0.7	0.0020	0.843	4.37	0.0014	Уравнение состояния MBWR
1.0	0.0295	0.702	3.83	0.0250	
1.2	0.1050	0.569	3.62	0.0780	
1.0	0.0281	0.698			Численный эксперимент [25]
1.0	0.0261	0.703			Численный эксперимент [26]

даются лишь в окрестности критической точки $T^* \approx 1.31$, $\rho \approx 0.31$, в которой получение очень точных результатов затруднено как в численных экспериментах, так и с помощью приближенных уравнений.

Термодинамические условия равновесия фаз в данной работе определялись по равенству приведенных температур T^* , давлений $p^* = \rho\sigma^3/\epsilon$ и химических потенциалов $\tilde{\mu}^* = \mu^*/\epsilon + T^* \ln \rho$. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены данные [5, 6] и результаты обработки численных экспериментов (MBWR). Кроме того, в табл. 1 приведены данные, полученные с помощью среднесферического замыкания (MSA, mean spherical approximation) и некоторые конкретные результаты численных экспериментов [25, 26]. Видно, что, за исключением результатов, полученных из среднесферической модели, все они хорошо коррелируют между со-

бой в пределах, не влияющих на качественные и количественные выводы. В табл. 2 даны точки, в которых приведенная обратная сжимаемость $\chi = 0$. Отметим, что хотя решения приближенных уравнений существуют и в метастабильной области, достичь линий спинодали удается не всегда. Так, если со стороны жидкой фазы решения, как правило, существуют вплоть до линий спинодали, то со стороны газовой фазы решения могут не достичь указанной линии, которая в этом случае определяется, как сделано в настоящей работе, экстраполяцией соответствующих данных. Отметим, что полоса недостижимости представляет собой весьма узкую область. Из табл. 2 видна хорошая корреляция между результатами настоящей работы и данными [5, 6].

И наконец на рис. 2 приведены корреляционные функции, полученные в непосредственной близости от линий спинодали в метастабильной области. Точками отмечены результаты расчетов методом Монте-Карло, соответствующие работе [27]. Отметим несколько неустойчивый, хотя и небольшой, разброс результатов численного эксперимента. По-видимому, это объясняется тем, что получение надежных результатов в метастабильной области даже в численных экспериментах является непростой задачей.

Таблица 2. Точки спинодали леннард-джонсовской системы

T^*	$\rho_{\text{п}}$	$\rho_{\text{ж}}$	$\rho_{\text{п}}$	$\rho_{\text{ж}}$	$\rho_{\text{п}}$	$\rho_{\text{ж}}$
	I		II		III	
0.7	0.028	0.666	0.028	0.676	0.029	0.675
1.0	0.086	0.552	0.077	0.567	0.086	0.550
1.2	0.161	0.446	0.141	0.470	0.158	0.435

Примечание. I – данные [5], II – [6], III – результаты настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. № 4. P. 587.

2. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 625.
3. *Verlet L.* // Mol. Phys. 1981. V. 42. № 5. P. 1291.
4. *Zerah G., Hansen J.P.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2336.
5. *Der-Ming Duh, Haymet A.D.J.* // Ibid. 1995. V. 103. № 7. P. 2625.
6. *Der-Ming Duh, Heyderson D.* // Ibid. 1996. V. 104. № 17. P. 6742.
7. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.
8. *Martynov G.A., Sarkisov G.N., Vompe A.G.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 8. P. 3961.
9. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
10. *Lomba E.* // Ibid. 1989. V. 68. № 1. P. 87.
11. *Belloni L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 10. P. 8080.
12. *Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 73. № 3. С. 552.
13. *Мартынов Г.А.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
14. *Uhlenbeck G.T., Ford G.W.* Lectures in Statistical Mechanics. Providence: Am. Math. Soc., 1963.
15. *Adams D.J.* // Mol. Phys. 1979. V. 37. № 1. P. 211.
16. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Benjamin, 1963.
17. *Sarkisov G.N.* // J. Chem. Phys. In press.
18. *Baus M.* // J. Stat. Phys. 1987. V. 47. № 5/6. P. 1129.
19. *Hansen J.P., Verlet L.* // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 1. P. 151.
20. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen C.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 10. P. 5237.
21. *Kjellander R., Sarman S.* // Ibid. 1989. V. 90. № 5. P. 2768.
22. *Lee L.L.* // Ibid. 1992. V. 97. № 11. P. 8606.
23. *Саркисов Г.Н., Вомпе А.Г., Мартынов Г.А.* // Докл. РАН. 1996. Т. 351. № 2. С. 218.
24. *Johnson J.K., Zollweg J.A., Gubbins K.E.* // Mol. Phys. 1993. V. 78. № 3. P. 591.
25. *Panagiotopoulos A.Z.* / Ibid. 1987. V. 61. № 4. P. 813.
26. *Adams D.J.* // Ibid. 1976. V. 32. № 2. P. 647.
27. *Nicolas J.J., Gubbins K.E., Street W.B., Tidesley D.J.* // Ibid. 1979. V. 37. № 5. P. 1429.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ УРАНОНИОБАТА КАЛИЯ

© 2001 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, Е. В. Сулейманов,
В. Л. Тростин, М. И. Алимжанов, А. В. Макаров

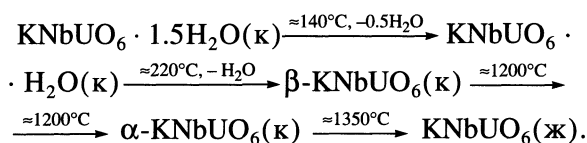
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 28.03.2000 г.

Определены стандартные энтальпии образования при 298.15 К кристаллических α -KNbUO₆, β -KNbUO₆ и KNbUO₆ · 1.5H₂O. Изучена температурная зависимость теплоемкости α -KNbUO₆, KNbUO₆ · 1.5H₂O в интервале 5–300 К и β -KNbUO₆ в области 55–300 К. Вычислены термодинамические функции и константы равновесия реакций синтеза уранониобатов калия для ряда температур.

По данным [1–4] уранониобат калия существует в виде двух кристаллических модификаций: α -KNbUO₆ и β -KNbUO₆, каждая из которых имеет индивидуальный набор рентгенографических и ИК-спектроскопических характеристик. Кристаллическая структура обеих модификаций построена из слоев состава [NbUO₆]_∞²⁻, между которыми расположены катионы калия [1–4]. Кислородными координационными многогранниками ниобия и урана являются квадратная пирамида NbO₅ и пентагональная бипирамида UO₇, которые, соединяясь экваториальными ребрами, образуют в слоях бесконечные параллельные цепи. В α -KNbUO₆ расстояние между слоями достаточно большое и составляет 7.67 Å; связь между слоями осуществляется только через катионы калия. Именно поэтому данная модификация уранониобата калия является катионнообменной матрицей для получения целого ряда соединений с общей формулой A^k(NbUO₆)_k · nH₂O, где A – k-валентный элемент [1,2]. В β -KNbUO₆ слои расположены существенно ближе (6.56 Å), и в их взаимодействие, кроме связей калия с кислородом, вносят вклад атомы ниобия, которые координируют атомы кислорода соседнего слоя. При контакте с водой α -KNbUO₆ образует устойчивые на воздухе кристаллы KNbUO₆ · 1.5H₂O, где в структуре на одну элементарную ячейку приходится 12 молекул воды.

По данным дифференциально-термического анализа авторами [1, 2] установлено, что нагревание кристаллогидрата сопровождается следующими превращениями:



При быстром охлаждении расплав кристаллизуется с образованием β -KNbUO₆, при медленном

охлаждении расплава на полированной платиновой поверхности образуется монокристалл α -KNbUO₆ [1].

Синтез α -KNbUO₆ осуществляли путем ступенчатого нагрева до 1200°C (с шагом 400 К) в течение 4 ч тщательно растираемой на каждой стадии механической смеси карбоната калия (марки “х. ч.”), оксида ниобия (V) (марки “о.с.ч.”) и нитрата уранила (марки “х.ч.”). Кристаллогидрат KNbUO₆ · 5H₂O получали обработкой α -KNbUO₆ кипящей водой в течение 48 ч, β -KNbUO₆ – нагреванием до 600°C со скоростью 10 К/мин кристаллогидрата с последующим выдерживанием при этой температуре в течение 24 ч.

Элементный состав полученных образцов уранониобатов калия определяли методом электронно-зондового микроанализа с помощью микроскопа SEM 515 фирмы PHILIPS, оснащенного энергодисперсионным анализатором EDAX 9900 [5]. Содержание кристаллизационной воды определяли гравиметрически. В пределах погрешностей использованных методов (1–2 ат. %) состав соединений отвечал формульному. По данным рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов, выполненных с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (CuK_α-излучение) и спектрометра SPECORD M80, синтезированные образцы представляли собой индивидуальные соединения, полностью идентичные описанным в [1, 4].

В данной работе приведены результаты определения стандартных энтальпий образования и измерения изобарной теплоемкости уранониобатов калия.

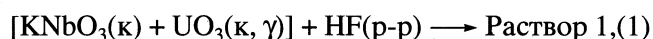
Термохимия уранониобатов калия. Энтальпии химических реакций определяли в адиабатическом калориметре С.М. Скуратова, принципы работы которого подробно изложены в [6]. Все эксперименты проводили в тefлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего объемом 5 см³, куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего объемом 15 см³ с раствором

фтористоводородной кислоты. Смешивание реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда с помощью тefлонового бойка. Внешняя поверхность ампулы тщательно притерта к внутренней поверхности тонкостенного медного цилиндра, где расположены нагреватель ($R = 400$ Ом) и спай медь-константановых термопар. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного стакана с крышкой. Стакан помещен в адиабатическую оболочку – сосуд, наполненный водой и снабженный мешалкой и нагревателем. Температуру в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления (с погрешностью ± 0.001 К) и цифровым вольтметром Щ-1516, включенным в мостовую схему.

В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, для чего использовали стандартную схему измерения работы электрического тока. Время измеряли с точностью 0.1 с, что составляло 0.02% от периода пропускания тока (600 с). Падения напряжения на нагревателе калориметрической ампулы и эталонной катушке сопротивления ($R = 10$ Ом) определяли с погрешностью 0.06%. Ошибка определения массы вещества была менее 0.01%.

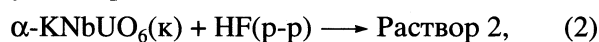
Для оценки ошибки калориметрического опыта определяли энтальпию растворения KCl (марки “ос. ч.”) в бидистиллированной воде при $T = 298.15$ К (0.278 моль KCl в 1000 г H_2O). Среднее значение по результатам девяти измерений составило 17.49 ± 0.34 кДж/моль (соответствующее температурное значение равно 17.58 ± 0.34 кДж/моль [7]). Необходимо заметить, что суммарная относительная погрешность зависит от величины тепловыделения, а также чистоты и однородности исследуемых образцов; она составляла 1.5–2.0%. Погрешности энтальпий реакций выражали доверительным интервалом с вероятностью 95%. Суммарную погрешность расчета стандартных энтальпий образования уранониобатов калия определяли с помощью закона сложения ошибок.

Была выбрана следующая термохимическая схема для расчета стандартных энтальпий образования изученных веществ. При $T = 298.15$ К определяли энтальпию реакции стехиометрической смеси ниобата калия и оксида урана с водным раствором фтористоводородной кислоты при соотношении реагентов 1 моль смеси: 260 моль HF: 800 моль H_2O

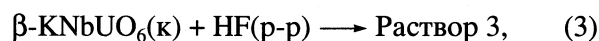


$$\Delta_r H_1^\circ(298) = -250.62, -250.33, -250.00, -252.18, -251.06 \text{ кДж/(моль смеси)} \text{ (средний результат } \Delta_r H_1^\circ(298) = -250.84 \pm 0.76 \text{ кДж/(моль смеси)).}$$

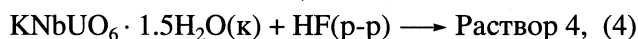
При тех же условиях определяли энтальпии следующих реакций:



$$\Delta_r H_2^\circ(298) = -226.10, -227.89, -227.14, -226.85, -227.23 \text{ кДж/моль (средний результат } \Delta_r H_2^\circ(298) = -227.04 \pm 0.63 \text{ кДж/моль);}$$

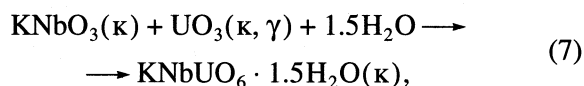
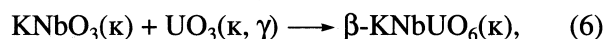
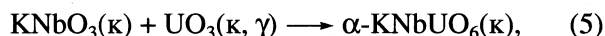


$$\Delta_r H_3^\circ(298) = -204.96, -204.53, -203.42, -203.87, -204.73 \text{ кДж/моль (средний результат } \Delta_r H_3^\circ(298) = -204.30 \pm 0.57 \text{ кДж/моль);}$$



$$\Delta_r H_4^\circ(298) = -206.08, -208.97, -207.53 \text{ кДж/моль (средний результат } \Delta_r H_4^\circ(298) = -207.53 \pm 1.67 \text{ кДж/моль).}$$

Прежде всего отметим, что комплексообразование ниобия в подобных растворах [8] практически полностью смещает равновесие реакций (1)–(4) вправо. Поскольку атомные отношения реагентов в левых частях уравнений (1)–(4) одинаковы, полагали, что растворы, образующиеся в результате указанных реакций, тождественны. Поправка на разбавление исходного раствора HF 1.5 молями воды (содержание воды в растворе 4 по сравнению с раствором 1 больше на 1.5 моля) в пределах погрешностей измерений была близка к нулю. С учетом сделанных замечаний вычитание уравнения (2), (3) или (4) из уравнения (1) приводит к схемам следующих процессов:



энтальпии которых по закону Гесса соответственно равны (кДж/моль): $\Delta_r H_5^\circ(298) = -23.80 \pm 0.99$, $\Delta_r H_6^\circ(298) = -46.54 \pm 0.95$, $\Delta_r H_7^\circ(298) = -43.31 \pm 1.83$. По этим величинам и известным энтальпиям образования кристаллического $KNbO_3$ (-1346.8 кДж/моль [9]), жидкой воды (-285.83 ± 0.04 кДж/моль [10]) и кристаллического UO_3 вычисляли стандартные энтальпии образования при $T = 298.15$ К кристаллических уранониобатов калия (кДж/моль): $\Delta_r H^\circ(298, \alpha\text{-KNbUO}_6, к) = -2594.5 \pm 1.5$, $\Delta_r H^\circ(298, \beta\text{-KNbUO}_6, к) = -2617.0 \pm 1.5$, $\Delta_r H^\circ(298, KNbUO_6 \cdot 1.5H_2O, к) = -3042.5 \pm 2.0$.

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции. Теплоемкость (C_p) кристаллических уранониобатов калия измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре, элементы конструкции которого, методика измерений и калибровки описаны в [11]. Вещество поме-

Таблица 1. Теплоемкость и термодинамические функции $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

T, K	C_p , Дж/(моль К)	$H(T)-H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль К)	$-[G(T)-H(0)]$, кДж/моль
5	0.2049	0.00027	0.06966	0.00008
10	1.609	0.0041	0.5461	0.00135
20	9.100	0.05301	3.636	0.01971
30	20.70	0.2005	9.458	0.08320
40	34.50	0.4757	17.28	0.2154
50	49.60	0.8964	26.60	0.4337
60	64.90	1.468	36.98	0.7508
70	79.20	2.191	48.09	1.176
80	92.00	3.048	59.52	1.174
90	103.4	4.027	71.04	2.366
100	113.4	5.111	82.45	3.134
110	123.5	6.295	93.73	4.015
120	134.6	7.586	105.0	5.008
130	145.2	8.985	116.1	6.114
140	154.3	10.48	127.3	7.331
150	162.2	12.07	138.2	8.658
160	169.7	13.73	148.9	10.09
170	177.4	15.46	159.4	11.64
180	185.8	17.28	169.8	13.28
190	193.2	19.17	180.0	15.03
200	200.0	21.14	190.1	16.88
210	206.2	23.17	200.0	18.83
220	212.3	25.27	209.8	20.88
230	218.7	27.42	219.3	23.03
240	225.0	29.64	228.8	25.27
250	231.0	31.92	238.1	27.60
260	236.7	34.26	247.3	30.03
270	242.3	36.65	256.3	32.55
280	247.6	39.10	265.2	35.15
290	252.5	41.60	274.0	37.85
298.15	256.6	43.68	281.0	40.11
300	257.5	44.15	282.6	40.63

щали в платиновую ампулу объемом 7.5 см^3 . Температуру измеряли германиевым (в области 5–15 К) и платиновым (15–300 К) термометрами сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений определяли теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями C_p бензойной кислоты [12] в пределах 2.0% при $T < 10 \text{ К}$, 0.9% при $T = 10\text{--}30 \text{ К}$ и 0.3% при более высоких температурах. Таким же был раз-

брос экспериментальных значений теплоемкости изученных веществ около усредняющей кривой.

Теплоемкости $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (88 экспериментальных точек в интервале 5–300 К), $\alpha\text{-KNbUO}_6$ (92 экспериментальные точки в интервале 5–300 К) и $\beta\text{-KNbUO}_6$ (54 экспериментальные точки в интервале 55–300 К) монотонно возрастают без видимых аномалий. Экстраполяции кривых теплоемкости $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-KNbUO}_6$ ниже интервала измерений проводили по уравнениям $C_p = 3D(105.8/T)$ и $C_p = 2D(87.04/T)$ соответственно, в которых коэффициенты и характеристические температуры были найдены по экспериментальным значениям теплоемкости веществ в области 7–14 К. Полученные уравнения описывают экспериментальные значения C_p указанных веществ при $T = 7\text{--}14 \text{ К}$ с погрешностью 1.0% ($\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) и 0.8% ($\alpha\text{-KNbUO}_6$). Приняли, что и при более низких температурах эти уравнения описывают теплоемкости изученных веществ с той же точностью. В случае $\beta\text{-KNbUO}_6$ экстраполяцию кривой теплоемкости ниже интервала измерений проводили по методу Келли–Паркса [13], в котором в качестве вещества сравнения использовали $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: $C_p(\beta\text{-KNbUO}_6) = (0.2123 + 0.07132T)C_p^\circ(\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$. Коэффициенты в указанном уравнении находили методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям C_p для $\text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-KNbUO}_6$ в интервале 55–75 К. Полученные уравнения описывают экспериментальные значения C_p ($\beta\text{-KNbUO}_6$) в указанном интервале температур с погрешностью 0.4%.

Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии ураниобатов калия. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости веществ приведены в табл. 1–3.

По абсолютным энтропиям ураниобатов калия (табл. 1–3) при $T = 298.15 \text{ К}$ и соответствующих простых веществ (64.68 ± 0.21 , К (к) [7]; 36.57 ± 0.21 , Nb (к) [14]; 50.21 ± 0.70 , U (к) [15]; 205.037 ± 0.033 , O_2 (г); 130.570 ± 0.033 Дж/(моль К), H_2 (г)[10]) вычисляли стандартные энтропии образования веществ (Дж/(моль К)):

$$\Delta_r S^\circ(298, \text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -835.2 \pm 2.1,$$

$$\Delta_r S^\circ(298, \alpha\text{-KNbUO}_6, \text{к}) = -502.4 \pm 2.1,$$

$$\Delta_r S^\circ(298, \beta\text{-KNbUO}_6, \text{к}) = -561.2 \pm 4.0.$$

По этим величинам и стандартным энтальпиям образования вычисляли стандартные функции

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции α -KNbUO₆

T, К	C _p , Дж/(моль К)	H(T)-H(0), кДж/моль	S(T), Дж/(моль К)	-[G(T)-H(0)], кДж/моль
5	0.2456	0.00032	0.08352	0.00010
10	1.750	0.00475	0.6359	0.00161
20	9.400	0.05603	3.886	0.02170
30	22.15	0.2106	9.975	0.08867
40	38.40	0.4071	18.39	0.2285
50	50.80	0.9489	28.20	0.4611
60	64.00	1.529	38.73	0.7953
70	76.80	2.233	49.57	1.237
80	89.60	3.065	60.66	1.787
90	102.0	4.025	71.95	2.450
100	111.3	5.094	83.20	3.226
110	121.1	6.254	94.25	4.114
120	132.1	7.521	105.3	5.111
130	138.8	8.877	116.1	6.219
140	142.0	10.28	126.5	7.432
150	146.0	11.72	136.5	8.748
160	152.7	13.21	146.1	10.16
170	159.8	14.78	155.6	11.67
180	166.2	16.41	164.9	13.27
190	172.2	18.10	174.0	14.97
200	178.0	19.85	183.0	16.75
210	183.8	21.66	191.8	18.63
220	189.2	23.52	200.5	20.59
230	194.5	25.44	209.0	22.63
240	199.8	27.41	217.4	24.77
250	205.2	29.44	225.7	26.98
260	210.7	31.52	233.8	29.28
270	216.3	33.65	241.9	31.66
280	222.1	35.85	249.9	34.12
290	227.7	38.10	257.8	36.66
298.15	232.4	39.97	264.2	38.79
300	233.5	40.40	265.6	39.27

Таблица 3. Теплоемкость и термодинамические функции β -KNbUO₆

T, К	C _p , Дж/(моль К)	H(T)-H(0), кДж/моль	S(T), Дж/(моль К)	-[G(T)-H(0)], кДж/моль
55	34.52	0.5851	15.01	0.2402
60	40.90	0.7731	18.27	0.3233
70	56.80	1.263	25.80	0.5425
80	71.30	1.906	34.36	0.8426
90	82.20	2.676	43.41	1.231
100	90.90	3.542	52.54	1.711
110	99.00	4.492	61.58	2.282
120	106.4	5.520	70.52	2.942
130	113.8	6.621	79.33	3.692
140	120.5	7.793	88.01	4.528
150	126.8	9.030	96.54	5.451
160	132.9	10.33	104.9	6.459
170	138.6	11.69	113.2	7.549
180	143.9	13.10	121.2	8.721
190	148.8	14.56	129.1	9.973
200	153.6	16.07	136.9	11.30
210	158.1	17.63	144.5	12.71
220	162.3	19.24	151.9	14.19
230	166.0	20.88	159.2	15.75
240	170.2	22.56	166.4	17.38
250	175.5	24.29	173.5	19.08
260	178.2	26.06	180.4	20.85
270	180.0	27.85	187.2	22.68
280	182.6	29.66	193.7	24.59
290	185.5	31.50	200.2	26.56
298.15	188.0	33.02	205.4	28.21
300	188.5	33.37	206.6	28.59

Таблица 4. Теплоемкость, абсолютная энтропия (Дж/(моль К)) и энтальпия (кДж/моль) образования реагентов реакций (8)–(10) при 298.15 К

Соединение	-Δ _f H°	S°(T)	C _p
K ₂ O [7]	362.33 ± 4.2	96.23 ± 6.28	71.96
Nb ₂ O ₅ [14]	1897.86 ± 1.67	137.24 ± 0.84	132.09
UO ₃ (κ, γ) [15]	1223.8 ± 1.2	98.62 ± 0.25	84.35
KNO ₃ [7]	494.55 ± 0.54	132.88 ± 0.42	95.06
K ₂ CO ₃ [7]	1153.11 ± 0.29	155.52 ± 0.42	114.4
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O [13]	3167.71 ± 2.51	505.43 ± 2.51	468.61
H ₂ O(г) [10]	241.82 ± 0.04	188.72 ± 0.05	33.58
NO ₂ (г) [10]	33.47 ± 0.84	240.16 ± 0.17	37.49
CO ₂ (г) [10]	393.51 ± 0.05	213.68 ± 0.04	37.11
O ₂ (г) [10]	0	205.03 ± 0.03	29.37

Гиббса образования при T = 298.15 К кристаллических уранониобатов калия (кДж/моль):

$$\Delta_f G^\circ(298, \text{KNbUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}, \kappa) = -2794.0 \pm 3.0,$$

$$\Delta_f G^\circ(298, \alpha\text{-KNbUO}_6, \kappa) = -2444.5 \pm 2.0,$$

$$\Delta_f G^\circ(298, \beta\text{-KNbUO}_6, \kappa) = -2449.5 \pm 2.5.$$

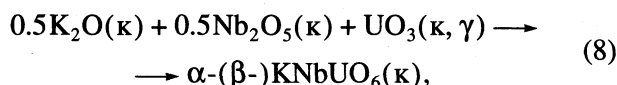
Термодинамика синтеза уранониобатов калия. По полученным и соответствующим литературным данным (табл. 4) вычисляли термодинамические функции образования при T = 298.15 К

Таблица 5. Стандартные термодинамические функции реакций (9) и (10)

T, К	$\Delta_r H^\circ(T)$, кДж/моль		$\Delta_r S^\circ(T)$, Дж/(моль К)		$\Delta_r G^\circ(T)$, Дж/моль	
	(9)	(10)	(9)	(10)	(9)	(10)
298.15	518.0 ± 3.0 (495.5 ± 3.0)	666.0 ± 4.0 (643.5 ± 4.0)	1328.0 ± 3.5 (1269.0 ± 4.5)	1564.0 ± 3.5 (1505.0 ± 5.0)	122.0 ± 4.0 (117.0 ± 4.5)	199.5 ± 5.0 (194.5 ± 5.5)
400	511.0 (484.0)	659.5 (632.5)	1308.0 (1236.0)	1546.0 (1474.0)	-12.0 (-10.5)	41.0 (43.0)
450	507.5 (478.5)	656.5 (627.5)	1300.0 (1225.5)	1538.5 (1461.5)	-77.5 (-71.5)	-36.0 (-30.0)
500	504.0 (472.5)	653.5 (622.0)	1292.5 (1210.5)	1532.5 (1450.5)	-142.5 (-132.5)	-112.5 (-103.5)

Примечание. Значение $\Delta(\nu C_p) = 68.3$ (-112.7) и -61.3(-105.5) Дж/К при $T = 298.15$ для реакций (9) и (10) соответственно. Результаты в скобках относятся к реакциям синтеза β -KNbUO₆, без скобок – к синтезу α -KNbUO₆.

кристаллических ураниобатов калия из кристаллических оксидов соответствующих металлов:



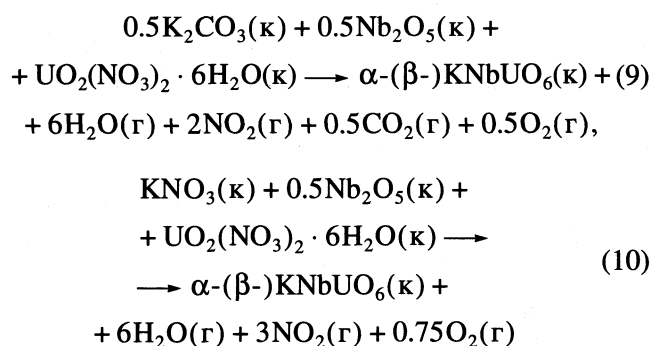
$$\Delta_r H_8^\circ(298) = -240.5 \pm 3.0 \text{ (-263.0} \pm 3.0) \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_r S_8^\circ(298) = 49.0 \pm 4.0 \text{ (-10.0} \pm 5.0) \text{ Дж/(моль К),}$$

$$\Delta_r G_8^\circ(298) = -255.0 \pm 4.0 \text{ (-260.0} \pm 4.5) \text{ кДж/моль,}$$

где результаты в скобках относятся к β -KNbUO₆, без скобок – к α -KNbUO₆.

В табл. 5 приведены вычисленные термодинамические функции реакций твердофазного синтеза ураниобатов калия:

Таблица 6. Стандартные термодинамические функции процесса β -KNbUO₆(κ) → α-KNbUO₆(κ)

T, К	$\Delta_r H^\circ(T)$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$\Delta_r G^\circ(T)$, кДж/моль	$K_p(T)$
298.15	22.5 ± 2.0	58.8 ± 4.5	5.0 ± 3.0	0.15
400	27.0	72.0	-2.0	2.0
600	36.0	90.0	-18.0	35
800	45.0	102.5	-37.0	250

Примечание. Значение $\Delta(\nu C_p) = 44.4$ Дж/К при $T = 298.15$ К.

В расчетах использовали второе приближение [16], принимая алгебраическую сумму теплоемкости реагентов $[\Delta(\nu C_p)]$ при $T = 298.15$ К постоянной:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \Delta(\nu C_p)(T - 298.15),$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298) + \Delta(\nu C_p) \ln(T/298.15).$$

По аналитическим зависимостям $\Delta_r G_i^\circ(T)$, кДж/моль, для синтеза α -KNbUO₆:

$$\Delta_r G_9^\circ(T) = (512.5 - 1.311T) \pm 0.5,$$

$$\Delta_r G_{10}^\circ(T) = (660.0 - 1.546T) \pm 0.5,$$

и синтеза β -KNbUO₆:

$$\Delta_r G_9^\circ(T) = (485.0 - 1.237T) \pm 1.0,$$

$$\Delta_r G_{10}^\circ(T) = (634.5 - 1.436T) \pm 1.0$$

вычисляли предельные температуры (температуры равновесности) реакций (9) и (10), выше которых при стандартном давлении указанные процессы становятся термодинамически возможными: $T_{\text{пр}} = 390$ и 392 К для реакции (9), $T_{\text{пр}} = 427$ и 442 К для реакции (10) синтеза α - и β -KNbUO₆ соответственно. Как следует из полученных результатов, большие положительные энтропии реакций (9) и (10) приводят к тому, что несмотря на их высокую эндотермичность, стандартная функция Гиббса анализируемых реакций быстро убывает с ростом температуры, и уже при $T = 450$ К их равновесие полностью смещено вправо. Например, константа равновесия реакции (9) при указанной температуре равна 1×10^{10} и 2×10^8 для α - и β -KNbUO₆ соответственно.

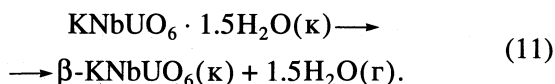
В табл. 6 приведены стандартные термодинамические функции твердофазного перехода двух модификаций ураниобата калия. По температурной зависимости $\Delta_r G^\circ(T) = (31.5 - 0.0842T) \pm \pm 1.5$ кДж/моль вычисляли предельную температуру перехода $T_{\text{пр}} = 375 \pm 1$ К. Таким образом, при $T > 375$ К термодинамически устойчивым является α -KNbUO₆, при $T < 375$ К – β -KNbUO₆.

Таблица 7. Стандартные термодинамические функции реакции (11)

T, K	$\Delta_r H^0(T),$ кДж/моль	$\Delta_r S^0(T),$ Дж/(моль К)	$\Delta_r G^0(T),$ кДж/моль	$K_p(T)$
298.15	63.5 ± 3.0	207.5 ± 4.5	1.5 ± 4.5	5.5×10^{-1}
400	61.5	202.0	-19.5	3.5×10^2
450	60.5	200.0	-29.5	2.5×10^3
500	60.0	198.0	-39.0	1.0×10^4

Примечание. Значение $\Delta(\nu C_p) = -18.2$ Дж/К при $T = 298.15$ К.

В заключение рассмотрим термодинамические функции реакции дегидратации кристаллогидрата ураниобата калия (табл. 7):



С учетом изменения физического состояния воды в реакции дегидратации (сублимация, $\Delta_s H^\circ(298) = 75$ кДж в расчете на 1.5 моль воды [10]), энтальпии перехода $\alpha\text{-KNbUO}_6 \longrightarrow \beta\text{-KNbUO}_6$ (-22.5 кДж/моль, табл.6) и энтальпии реакции (11) при $T = 298.15$ К (63.5 кДж/моль) энтальпию связи воды в структуре кристаллогидрата можно принять равной 7.5 кДж в расчете на 1 моль кристаллизационной воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33631а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулейманов Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород, ННГУ, 1994. 120 с.
2. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Егоров Н.П., Романенко И.М. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 1. С. 3.
3. Gasperin M. // Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. 2. 1986. V. 303. № 20. P. 1791.
4. Gasperin M. // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. P. 219.
5. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта и Г. Лава. М.: Мир, 1986. 354 с.
6. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. 2. 441 с.
8. Гибало А.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука, 1967. 352 с.
9. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
10. CODATA Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4.
11. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2414.
12. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерительная техника. 1974. № 7. С. 29.
13. Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M. // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. P. 1802.
14. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. 527 с.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. 1974. Вып. VII. 343 с.
16. Карякин Н.В. Химическая термодинамика. Н.Новгород: ННГУ, 1992. Ч. 2. 191 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.3:539.328

**ПСЕВДОИДЕАЛЬНАЯ ТОЧКА НА ДИАГРАММАХ
ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ И ЕЕ РОЛЬ
В ЭВОЛЮЦИИ БИНАРНЫХ АЗЕОТРОПОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ
ТЕМПЕРАТУРЫ (ДАВЛЕНИЯ)**

© 2001 г. Т. М. Кушнер, Г. В. Шутова, Л. А. Серафимов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 24.03.2000 г.

Введено понятие псевдоидеальной точки на кривой парожидкостного равновесия бинарной смеси. Показано, что смесь, соответствующая составу псевдоидеальной точки, характеризуется равенством коэффициентов активности обоих компонентов и экстремальным значением избыточного потенциала Гиббса. Получено термодинамическое уравнение скорости смещения псевдоидеальной точки при изменении температуры. Показано, что псевдоидеальная точка является переходимой (непереходимой) для азеотропов (по составу) при изменении внешних параметров только при наличии (отсутствии) точки Банкрофта на температурных зависимостях упругостей паров компонентов.

Термодинамические свойства неидеального раствора характеризуются избыточными термодинамическими функциями смешения: избыточной энергией Гиббса ΔG^E , избыточными энтальпией ΔH^E и энтропией ΔS^E . Так как для чистых компонентов избыточные термодинамические функции равны нулю, на концентрационных зависимостях этих функций имеются экстремумы. В точке экстремума избыточной энергии Гиббса при постоянстве давления p и температуры T

$$\left(\frac{d\Delta G^E}{dx_1}\right)_{p,T} = RT\left(x_1 \frac{\partial \ln j_1}{\partial x_1} + \ln j_1 + x_2 \frac{\partial \ln j_2}{\partial x_1} - \ln j_2\right) = 0. \quad (1)$$

В соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема,

$$x_1 \frac{\partial \ln j_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln j_2}{\partial x_2} = 0. \quad (2)$$

Тогда при $RT \neq 0$ имеем $\ln j_1 - \ln j_2 = 0$, т.е. $j_1 = j_2$.

Следовательно, в точке $d\Delta G^E/dx_1 = 0$ относительная летучесть компонентов неидеальной смеси при допущении об идеальности паровой фазы определяется как в идеальной смеси только отношением давлений паров чистых компонентов, при температуре кипения раствора

$$\alpha_{12} = \frac{p_1^0 j_1}{p_2^0 j_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} = \alpha_{12}^{ид}. \quad (3)$$

Назовем эту точку псевдоидеальной точкой. Для реального раствора в псевдоидеальной точке

$$y_1 = \frac{(p_1^0/p_2^0) \cdot x_1}{(p_1^0/p_2^0 - 1)x_1 + 1}, \quad (4)$$

где p_1^0 и p_2^0 – давления чистых компонентов при температуре кипения реального раствора

$$p_{общ} = p_1^0 x_1 j_1 + p_2^0 x_2 j_2 = j_1 (p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2) = p_{общ}^{ид} j_1, \quad (5)$$

где $p_{общ}^{ид}$ – общее давление пара идеального аналога.

Для систем с положительным отклонением от идеальности $j_i > 1$ $p_{общ} > p_{общ}^{ид}$, для систем с отрицательным отклонением $j_i < 1$ $p_{общ} < p_{общ}^{ид}$. Таким образом, за идеальный аналог реальной смеси выбрана смесь, в которой состояние чистых компонентов рассматривается при температуре кипения реального аналога. В системах с положительным (отрицательным) отклонением от идеальности в области малых концентраций x_1 значение $j_1/j_2 > 1$ ($j_1/j_2 < 1$). Следовательно, в этой концентрационной области для первых систем $\alpha^{ид} < \alpha^p$, для вторых – $\alpha^{ид} > \alpha^p$. По мере увеличения x_1 отношение j_1/j_2 уменьшается (возрастает), и после достижения псевдоидеальной точки в обоих случаях в приведенных соотношениях знак неравенства меняется на противоположный. Это значит, что кривые парожидкостного равновесия (ПЖР) реальной смеси и ее идеального аналога должны

пересечься в псевдоидеальной точке x_1^* . Это пересечение в точке j_1/j_2 описано в литературе [1], но этим и ограничена роль этой точки в парожидкостном равновесии.

Однако псевдоидеальная точка в азеотропных смесях в некотором роде является неординарной точкой диаграммы ПЖР, так как при изменении температуры (давления) при определенных условиях является непереходимой для азеотропов (по составу). В азеотропной точке $j_1/j_2 = p_2^0/p_1^0$, в псевдоидеальной точке $j_1 = j_2 \neq 1$. При изменении состава азеотропа с изменением температуры (давления) слияние азеотропной точки с псевдоидеальной возможно лишь при условии $p_1^0 = p_2^0$, т.е. при наличии точки Банкрофта на температурных кривых упругости паров чистых компонентов бинарной смеси. При отсутствии точки Банкрофта одновременное выполнение условий азеотропии и псевдоидеальной точки невозможно. Следовательно, при изменении температуры (давления) в этом случае азеотропная точка не может слиться с псевдоидеальной.

Таким образом, при отсутствии инверсии парциальных мольных теплот испарения, если компоненты азеотропной смеси имеют (не имеют) точку Банкрофта, то при изменении температуры (давления) состав азеотропа проходит (не проходит) всю концентрационную область $x_1 = 0-1$ мол. доли. Если в смеси происходит инверсия парциальных мольных теплот испарения, то на зависимости состава азеотропа от температуры (давления) возможны экстремумы и разрывы [2]. Более детально эти варианты рассмотрены в работе [3]. При отсутствии точки Банкрофта положительные (отрицательные) азеотропы расположены в диапазоне концентраций, ограниченном 100%-ным содержанием легкокипящего (тяжелокипящего) компонента и составом псевдоидеальной точки. Очевидно, что условием совмещения азеотропной и псевдоидеальной точек является равенство температуры кипения азеотропа температуре точки Банкрофта, так как только при этой температуре соблюдается условие $p_1^0 = p_2^0$. С учетом этого, а также равенства коэффициентов активности обоих компонентов в псевдоидеальной точке из уравнения $p_{\text{общ}} = p_1^0 x_1 j_1 + p_2^0 x_2 j_2$ следует, что в точке слияния $p_{\text{общ}} = p^B j_i^*$, где p^B – давление в точке Банкрофта, j_i^* – коэффициент активности любого компонента в псевдоидеальной точке. Следовательно, положительные (отрицательные) азеотропы достигают псевдоидеальной точки при $p_{\text{общ}} > p^B$ ($p_{\text{общ}} < p^B$).

Установленная связь между азеотропной и псевдоидеальной точками вызывает необходи-

мость исследования вопроса о смещении последней при изменении температуры. Анализ литературных данных показывает, что экстремум функции $\Delta G^E x_1$ в моноазеотропных смесях приходится преимущественно на область средних концентраций (0.4–0.6 мол. доли). Из симметричной модели условие псевдоидеальной точки запишется в виде

$$\ln j_1 - \ln j_2 = A(1 - x_1^*) - A x_1^{*2} = 0,$$

откуда $x_1^* = 0.5$, т.е. псевдоидеальная точка независимо от температуры и давления имеет эквимолекулярный состав.

Коэффициенты активности являются функцией состава, температуры и давления. Из полного дифференциала функции $\ln(j_1/j_2) = f(x_1^*, T, p)$, записанной для псевдоидеальной точки, можно выделить производную

$$\frac{dx_1^*}{dT} = - \left[\left(\frac{\partial \ln(j_1/j_2)}{\partial p} \right)_{T, x_1^*} dp + \left(\frac{\partial \ln(j_1/j_2)}{\partial T} \right)_{p, x_1^*} \right] / \left(\frac{\partial \ln(j_1/j_2)}{\partial x_1^*} \right)_{T, p} \quad (6)$$

Из допущения о том, что влияние давления в области, далекой от критического, на j_i мало, следует $(\partial \ln(j_1/j_2)/\partial p)_{T, x} = 0$. С учетом того, что $\partial \ln j_i / \partial T = -\bar{H}_i^E / RT^2$, уравнение (6) принимает следующий вид

$$\frac{dx_1^*}{dT} = \frac{\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E}{RT^2 (\partial \ln(j_1/j_2) / \partial x_1^*)_{T, p}} \quad (7)$$

где \bar{H}_i^E – парциальная избыточная мольная теплота смешения. Следует отметить, что значения числителя и знаменателя в этом уравнении берутся при температуре и составе смеси, соответствующих псевдоидеальной точке.

Для систем с положительным отклонением от идеальности $\partial \ln(j_1/j_2) / \partial x_1^* < 0$, а для систем с отрицательным отклонением $\partial \ln(j_1/j_2) / \partial x_1^* > 0$. Таким образом, направление смещения псевдоидеальной точки при изменении температур полностью определяется соотношением избыточных парциальных мольных теплот смешения и типом отклонения от закона Рауля. Из уравнения (7) следует, что в самом общем случае скорость смещения псевдоидеальной точки при изменении температуры должна быть весьма незначительна в силу выполнения неравенства

$$|\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E| \ll RT^2 \left| \left(\frac{\partial \ln(j_1/j_2)}{\partial x_1} \right)_{T, p} \right| \quad (8)$$

В настоящей работе рассматриваются только гомогенные смеси. Анализ показывает, что максимальное абсолютное значение производной

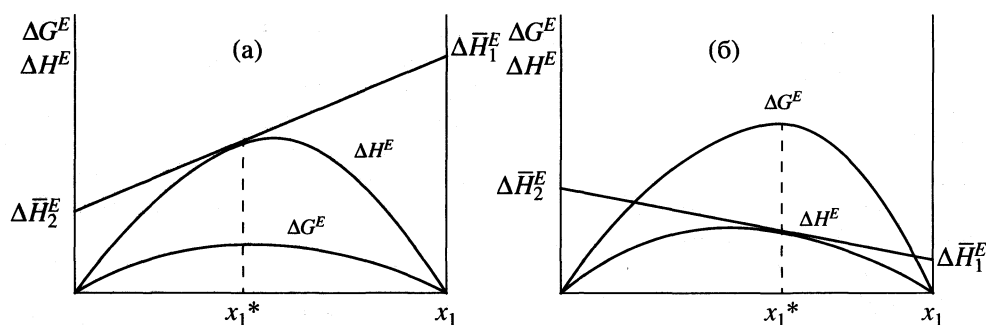


Рис. 1. Различные случаи взаимного расположения экстремумов функций $\Delta G^E - x_1$ и $\Delta H^E - x_1$.

$(\partial \ln(j_1/j_2)/\partial x_1)_T$ в гомогенных моноазеотропных смесях в средней области концентраций, где расположена псевдоидеальная точка, ≤ 4 [4]. В этой области концентраций, как правило, незначительна и разность избыточных парциальных мольных теплот смешения. Исходя из значения величин, входящих в уравнение (7), можно сделать вывод, что определяющий вклад в сохранение неравенства (8) вносит член RT^2 .

Для того чтобы наблюдалась сколько-нибудь значительная скорость смещения псевдоидеальной точки, например, равная 0.001 мол. доли/К для смесей со значением $\partial \ln(j_1/j_2)/\partial x_1 = 2$, разность $(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)$ должна быть ~ 1500 Дж/моль для смесей со значением $\partial \ln(j_1/j_2)/\partial x_1 = 4 - \sim 3000$ Дж/моль.

Очевидно, что такие высокие значения $(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)$ в области средних концентраций характерны для весьма ограниченного круга смесей. Рассмотрим этот вопрос несколько детальнее.

Знак и величина разности $(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)$ в псевдоидеальной точке определяются характером концентрационных зависимостей ΔH^E и ΔG^E , а также взаимным расположением экстремумов функции $\Delta H^E - x_1$ и $\Delta G^E - x_1$. На рис. 1 представлены два различных случая взаимного расположения экстремумов функций $\Delta H^E - x_1$ и $\Delta G^E - x_1$ для систем с положительным отклонением от идеальности. В соответствии с уравнением (7), для случая а значение $dx_1^*/dT < 0$, для случая б $-dx_1^*/dT > 0$. Очевидно, что если обе обсуждаемые зависимости близки к симметричным, то скорость смещения dx_1^*/dT практически постоянна. С другой стороны, заметные скорости смещения псевдоидеальной точки возможны в системах с сильной асимметрией одной или обеих зависимостей, а также в случае S-образной формы зависимости $\Delta H^E - x_1$, так как в последнем случае значения парциальных мольных теплот смешения могут суммироваться ввиду противоположности их знаков.

Характер концентрационной и температурной зависимостей избыточной теплоты смешения в

зависимости от структурных особенностей чистых компонентов, их способности к ассоциации и образованию межмолекулярных комплексов рассмотрен в [5]. Все бинарные системы разбиты на две группы: системы с водородными связями и без них. В первой группе выделены четыре подгруппы, во второй – три. Из семи подгрупп четыре характеризуются практически симметричной формой кривых $\Delta H^E - x_1$. В системах этих групп псевдоидеальная точка должна смещаться при изменении температуры очень незначительно. В системе с водородными связями, объединенных в остальных трех подгруппах, зависимость $\Delta H^E - x_1$ является асимметричной, вплоть до образования S-образной формы. В этих системах возможно заметное смещение псевдоидеальной точки, достигающее 0.001–0.005 моль/К, при условии высоких абсолютных значений теплот смешения.

Следует отметить, что на зависимости $x_1^* - T$ может быть слабо выраженный экстремум, если при изменении температуры либо качественно меняется характер зависимости $\Delta H^E - x_1$, либо изменяется взаимное расположение экстремумов $\Delta G^E - x_1$ и $\Delta H^E - x_1$. Полученные выводы о незначительной скорости смещения псевдоидеальной точки при изменении температуры подтверждены расчетным экспериментом с использованием модели Вильсона, которая для псевдоидеальной точки дает следующее выражение:

$$\ln \frac{x_1^* + x_2^* \Lambda_{12}}{x_2^* + x_1^* \Lambda_{21}} = \frac{\Lambda_{12}}{x_1^* + x_2^* \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2^* + x_1^* \Lambda_{21}}.$$

В работе [6] были получены параметры уравнения Вильсона для большого числа бинарных систем и было показано, что можно использовать один набор параметров бинарного взаимодействия в большом диапазоне давлений. Авторы пришли к выводу, что влияние изменения температуры, соответствующего техническому диапазону давлений (50–60080 мм рт. ст.), на параметры бинарного взаимодействия уравнений “локальных составов” соизмеримо с влиянием обычно имеющихся погрешностей экспериментального опре-

деления ПЖР. Этот вывод был сделан на примере большого количества бинарных систем, для которых известны экспериментальные данные по ПЖР. Точность описания составила $\Delta y_{\text{ср}} = 0.015\text{--}0.032$ мол. доли, $\Delta y_{\text{макс}} = 0.020\text{--}0.035$ мол. доли. Результаты этой работы позволили использовать полученные параметры уравнения Вильсона для расчета направления и средней скорости смещения псевдоидеальной точки в 18 бинарных азеотропных системах в интервале температур 10–150°C (таблица).

В таблице приведены средние скорости смещения псевдоидеальной точки во всем температурном интервале, на рис. 2 в качестве примера представлены температурные зависимости составов азеотропных и псевдоидеальных точек в двух бинарных системах. Изменение состава азеотропа при изменении температуры описывается уравнением Сторонкина–Морачевского [7], которое можно представить в виде

$$\frac{dx_1^{\text{аз}}}{dT} = -\frac{1}{\partial \ln(j_1/j_2)/\partial x_1} \cdot \frac{\bar{L}_1 - \bar{L}_2}{RT^2}, \quad (9)$$

где \bar{L}_1 и \bar{L}_2 – парциальные мольные теплоты испарения компонентов. Поделив уравнение (7) на уравнение (9), получим

$$\frac{dx_1^{\text{аз}}}{dT} / \frac{dx_1^*}{dT} = -\frac{(\partial \ln(j_1/j_2)/\partial x_1)_{x_1^*}}{(\partial \ln(j_1/j_2)/\partial x_1)^{\text{аз}}} \cdot \frac{\bar{L}_1 - \bar{L}_2}{(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)_{x_1^*}}$$

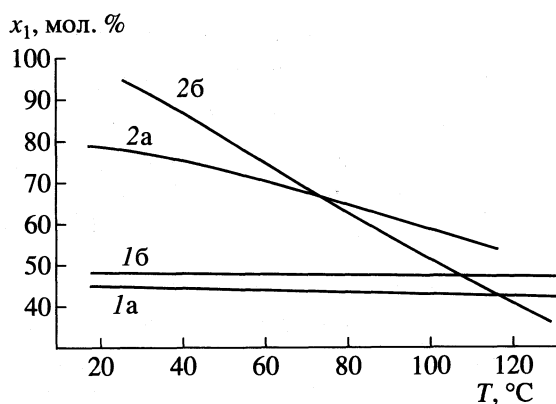


Рис. 2. Изменение составов псевдоидеальных точек (1) и азеотропных точек (2) в системах метилэтилкетон–вода (а) и ацетон–метанол (б) в зависимости от температуры.

Для гомогенных смесей обычно $\partial \ln(j_1/j_2)/\partial x_1$ является практически мало меняющейся величиной во всем концентрационном диапазоне,

$$\left(\frac{\partial \ln(j_1/j_2)}{\partial x_1}\right)_{x_1^*} \equiv \left(\frac{\partial \ln(j_1/j_2)}{\partial x_1}\right)^{\text{аз}}$$

отсюда

$$\frac{dx_1^{\text{аз}}}{dT} / \frac{dx_1^*}{dT} = \frac{\bar{L}_1 - \bar{L}_2}{(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)_{x_1^*}} = \frac{L_1^0 - L_2^0 + (\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)}{(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)_{x_1^*}}, \quad (10)$$

Скорость смещения псевдоидеальных точек при изменении температуры в бинарных системах, мол. доли/К

Система	$(dx_1^*/dT)_{\text{ср}} \times 10^4$	x_1^* , мол. %
ацетон–вода	–3.8	48.3–43.9
метилэтилкетон–вода	–3.7	46.9–42.0
бензол– <i>n</i> -пропанол	–4.3	61.0–54.6
ацетон–этанол	0.29	52.0–49.4
метанол–изобутилметилкетон	8.0	51.6–55.6
метанол–метилпропилкетон	1.4	50.6–53.0
ацетон–метанол	–1.7	49.2–47.6
метилацетат–вода	1.9	51.9–52.5
<i>n</i> -масляный альдегид– <i>трет</i> -бутанол	0.72	47.5–48.5
бутилформиат–изобутанол	–5.6	68.0–62.0
изобутилформиат–изобутанол	0.42	48.7–48.6
гептан–метилизобутилкетон	–2.5	55.0–57.1
изопропанол–толуол	3.0	53.7–50.3
пиридин–вода	3.9	60.3–66.1
метанол–метилэтилкетон	2.4	49.7–52.0
ацетон–гексан	7.1	58.5–62.3
диэтиловый эфир–хлороформ	–2.7	50.2–47.7
этанол–толуол	0.35	46.3–46.8

где L_1^0 и L_2^0 – теплоты испарения компонентов 1 и 2. Для подавляющего числа бинарных гомогенных смесей $|L_1^0 - L_2^0| \gg |(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)^{as}|$ [5].

Учитывая, что псевдоидеальная точка находится в средней области концентраций, то тем более правомочно считать, что и $|L_1^0 - L_2^0| \gg |(\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E)_{x_1^*}|$. Последнее неравенство означает, что $dx_1^{as}/dT \gg dx_1^*/dT$, т.е. в большинстве случаев скорость изменения состава азеотропа с изменением температуры намного больше скорости изменения состава псевдоидеальной точки. Это утверждение не исключает случаев, при которых эти скорости могут быть сопоставимы. Из уравнения (10) следует, что это возможно при малой разнице теплот испарения чистых компонентов в области средних концентраций, где мало различимы величины $|L_1^0 - L_2^0|$ и $|\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E|$. В качестве примера можно привести систему ацетон–гексан, где наличие указанных условий приводит к тому, что температурные зависимости состава азеотропа и псев-

доидеальной точки практически параллельны в интервале температур – 4–50°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 432 с.
2. ШUTOVA Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1982.
3. Раева В.М., Фролкова А.К., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 27.
4. Сафронова О.Н. Закономерности в рядах и сериях бинарных азеотропов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1985.
5. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1970. 252 с.
6. Баженова Е.Е. Получение полных моделей равновесия в промышленных смесях для широкого диапазона давлений: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1982.
7. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:547.495.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ПОЛИУРЕТАНОВ ПРИ 298.15 К И СТАНДАРТНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2001 г. Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев

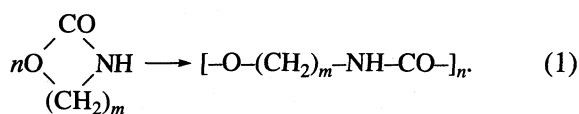
Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 27.03.2000 г.

По данным калориметрических измерений, выполненных в настоящей работе и опубликованных нами ранее, найдены энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$, энтальпии $\Delta_f H^\circ$, энтропии $\Delta_f S^\circ$, функции Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования и логарифмы термодинамических констант равновесия $\lg K_f^\circ$ реакций образования из простых веществ полидиметиленуретана, политриметиленуретана, поли-5-метилтриметиленуретана, поли-5,5-диметилтриметиленуретана и политетраметиленуретана в расчете на повторяющихся мономерных звеньев при $T = 298.15$ К. Выявлены зависимости полученных термодинамических характеристик от состава и структуры изученных полимеров. Сделаны оценки соответствующих свойств для ряда полиуретанов, еще неизученных экспериментально.

Настоящая работа продолжает серию публикаций [1–5], посвященных термодинамическим характеристикам ряда классов актуальных полимеров: углеводородным виниловым полимерам [1], полиалкенамерам [2], полилактонам [3], полиальдегидам [4] и полициклотримерам [5]. Полиуретаны являются одним из важнейших классов полимеров, нашедших широкое практическое применение, благодаря своим уникальным эксплуатационным характеристикам и экологической безопасностью [6]. Совершенствованию технологии и поиску новых путей получения полиуретанов посвящено значительное количество исследований [7–10]. Полагают, что одним из перспективных путей их получения является полимеризация циклоуретанов с раскрытием циклов [11]. В этом случае в зависимости от размеров цикла (числа метиленовых групп в цикле, в которых атомы водорода могут быть замещены на алкильные, арильные и другие радикалы) получают полимеры, в макромолекулах которых уретановые группы $[-NH-CO-O-]$ разобщены определенным числом, в частности, метиленовых групп



Это открывает возможности направленного регулирования свойств таких полиуретанов.

Ранее сообщалось о синтезе полиуретанов с числом метиленовых групп в повторяющихся звеньях от 4 до 12 [12], полученных по реакции поликонденсации изоцианатов и диолов [13–15]. Из калориметрически изученных полиуретанов (поли-

диметиленуретан(I), политриметиленуретан(II), поли-5-метилтриметиленуретан(III), поли-5,5-диметилтриметиленуретан(IV) и политетраметиленуретан(V)) только II и III получены по реакции (1). Попытки получения других (I, IV и V) пока закончились неудачей и причинами могут быть как термодинамические, так и кинетические факторы. Для выяснения принципиальной возможности и глубины превращения циклоуретанов в линейные полиуретаны необходимо определить термодинамические характеристики полимеров I–V по калориметрическим данным и использовать их в последующем для расчета стандартных энтальпий, энтропий и функций Гиббса реакции (1). Заметим, что стандартные термодинамические характеристики этого класса полимеров важны и сами по себе, поскольку наличие их открывает возможность термодинамических расчетов параметров любых реакций с участием изученных полиуретанов.

Целью настоящей работы является обобщение калориметрически полученных данных о термодинамических характеристиках полиуретанов I–V, поиск возможных закономерностей изменения свойств полиуретанов в зависимости от их состава и структуры, оценка на основе указанных зависимостей соответствующих свойств еще не изученных полимеров рассматриваемого ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные характеристики изученных образцов полиуретанов приведены в табл. 1. Все они получены в Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie, RWTH, Aachen, Germany. Видно, что элементный анализ соответствует формульному составу повторяющихся звеньев поли-

Таблица 1. Характеристики изученных образцов полиуретанов

Полимер	Брутто-формула	M , г/моль	Элементный анализ, мас. %			$M_n \times 10^3$	M_w/M_n	α , %	Литература	
			Способ определения	С	Н					N
Полидиметиленуретан (I)	$[C_3H_5NO_2]_n$	87.08	расчет	41.38	5.79	16.08	8.2	1.55	85	[13]
			опыт	41.61	6.25	15.73				
Политриметиленуретан (II)	$[C_4H_7NO_2]_n$	101.10	расчет	47.52	6.98	13.85	24	1.96	39	[11, 14]
			опыт	47.42	6.94	13.84				
Поли-5-метилтриметиленуретан (III)	$[C_5H_9NO_2]_n$	115.13	расчет	52.16	7.88	12.17	12.8	2.15	25	данные авторов
			опыт	51.87	7.82	11.93				
Поли-5,5-диметилтриметиленуретан (IV)	$[C_6H_{11}NO_2]_n$	129.16	расчет	55.80	8.58	10.84	45	2.04	6	[15]
			опыт	55.81	8.81	10.31				
Политетраметиленуретан (V)	$[C_5H_9NO_2]_n$	115.13	расчет	52.16	7.88	12.17	4.232	2.13	43	[13]
			опыт	51.78	7.95	11.86				

Обозначения: M_n – среднечисловая молекулярная масса; M_w/M_n – степень полидисперсности; α – степень кристалличности, M – молекулярная масса повторяющегося звена.

меров (анализатор Carlo Erba MOD 1106). Структуры повторяющихся звеньев полиуретанов доказаны 1H и ^{13}C ЯМР (спектрометр Bruker DPX 300 FT-NMR). Среднечисловые молекулярные массы и полидисперсность полиуретанов определены методом гель-проникающей хроматографии (методика подробно описана в работе [11]). Молекулярные массы $M_w > 5 \times 10^3$. Известно, что для полимеров такой и большей молекулярной массы практически отсутствует ее влияние на их термодинамические свойства [17]. Все изученные полиуретаны – частично кристаллические. Для I, II и V степень кристалличности α определены по данным рентгеноструктурного анализа [13, 14, 16], а для III и IV – по калориметрическим данным об измерениях теплоемкости C_p^o изученных образцов полимеров. Методика определения α калориметрическим методом подробно описана в работе [18]. В ней даны ссылки на оригинальные работы, в которых описаны методики синтеза, очистки и калориметрических исследований полимеров.

Для измерений энергий сгорания использован калориметр В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа. Конструкция калориметра аналогична описанной в [19]. С целью повышения точности измерений энергии сгорания в этом калориметре авторами [20] сделаны усовершенствования, которые позволили получать воспроизводимость результатов измерений с погрешностью 0.02%. Методика проведения опытов по измерению энергий сгорания принципиально не отличается от описанной в [19]. Давление кислорода в калориметрической бомбе составляло $\approx 3 \times 10^3$ кПа. Используемый в опытах

кислород по данным хроматографического анализа содержит в качестве примесей (мол. %) азот (0.8), оксид и диоксид углерода (0.002) и углеводороды (0.001). Газообразные продукты сгорания каждого опыта анализировались на содержание CO_2 и CO . Погрешность определения CO_2 – 0.04 мас. %, оксид углерода не обнаружен ни в одном из опытов (чувствительность анализа на CO составляет 6 мг). Энергетический эквивалент калориметра $W = 75914 \pm 13$ Дж/Ом (средний результат 10 опытов) получен по данным опытов по сжиганию эталонной бензойной кислоты марки К-1, полученной из ВНИИ метрологии ($\Delta_c U = -26454.4$ Дж/г). Значение W указано вместе с удвоенной среднеквадратичной ошибкой измерения δ , вычисленной по формуле

$$\delta = 2 \left(\sum x^2 / n(n-1) \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь x – отклонение каждого результата от среднего, n – число опытов. Определение W проводили перед началом сжигания каждого полимера. Надежность работы калориметра проверили в опытах по сжиганию эталонной янтарной кислоты в кристаллическом состоянии. Значение $\Delta_c H^o = -1492.1 \pm 0.3$ кДж/моль, полученное нами, совпало с указанным в паспорте $\Delta_c H^o = -1492.4 \pm 0.2$ кДж/моль, с погрешностью 0.017%. В опытах по сжиганию полимеров в качестве вспомогательных веществ для II, IV, V использовали бензойную кислоту, образцы полиуретанов I и III сжигали в полиэтиленовых ампулах. Значение $\Delta_c H^o$ применявшегося полиэтилена было определено нами в предварительных опытах и составляет -46320 ± 2.0 Дж/г.

Таблица 2. Данные опытов по определению энергии сгорания ($\Delta_c U$, Дж) частично кристаллического поли-5-метилтриметиленуретана ($-C_5H_9NO_2-$)_n ($\alpha = 25\%$)

№ опыта	$m(\alpha)$, г	$m(\text{пэ})$, г	$m(\text{хн})$, г	W , Дж/Ом	$\Delta R + \Delta(\Delta R)$, Ом	$-\Delta_c U$	$-\Delta_c U(\text{пэ})$	$-\Delta_c U(\text{хн})$	$-\Delta_c U(\text{HNO}_3)$	$\frac{M^a(\text{CO}_2)}{m^b(\text{CO}_2)} \times 100\%$	$-\Delta_c U(\alpha)$, Дж/г
1	0.1893	0.2640	0.0022	75914	0.223234	16946.5	12257.5	37.7	22.6	98.70	24451.7
2	0.1756	0.1479	0.0025	75914	0.147762	11217.3	6865.5	41.8	17.2	–	24446.3
3	0.1581	0.1706	0.0022	75914	0.155965	11839.9	7919.5	36.8	16.3	99.82	24464.7
4	0.1260	0.1816	0.0022	75914	0.152308	11562.5	8429.9	36.8	15.1	99.32	24441.7
5	0.1929	0.1970	0.0026	75914	0.183396	13922.3	9145.0	43.5	19.7	99.52	24437.9
6	0.4114	0.2717	0.0022	75914	0.299344	22724.6	12612.7	36.8	25.5	99.78	24427.9

Примечание. $-\Delta_c U(\alpha) = 2814 \pm 1.3$ кДж/моль; $-\Delta_c U^\circ(\alpha) = 2812.5 \pm 1.3$ кДж/моль; $-\Delta_c H^\circ(\alpha) = 2814.2 \pm 1.3$ кДж/моль; $\Delta_c U^\circ(\alpha)$ и $\Delta_c H^\circ(\alpha)$ – мольные энергии и энтальпии сгорания при стандартном давлении.

Таблица 3. Данные опытов по сжиганию частично кристаллических полиуретанов при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Полимер	Число опытов	$m(\alpha)$, г	$-\Delta_c U$, Дж	$\frac{m^a(\text{CO}_2)}{m^b(\text{CO}_2)} \times 100\%$	$-\Delta_c U$	$-\Delta_c U^\circ(\alpha)$	$-\Delta_c H^\circ(\alpha)$
					кДж/моль		
Полидиметилуретан	6	0.2218–0.5308	13 145.7–19 175.7	98.41–100.1	1486.0 ± 0.8	1485.7 ± 0.8	1484.5 ± 0.8
Политриметиленуретан	7	0.5063–0.5308	29 157–29 870	98.81–99.04	2100.4 ± 2.9	2099.1 ± 2.9	2101.1 ± 2.9
Поли-5,5-диметилтриметиленуретан	5	0.2809–0.4348	33 237.2–34 644.8	98.40–98.75	3389.6 ± 3.4	3387.9 ± 3.4	3391.0 ± 3.4
Политетраметиленуретан	7	0.1661–0.2855	23 782–27 019	99.83–99.90	2769.6 ± 2.0	2768.0 ± 2.0	2769.8 ± 2.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 впервые приведены экспериментальные данные по определению энергии сгорания поли-5-метилтриметиленуретана. Принятые обозначения: $m(\alpha)$, $m(\text{пэ})$, $m(\text{хн})$ – массы навесок исследуемого образца, вспомогательных веществ – полиэтилена и хлопчатобумажной нити соответственно; W – энергетический эквивалент calorimetра, $\Delta R + \Delta(\Delta R)$ – изменение сопротивления платинового термометра сопротивления с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U$ – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании веществ в опыте в условиях calorиметрической бомбы; $\Delta_c U(\text{пэ})$, $\Delta_c U(\text{хн})$, $\Delta_c U(\text{HNO}_3)$ – количество энергии, выделившейся в опыте при тех же физических условиях при сгорании полиэтилена и хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, а также энергия образования раствора азотной кислоты соответственно; $(m^a\text{CO}_2/m^b\text{CO}_2) \times 100\%$ – отношение масс CO_2 , найденной в продуктах сгорания полимера и вычисленной по его химической формуле; $\Delta_c U(\alpha)$ – мольные энергии сгорания III в условиях calorиметрической бомбы. Во всех случаях сгорание основного и вспомогательных

веществ было полным. При расчете $\Delta_c U(\alpha)$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание вспомогательного вещества и хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания веществ, образование раствора HNO_3 . По значениям $\Delta_c U(\alpha)$ для III вычислили $\Delta_c U^\circ(\alpha)$ и $\Delta_c H^\circ(\alpha)$ при стандартном давлении и $T = 298.15$ К. Методики расчетов $\Delta_c U^\circ(\alpha)$ по значениям $\Delta_c U(\alpha)$, а также $\Delta_c H^\circ(\alpha)$ по значениям $\Delta_c U^\circ(\alpha)$ аналогичны опубликованным в работе [19].

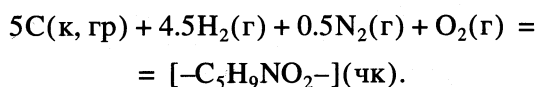
В табл. 3 в сжатой форме представлены данные опытов по сжиганию остальных полиуретанов. Принятые обозначения аналогичны приведенным в табл. 2. В колонках 3–5 (слева направо) приведены наименьшие и наибольшие значения, полученные в экспериментах. Соотношение масс основного и вспомогательного веществ в опытах было близко к 1 : 1; $\Delta_c U^\circ(\alpha)$ и $\Delta_c H^\circ(\alpha)$ – мольные энергии и энтальпии сгорания образцов полиуретанов при стандартном давлении и $T = 298.15$ К. Анализ газообразных продуктов сгорания на CO_2 показал, что количество его совпадает или немного меньше вычисленного по реакции окисления кислородом соответствующих соединений.

Таблица 4. Термодинамические параметры ($\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль; $\Delta_f S^\circ$, Дж/(К моль)) образования изученных полиуретанов в частично кристаллическом состоянии, аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа в расчете на моль повторяющегося звена полимера

Полимер	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f S^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$	$\lg K_f^\circ$
Полидиметиленуретан	410.5 ± 0.8	519.2 ± 1.1	255.7 ± 1.9	44.79
Политриметиленуретан	473.5 ± 2.9	637.0 ± 1.0	283.6 ± 3.2	49.68
Поли-5-метилтриметиленуретан	439.6 ± 1.3	728.9 ± 0.8	222.3 ± 1.5	38.99
Поли-5,5-диметилтриметиленуретан	541.9 ± 3.4	840.9 ± 4.2	291.2 ± 3.6	51.01
Политетраметиленуретан	484.0 ± 2.0	748.4 ± 0.8	260.9 ± 2.2	45.70

В последующих расчетах принимали, что сгорание полимеров было полным.

В табл. 4 представлены энтальпии $\Delta_f H^\circ$, энтропии $\Delta_f S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования изученных полиуретанов, а также логарифмы термодинамических констант равновесия $\lg K_f^\circ$ реакций образования полиуретанов из простых веществ в их стандартных состояниях при $T = 298.15$ К. По значениям $\Delta_c H^\circ$ (табл. 2 и 3), энтальпиям образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также по абсолютным значениям энтропий полимеров в соответствующих физических состояниях, по энтропиям углерода в форме графита, газообразных водорода и кислорода при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа, взятых в работах [13–16, 21], рассчитывали $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$. Функцию Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ вычисляли по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ для них, $\lg K_f^\circ$ – значениям $\Delta_f G^\circ$ как $\lg K_f^\circ = -\Delta_f G^\circ / 2.303R \times 298.15$ К. Все расчеты термодинамических параметров образования полимеров из простых веществ относятся к реакциям, аналогичным приведенной ниже для поли-5-метилтриметиленуретана при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа



В круглых скобках указаны физические состояния реагентов; к – кристаллический, гр – графит, г – газ, чк – частично кристаллический.

По данным табл. 4 на ЭВМ методом наименьших квадратов получены зависимости термодинамических характеристик рассмотренных полиуретанов от числа атомов углерода n в повторяющихся мономерных звеньях макромолекул для $T = 298.15$ К и стандартного давления. Оказалось, что несмотря на некоторые различия физических состояний (полиуретаны частично кристаллические, степени кристалличности изменяются от $\alpha = 6\%$ для IV и до 85% для I, аморфная часть полимера в высокоэластическом состоянии), все указанные зависимости описываются линейными уравнениями. Это объясняется, по видимому, тем, что группа CH_2 , на которую отли-

чаются друг от друга повторяющиеся мономерные звенья полиуретанов, вносит аддитивный вклад в соответствующие свойства, а различие степени кристалличности и связанного с этим вклада энтальпии плавления в соответствующие свойства, как следует из полученных зависимостей, относительно невелико. Однако для диметильного замещения в полиуретане IV отклонение имеет максимальное значение (4.8%), в случае монометильного замещения для полиуретана III отклонение обычное и не превышает тех, которые имеют место в случае полиуретанов без боковых заместителей.

Для энтальпий сгорания и образования полиуретанов в частично кристаллическом состоянии (кДж/моль) получены уравнения

$$\Delta_c H^\circ = 452.17 - 642.65n, \quad (3)$$

$$\Delta_f H^\circ = -309.0 - 36.75n, \quad (4)$$

где n – число атомов углерода в повторяющемся мономерном звене соответствующего полиуретана.

Отклонения экспериментальных значений $\Delta_c H^\circ$ от вычисленных по уравнению (3) не превышает 0.8% , а отклонения $\Delta_f H^\circ$, вычисленных по уравнению (4), составляет 4% . Для энтропий образования тех же полиуретанов (Дж/(К моль)) имеем

$$\Delta_f S^\circ = -203.7 - 106.77n, \quad (5)$$

а для функции Гиббса образования (кДж/моль)

$$\Delta_f G^\circ = -224.05 - 10.177n. \quad (6)$$

Отклонения экспериментальных значений $\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ от соответствующих значений, вычисленных по уравнениям (5) и (6), не превышает 0.99% и 4.8% соответственно. Размерность значений параметров образования та же, что и в табл. 4.

Уравнения (3)–(6) соответствуют прямым. Регулярность изменений значений термодинамических параметров с ростом n обусловлена соответствующими аддитивными вкладами CH_2 -групп при переходе от одного полиуретана к другому. По-видимому, повышенное значение отклонений параметров IV, вычисленных по уравнениям (3)–(6), связано с влиянием метильных групп заместителей и с малой степенью кристалличности этого полимера.

Таблица 5. Термохимические характеристики полиуретанов в частично кристаллическом состоянии, полученные по уравнениям (3)–(6) при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Полиуретаны	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К моль)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
Полигептаметилуретан	4046.4	566.2	951.1	295.2
Полиоктаметилуретан	4689.0	603.0	1057.9	305.4
Полинонаметилуретан	5331.7	639.7	1164.6	315.6
Полидекаметилуретан	5974.3	676.5	1271.4	325.8
Полиундекаметилуретан	6616.9	713.2	1378.1	336.0
Полидодекаметилуретан	7259.6	750.0	1484.9	346.2

Уравнения (3)–(6), по-видимому, можно использовать для оценки термодинамических параметров еще не изученных полиуретанов. Мы сделали это для полиуретанов с n от 7 до 12 (результаты приведены в табл. 5). Полагаем, что погрешности приведенных значений не превышают отклонений соответствующих экспериментальных данных от вычисленных по уравнениям (3)–(6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
2. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39А. № 7. С. 1193.
3. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 974.
4. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 2. С. 244.
5. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 602.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 65.
7. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 469 с.
8. Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. Вып. 2. С. 320.
9. Ishihara H. // J. Macromol. Sci. 1983–1984. V. 22. № 5–6. P. 763.
10. Летуновский М.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1998. Т. 40Б. № 12. С. 2089.
11. Neffgen S., Keul H., Hocker H. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1289.
12. Versteenger R.M., Sijbesma R.P., Meijer E.W. // Angew. Chem. 1999. B. 111. S. 3095.
13. Lebedev B.V., Kulagina T.G., Smirnova N.N. et al. // Macromolec. Chem. 2000. V. 201. In press.
14. Lebedev B.V., Smirnova N.N., Kiparisova E.G. // Ibid. 1997. V. 198. P. 41.
15. Lebedev B.V., Smirnova N.N., Telnoy V. // Ibid. 1996. V. 197. P. 3807.
16. Lebedev B.V., Вукота Т.А., Кипарисова Е.Г. et al. // Ibid. 1999. V. 200. P. 1863.
17. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Горьковск. гос. ун-т, 1989. С. 36.
18. Годовский Ю.К. Физико-химические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 127.
19. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 13, 30.
20. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и химической технологии. Межвузов. сб. Горький: Горьковск. гос. ун-т, 1975. Вып. 4. С. 109.
21. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123

**СТРУКТУРА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ
С ОДНИМ НЕЛЕТУЧИМ КОМПОНЕНТОМ**

© 2001 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев**, М. Б. Тихонов**

* Санкт-Петербургский технологический институт

** Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 18.04.2000 г.

С использованием метрики неполных потенциалов Гиббса получены аналоги трех законов Коновалова для случая двух- (жидкость–пар) и трехфазных (жидкость–пар–твердая соль) равновесий в системах, где один из компонентов практически отсутствует в паровой фазе. Показано, что эти аналоги полностью определяют возможные типы фазовых диаграмм указанных систем.

Системы с одним нелетучим компонентом давно привлекают внимание исследователей, в первую очередь в плане разработки процессов так называемой “солевой ректификации” (см., например, обзоры [1–3]). Тем не менее, в классических работах по термодинамике подобным системам уделено относительно мало внимания. Существенное развитие термодинамика этих систем получила в 70-х годах XX века [4, 5 и др.]. В последние годы интерес к таким системам снова возрос – значительное число публикаций посвящено экспериментальным исследованиям равновесий жидкость–пар и, особенно, их моделированию.

В ряде публикаций (см., например, [6, 7]) авторы продемонстрировали высокую эффективность использования метрики неполного потенциала Гиббса при решении задач термодинамики многокомпонентных систем с одним летучим компонентом (т.е. систем, в которых один из компонентов может быть формально объявлен “неравноправным”). Поскольку рассматриваемые в настоящей работе системы также могут быть формально отнесены к системам с “неравноправным” компонентом, вполне естественно ожидать, что и задачи термодинамики многокомпонентных систем с одним нелетучим компонентом могут быть легко и эффективно решены с использованием метрики соответствующего неполного потенциала Гиббса.

ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим n -компонентные ($n \geq 3$) системы, состоящие из $(n - 1)$ летучих компонентов W_i и одного нелетучего C , содержанием которого в па-

ровой фазе можно пренебречь ($x_C^{(v)} \approx 0$). Введем в рассмотрение неполный потенциал Гиббса фазы τ :

$$G_{[C]}^{(\tau)} = G^{(\tau)} - m_C^{(\tau)} \mu_C = \sum_{i=1}^{n-1} m_i^{(\tau)} \mu_i$$

(здесь и далее G – средний молярный потенциал Гиббса, μ_j – химический потенциал компонента j , m_j – число молей этого компонента) и сокращенное по нелетучему компоненту C концентрационное пространство молярных долей $y_i^{(\tau)} = m_i^{(\tau)} / [\sum_{j=1}^{n-1} m_j^{(\tau)}] = x_i^{(\tau)} / [\sum_{j=1}^{n-1} x_j^{(\tau)}]$ ($i = 1, \dots, n - 1$), которые будем называть индексами растворителей ($\sum_{j=1}^{n-1} y_i = 1$). Система обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса, описывающая равновесие между фазами α и β , в этом случае имеет вид [6, 8]

$$\begin{aligned} (\mathbf{Y}^{(\alpha)} - \mathbf{Y}^{(\beta)}) \hat{G}_{[C]}^{(\beta)} d\mathbf{Y}^{(\beta)} &= \\ &= S^{(\alpha \rightarrow \beta)} dT - V^{(\alpha \rightarrow \beta)} dp + M_C^{(\alpha \rightarrow \beta)} d\mu_C, \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{Y}^{(\beta)} - \mathbf{Y}^{(\alpha)}) \hat{G}_{[C]}^{(\alpha)} d\mathbf{Y}^{(\alpha)} &= \\ &= S^{(\beta \rightarrow \alpha)} dT - V^{(\beta \rightarrow \alpha)} dp + M_C^{(\beta \rightarrow \alpha)} d\mu_C, \end{aligned} \quad (1b)$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{[C]}^{(\alpha)} d\mathbf{Y}^{(\alpha)} - \nabla S^{(\alpha)} dT + \nabla V^{(\alpha)} dp - \nabla m_C^{(\alpha)} d\mu_C &= \\ = \hat{G}_{[C]}^{(\beta)} d\mathbf{Y}^{(\beta)} - \nabla S^{(\beta)} dT + \nabla V^{(\beta)} dp - \nabla m_C^{(\beta)} d\mu_C. \end{aligned} \quad (1b)$$

Здесь $V^{(\tau)}$, $S^{(\tau)}$ и $m_C^{(\tau)}$ – соответственно отнесенные к одному молю растворителей объем и энтропия фазы τ и число молей нелетучего компонента, $\nabla V^{(\tau)}$, $\nabla S^{(\tau)}$ и $\nabla m_C^{(\tau)}$ – их концентрационные градиенты по индексам растворителей (векторы размерностью $n - 2$); $\mathbf{Y}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий положение фигуративной точки фазы τ в сокращенном концентрационном пространстве; $d\mathbf{Y}^{(\tau)}$ –

вектор, характеризующий изменение $\mathbf{Y}^{(\tau)}$ при смещении двухфазного равновесия; $\hat{G}_{[C]}^{(\tau)}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных

$$G_{[C]ij}^{(\tau)} = \left(\frac{\partial^2 G_{[C]}^{(\tau)}}{\partial y_i^{(\tau)} \partial y_j^{(\tau)}} \right)_{T, p, \mu_C}$$

размерностью $(n-2) \times (n-2)$, причем в силу условий устойчивости эта матрица является невырожденной. Физический смысл величин $S^{(\tau \rightarrow \pi)} = S^{(\pi)} - S^{(\tau)} + (\mathbf{Y}^{(\tau)} - \mathbf{Y}^{(\pi)}) \nabla S^{(\pi)}$, $V^{(\tau \rightarrow \pi)} = V^{(\pi)} - V^{(\tau)} + (\mathbf{Y}^{(\tau)} - \mathbf{Y}^{(\pi)}) \times \nabla V^{(\pi)}$ и $M_C^{(\tau \rightarrow \pi)} = m_C^{(\pi)} - m_C^{(\tau)} + (\mathbf{Y}^{(\tau)} - \mathbf{Y}^{(\pi)}) \nabla m_C^{(\pi)}$ см. в работе [8].

ДВУХФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ (1)–ПАР (v) ПРИ $T, p = \text{const}$

Рассмотрим сначала случай $n = 3$ (система $W_1 - W_2 - C$) при $T, p = \text{const}$. В этих условиях уравнения (1a) и (1б) резко упрощаются:

$$\begin{aligned} (y^{(v)} - y^{(1)}) g_{[C]}^{(1)} dy^{(1)} &= M_C^{(v \rightarrow 1)} d\mu_C, \\ (y^{(1)} - y^{(v)}) g_{[C]}^{(v)} dy^{(v)} &= M_C^{(1 \rightarrow v)} d\mu_C. \end{aligned} \quad (2)$$

При этом (y – либо y_1 , либо y_2) $g_{[C]}^{(\tau)} = (\partial^2 G_{[C]} / \partial y^2)_{T, p, \mu_C}^{(\tau)} > 0$, а $M_C^{(v \rightarrow 1)} = m_C^{(1)} > 0$ и $M_C^{(1 \rightarrow v)} = -m_C^{(1)} + [y^{(1)} - y^{(v)}] (\partial m_C^{(1)} / \partial y^{(1)})_{T, p, \mu_C} < 0$.

Очевидно, что $M_C^{(v \rightarrow 1)} > 0$ ($m_C^{(v)} = 0$ по условиям задачи), а $M_C^{(1 \rightarrow v)}$ имеет противоположный знак по своему физическому смыслу (фазовый эффект). Перегруппировка уравнений (2) дает

$$\begin{cases} \left(\frac{d\mu_C}{dy^{(1)}} \right)_{T, p} = \frac{g_{[C]}^{(1)}}{M_C^{(v \rightarrow 1)}} (y^{(v)} - y^{(1)}) \geq 0, \\ \text{если } y^{(v)} \geq y^{(1)}, \\ \left(\frac{d\mu_C}{dy^{(v)}} \right)_{T, p} = \frac{g_{[C]}^{(v)}}{M_C^{(1 \rightarrow v)}} (y^{(1)} - y^{(v)}) \geq 0, \\ \text{если } y^{(v)} \geq y^{(1)}. \end{cases} \quad (3)$$

Следовательно, справедливо следующее правило (аналог первого закона Коновалова): *при двухфазном изотермо-изобарическом равновесии жидкость–пар в тройной системе с одним нелетучим компонентом химический потенциал этого компонента возрастает (убывает) при увеличении в растворе относительной (без учета нелетучего компонента) мольной доли того растворителя, содержание которого в паре больше, чем в растворе.*

Теперь разделим первое уравнение системы (2) на второе:

$$\left(\frac{dy^{(1)}}{dy^{(v)}} \right)_{T, p} = \frac{g_{[C]}^{(v)} M_C^{(v \rightarrow 1)}}{g_{[C]}^{(1)} M_C^{(1 \rightarrow v)}} > 0 \quad (4)$$

и таким образом получим аналог третьего закона Коновалова: *при двухфазном изотермо-изобарическом равновесии жидкость–пар в тройной системе с одним нелетучим компонентом относительные (без учета нелетучего компонента) составы сосуществующих фаз изменяются симбатно.*

Как и их прототипы, аналоги первого и третьего законов Коновалова не могут быть распространены на многокомпонентные системы при произвольном способе изменения состава.

С практической точки зрения, очень важен ответ на вопрос о длине ноды ($y^{(v)} - y^{(1)}$), так как это непосредственно связано с выбором агента при солевой ректификации. Перегруппировка первого уравнения системы (2) дает

$$y^{(v)} - y^{(1)} = \frac{m_C^{(1)}}{g_{[C]}^{(1)}} \left(\frac{d\mu_C}{dy^{(1)}} \right)_{T, p}. \quad (5)$$

Отсюда видно, что простой ответ на такой вопрос невозможен. Длина ноды зависит как от содержания нелетучего компонента в жидкой фазе ($m_C^{(1)}$), так и свойств самой фазы ($g_{[C]}^{(1)}$ и $d\mu_C/dy^{(1)}$). Тем не менее, данная задача (правда, в несколько иной формулировке) имеет однозначный ответ.

Что же касается аналога второго закона Коновалова (*при двухфазном изотермо-изобарическом равновесии жидкость–пар в n -компонентной системе химический потенциал нелетучего компонента проходит через экстремум, если относительные (без учета нелетучего компонента) составы сосуществующих фаз совпадают*), то он является частным случаем более общих закономерностей, установленных в работах Сторонкина и Шульца [9–12], Серафимова и Витман [5, 13] и др., а также наиболее общей из перечисленных формулировки авторов [14], и мы приводим его только для иллюстрации эффективности использования метрики неполных потенциалов при решении подобных задач. Действительно, этот аналог непосредственно (без вывода) следует из фундаментальных уравнений (1a) или (1б) – ср. с выводами в процитированных работах.

Таким образом, фазовые диаграммы тройных систем рассматриваемого типа, отвечающие изотермо-изобарическому равновесию жидкость–пар и построенные в координатах “химический потенциал (активность) нелетучего компонента – индекс растворителя”, будут иметь ту же структуру и насчитывать те же типы, что и обычные фазовые диаграммы бинарных систем, отвечающие

изотермическому (или изобарическому) равновесию жидкость–пар, поскольку топология и тех, и других определяется законами Коновалова (или их аналогами). К сожалению, мы не можем проиллюстрировать это положение конкретными примерами, поскольку данных по активности нелетучего компонента на изотермах-изобарах двухфазных равновесий нами не обнаружено.

ТРЕХФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДАЯ ФАЗА–ЖИДКОСТЬ–ПАР ПРИ T ИЛИ $p = \text{const}$

Рассмотренный выше способ изменения состава тройной системы (изотермо-изобарический) представляет скорее теоретический, чем прикладной интерес. С практической точки зрения, важнее получить ответ на вопрос об изменении свойств системы при изменении температуры или давления.

Итак, пусть мы имеем равновесие между твердой фазой, жидкостью и паром при фиксированной температуре или давлении. При этом твердая фаза (обозначим ее символом S) может представлять собой сам нелетучий компонент или его (смешанный) кристаллосольват $S = C \cdot q_1 W_1 \cdot q_2 W_2 \cdot \dots \cdot q_{n-1} W_{n-1}$ (любое из значений q_i может быть равно нулю). Постулируем, что образование твердых растворов между кристаллосольватами типа $C \cdot q(W_i)_x(W_i)_{1-x}$ крайне маловероятно (по крайней мере, таких случаев в справочниках нами не обнаружено, и мы их рассматривать не будем). Таким образом, S – фаза постоянного состава.

Выберем в качестве компонентов системы W_1, W_2, \dots, W_{n-1} и S и перейдем к новому концентрационному подпространству системы, сокращенному по новому компоненту S . Такой переход будет абсолютно корректен, если твердая фаза S богаче нелетучим компонентом C , чем жидкая (это справедливо для большинства систем). В противном случае индекс растворителя может оказаться формально отрицательным, но это никак не повлияет на сущность получаемых результатов. Введем неполный потенциал $C_{[S]} = G - m_S \mu_S$. Для равновесия жидкость–пар в переменных жидкой фазы обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса (1а) примет вид

$$\begin{aligned} (\mathbf{Y}^{(v)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \hat{G}_{[S]}^{(l)} d\mathbf{Y}^{(l)} &= \\ &= M_S^{(v \rightarrow l)} d\mu_S + S^{(v \rightarrow l)} dT \text{ при } dp = 0, \end{aligned} \quad (6p)$$

или

$$\begin{aligned} (\mathbf{Y}^{(v)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \hat{G}_{[S]}^{(l)} d\mathbf{Y}^{(l)} &= \\ &= M_S^{(v \rightarrow l)} d\mu_S - V^{(v \rightarrow l)} dp \text{ при } dT = 0. \end{aligned} \quad (6t)$$

Как и ранее, по условиям задачи и физическому смыслу, $m_S^{(v)} = 0, \nabla m_S^{(v)} = 0, m_S^{(l)} > 0$ и $M_S^{(v \rightarrow l)} > 0$. Кроме того,

$$(d\mu_S)_p = -S_S^{(s)} dT \text{ и } (d\mu_S)_T = V_S^{(s)} dp, \quad (7)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} (\mathbf{Y}^{(v)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \hat{G}_{[S]}^{(l)} d\mathbf{Y}^{(l)} &= \\ &= (S^{(v \rightarrow l)} - M_S^{(v \rightarrow l)} S_S^{(s)}) dT \text{ при } dp = 0 \end{aligned} \quad (8p)$$

или

$$\begin{aligned} (\mathbf{Y}^{(v)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \hat{G}_{[S]}^{(l)} d\mathbf{Y}^{(l)} &= \\ &= -(V^{(v \rightarrow l)} - M_S^{(v \rightarrow l)} V_S^{(s)}) dp \text{ при } dT = 0, \end{aligned} \quad (8t)$$

где $S_S^{(s)}$ и $V_S^{(s)}$ – соответственно молярные энтропия и объем нового компонента S в твердой фазе, причем обе величины естественно строго положительны.

Из уравнений (8p) и (8t) сразу следует аналог второго закона Коновалова: *при трехфазном изобарическом (изотермическом) равновесии твердое тело–жидкость–пар в n -компонентной системе температура (давление) проходит через экстремум, если совпадают относительные (без учета нелетучего компонента) составы жидкости и пара или, иными словами, если составы жидкости и пара принадлежат секущей (прямой, плоскости, гиперплоскости), выходящей из вершины концентрационного симплекса, отвечающей фигуративной точке твердой фазы.*

Кроме того, согласно уравнениям (7), это означает, что в условиях указанного правила через экстремум проходит и химический потенциал компонента, образующего твердую фазу.

Первое правило является частным случаем известного правила Гиббса [15, 21], а второе – частным случаем более общих правил [5, 11, 12, 14].

Теперь рассмотрим случай $n = 3$. Все величины, входящие в уравнения (8p) и (8t), равно как и в уравнения, записанные в переменных паровой фазы – скаляры:

$$\begin{cases} (y^{(v)} - y^{(l)}) g_{[S]}^{(l)} dy^{(l)} = (S^{(v \rightarrow l)} - M_S^{(v \rightarrow l)} S_S^{(s)}) dT, \\ (y^{(l)} - y^{(v)}) g_{[S]}^{(v)} dy^{(v)} = (S^{(l \rightarrow v)} - M_S^{(l \rightarrow v)} S_S^{(s)}) dT \end{cases} \text{ при } dp = 0$$

и

$$\begin{cases} (y^{(v)} - y^{(l)}) g_{[S]}^{(l)} dy^{(l)} = -(V^{(v \rightarrow l)} - M_S^{(v \rightarrow l)} V_S^{(s)}) dp, \\ (y^{(l)} - y^{(v)}) g_{[S]}^{(v)} dy^{(v)} = -(V^{(l \rightarrow v)} - M_S^{(l \rightarrow v)} V_S^{(s)}) dp \end{cases} \text{ при } dT = 0.$$

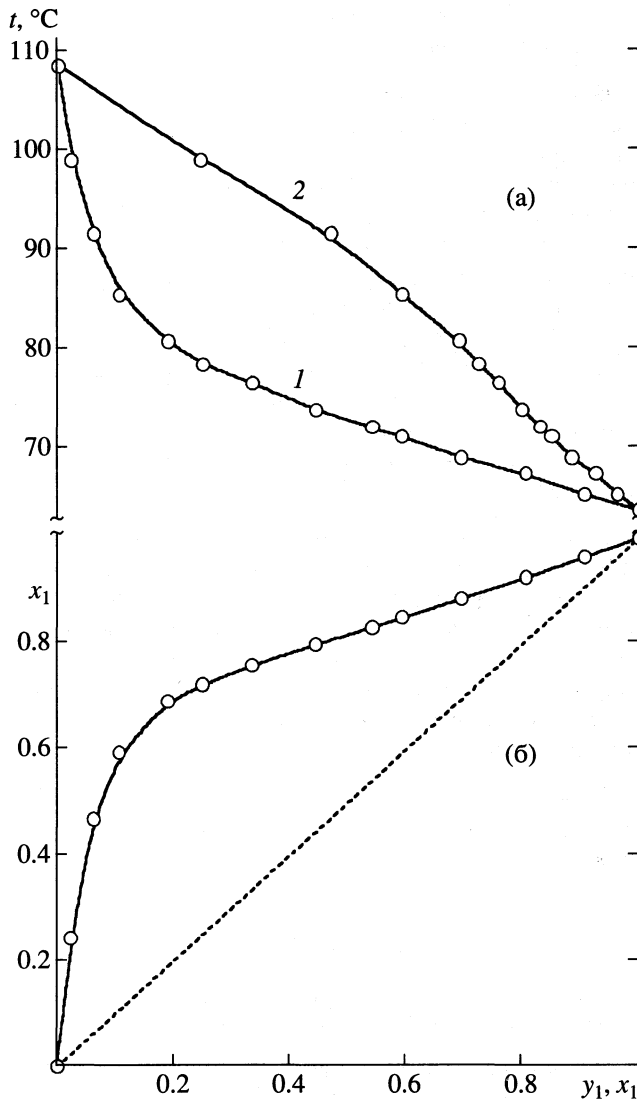


Рис. 1. Система $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ при 760 мм рт. ст. [16]; а – зависимости температуры кипения насыщенных KCl растворов от относительного (без учета нелетучего компонента) состава жидкости y_1 (1) и пара x_1 (2); б – диаграмма распределения летучих компонентов между жидкой и паровой фазами, построенная без учета содержания в жидкости нелетучего компонента (KCl).

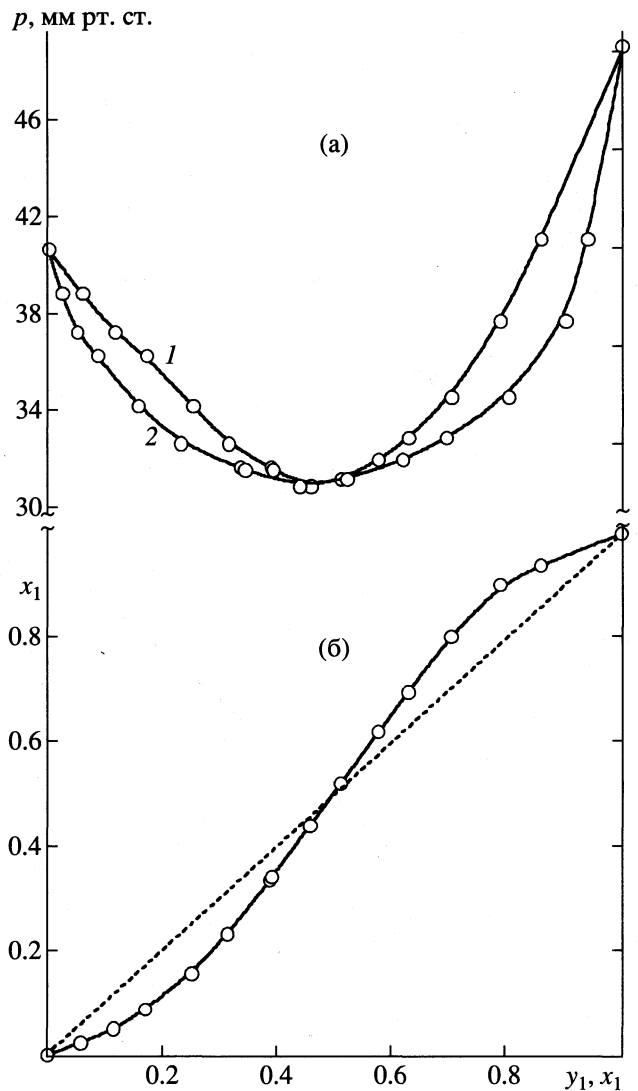


Рис. 2. Система $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{Sr}(\text{HCOO})_2$ при 35°C [17]; а – зависимость общего давления пара от относительного (без учета нелетучего компонента) состава жидкости (1) и пара (2) при движении вдоль моновариантной кривой, отвечающей равновесию с твердой фазой (чистый $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$ в районе минимума); б – диаграмма распределения летучих компонентов между жидкой и паровой фазами, построенная без учета содержания в жидкости нелетучего компонента ($\text{Sr}(\text{HCOO})_2$).

Отсюда нетрудно (аналогично изложенному в предыдущем разделе) получить

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dT}{dy^{(l)}} \right)_p \geq 0 \text{ и } \left(\frac{dT}{dy^{(v)}} \right)_p \geq 0, \\ \text{если } y^{(v)} \leq y^{(l)}, \\ \left(\frac{dp}{dy^{(l)}} \right)_T \geq 0 \text{ и } \left(\frac{dp}{dy^{(v)}} \right)_T \geq 0, \\ \text{если } y^{(v)} \geq y^{(l)}, \end{array} \right.$$

а также

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dy^{(l)}}{dy^{(v)}} \right)_p = - \frac{g_{[S]}^{(l)} S^{(v \rightarrow l)} - M_S^{(v \rightarrow l)} S_S^{(s)}}{g_{[S]}^{(v)} S^{(l \rightarrow v)} - M_S^{(l \rightarrow v)} S_S^{(s)}} > 0, \\ \left(\frac{dy^{(l)}}{dy^{(v)}} \right)_T = - \frac{g_{[S]}^{(l)} - V^{(v \rightarrow l)} + M_S^{(v \rightarrow l)} V_S^{(s)}}{g_{[S]}^{(v)} - V^{(l \rightarrow v)} + M_S^{(l \rightarrow v)} V_S^{(s)}} > 0. \end{array} \right.$$

При выводе этих неравенств следует учесть, что по своему физическому смыслу величины $S^{(\pi \rightarrow \tau)}$

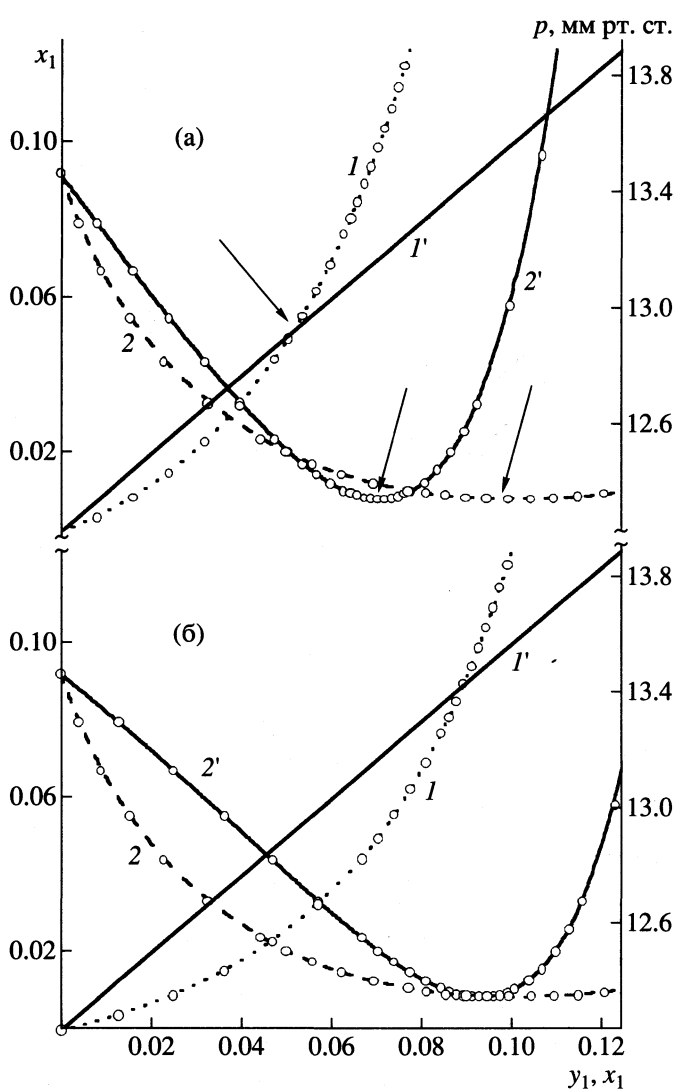


Рис. 3. Фрагмент ветви кристаллизации $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{MnCl}_2$ при 25°C (по данным [18]). Зависимости состава паровой фазы (x_1) от относительного (без учета нелетучего компонента) состава жидкости (1), а также общего давления пара (p) от его состава (2) и от относительного состава жидкости (1', 2'); а – в качестве третьего компонента системы MnCl_2 , б – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

и $M_S^{(\pi \rightarrow \tau)}$ всегда имеют разный знак, а величины $V^{(\pi \rightarrow \tau)}$ и $M_S^{(\pi \rightarrow \tau)}$ всегда одного знака).

Таким образом, при трехфазном изобарическом (изотермическом) равновесии твердое тело–жидкость–пар в трехкомпонентной системе давление пара возрастает, а температура кипения раствора убывает при относительно (без учета нелетучего компонента) обогащении жидкости тем компонентом, относительное содержание которого в паре больше, чем в растворе. В условиях такого равновесия

относительные составы пара и жидкости изменяются симбатно.

В качестве иллюстрации приведем рис. 1 и 2. Важно подчеркнуть, что в случае, когда твердая фаза представляет собой кристаллосольват, все три аналога законов Коновалова выполняются только в преобразованном концентрационном пространстве – когда в качестве одного из компонентов системы выступает именно этот кристаллосольват. Изложенное иллюстрируют данные рис. 3. Хорошо видно, что в случае (а) точка равенства относительных составов фаз не соответствует минимуму общего давления паров, а сам минимум наблюдается при разных относительных составах жидкой и паровой фаз (показано стрелками).

В заключение еще раз отметим, что хотя полученные правила полностью определяют возможные типы фазовых диаграмм и могут быть использованы для качественной проверки экспериментальных данных, они не дают ответа на вопрос о выборе разделяющего агента для солевой ректификации и, таким образом, представляют в основном теоретический интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета Президента РФ по грантам (код проекта № 00-15-99334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 163 с.
2. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 433 с.
3. Ципарис И.Н. Равновесие жидкость–пар. Тройные системы с одним нелетучим компонентом. Л.: Химия, 1973. 256 с.
4. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
5. Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 9. С. 2218.
6. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 39.
7. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 2. С. 277.
8. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.
9. Сторонкин А.В., Шульц М.М. // Вестн. ЛГУ. 1954. № 11. С. 153.
10. Шульц М.М., Сторонкин А.В. // Там же. 1956. № 22. С. 111.

11. *Сторонкин А.В., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 10. С. 2167.
12. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ. 1967. Ч. I и II. 448 с.; 1969. Ч. III. 189 с.
13. *Серафимов Л.А., Жаров В.Т., Витман Т.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2724.
14. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А., Рахимов В.И.* // Там же. 1999. Т. 73. № 3. С. 439.
15. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. 494 с.
16. *Johnson A.I., Futer W.F.* // Canad. J. Chem. Eng. 1960. V. 38. P. 78.
17. *Балашова И.М., Сторонкин А.В., Сусарев М.П.* // Термодинамические и термохимические константы. М.: Наука, 1970. С. 136–141.
18. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Федоров Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 913.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.7

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

© 2001 г. Л. Солиев

Таджикский государственный педагогический университет им. К. Джуроева, Душанбе
Поступила в редакцию 03.05.2000 г.

Методом трансляции изучены фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°C в области кристаллизации карналлита. Установлено, что карналлит как равновесная твердая фаза участвует в формировании восьми невариантных точек, 24 моновариантных кривых и 25 дивариантных полей. Построен фрагмент диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы в области кристаллизации карналлита.

Фазовые равновесия в шестикомпонентной взаимной системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O и закономерности, связанные с ними, отражают условия образования морских соляных залежей и их переработки галургическим методом. Карналлит является одной из равновесных твердых фаз исследуемой системы и поэтому представляет интерес знание его участия в формировании геометрических образов и структуры диаграммы исследуемой системы. Ранее приведенная система преимущественно исследовалась методом растворимости в областях насыщения растворов галитом [1]. Известны также работы, где авторами предпринята попытка рассчитать парагенез фаз (совместная кристаллизация) в узловых точках системы методом минимизации энергии Гиббса [2, 3]. Однако сложность системы, многообразие фазовых равновесий в ней не позволили до настоящего времени построить ее фазовую диаграмму.

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O в области кристаллизации карналлита при 25°C методом трансляции [4]. Метод трансляции основан на принципе совместимости элементов строения частных составляющих систем из n компонентов с элементами строения общей системы из $n + 1$ компонентов в одной диаграмме. Условия применения метода трансляции более подробно рассмотрены в [5]. Метод трансляции позволяет не только прогнозировать фазовые равновесия в $(n + 1)$ -компонентных системах, исходя из фазовых равновесий в составляющих n -компонентных системах, но и построить на этой основе замкнутую схематическую диаграмму фазовых равновесий исследуемой $(n + 1)$ -компонентной системы [6]. Ранее этим методом были исследованы фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O в областях кристаллизации ряда других равновесных твердых фаз [7–14].

Согласно [4, 5], фазовые равновесия в области шестикомпонентного состава исследуемой систе-

мы можно прогнозировать на основе данных о фазовых равновесиях в составляющих ее пятикомпонентных системах. Карналлит как равновесная фаза принимает участие в формировании невариантных точек следующих трех пятикомпонентных систем [7].

Система NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O: $E_1^5 =$ = Кр, Га, Тх, Са.6; $E_2^5 =$ Кр, Га, Би, Тх; $E_3^5 =$ Кр, Га, Си, Са.6.

Система Na, K, Mg||SO₄, Cl–H₂O: $E_{20}^5 =$ Кр, Га, Ск, Mg.5; $E_{21}^5 =$ Кр, Га, Mg.5, Mg.4; $E_{22}^5 =$ Кр, Би, Га, Mg.4; $E_{23}^5 =$ Кр, Га, Каи, Ск; $E_{24}^5 =$ Кр, Га, Каи, Си.

Системе K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O: $E_{34}^5 =$ Кр, Гп, Си, Са.6; $E_{35}^5 =$ Кр, Гп, Тх, Са.6; $E_{36}^5 =$ Кр, Гп, Би, Тх; $E_{38}^5 =$ Кр, Гп, Ск, Mg.5; $E_{39}^5 =$ Кр, Гп, Mg.5, Mg.4; $E_{40}^5 =$ Кр, Би, Гп, Mg.4; $E_{44}^5 =$ Кр, Гп, Каи, Ск; $E_{45}^5 =$ Кр, Гп, Каи, Си.

Здесь и далее буквой E обозначена невариантная точка с верхним индексом, указывающим ее кратность, и нижним индексом, указывающим ее порядковый номер. Порядковые номера невариантных точек для удобства изложения материала сохранены теми же, что и в [7]. Приняты следующие обозначения: Кр – карналлит KCl · MgCl₂ · 6H₂O, Га – Галит NaCl, Тх – тахидрит CaCl₂ · 2MgCl₂ · 12H₂O, Би – бишофит MgCl₂ · 6H₂O, Са.6 – CaCl₂ · 6H₂O, Си – сильвин KCl, Ск – сакиит MgSO₄ · 6H₂O, Mg.5 – MgSO₄ · 5H₂O, Mg.4 – MgSO₄ · 4H₂O, Каи – каинит KCl · MgSO₄ · 3H₂O, Гп – гипс CaSO₄ · 2H₂O.

Схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы в области кристаллизации карналлита на уровне пятикомпонентного состава приведена на рис. 1. На ней отражены все возможные фазовые равновесия с участием кар-

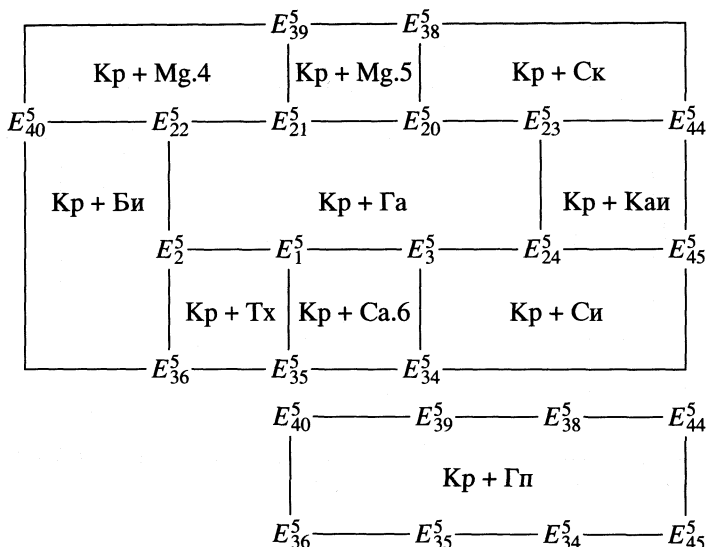


Рис. 1. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 25°C в области кристаллизации карналлита на уровне пятикомпонентного состава.

наллита. Равновесные твердые фазы дивариантных полей указаны на рис. 1. Моновариантные кривые характеризуются следующими равновесными твердыми фазами:

- $E_1^5 \text{ Kp, Га, Тх } E_2^5, E_1^5 \text{ Kp, Га, Са.6 } E_3^5,$
- $E_1^5 \text{ Kp, Тх, Са.6 } E_{35}^5, E_2^5 \text{ Kp, Га, Би } E_{22}^5,$
- $E_2^5 \text{ Kp, Би, Тх } E_{36}^5, E_3^5 \text{ Kp, Га, Си } E_{24}^5,$
- $E_3^5 \text{ Kp, Си, Са.6 } E_{34}^5, E_{20}^5 \text{ Kp, Га, Mg.5 } E_{21}^5,$
- $E_{20}^5 \text{ Kp, Га, Cк } E_{23}^5, E_{20}^5 \text{ Kp, Cк, Mg.5 } E_{38}^5,$
- $E_{21}^5 \text{ Kp, Га, Mg.4 } E_{22}^5, E_{21}^5 \text{ Kp, Mg.5, Mg.4 } E_{39}^5,$
- $E_{22}^5 \text{ Kp, Би, Mg.4 } E_{40}^5, E_{23}^5 \text{ Kp, Га, Каи } E_{24}^5,$
- $E_{23}^5 \text{ Kp, Каи, Cк } E_{44}^5, E_{24}^5 \text{ Kp, Каи, Си } E_{45}^5,$
- $E_{34}^5 \text{ Kp, Гп, Са.6 } E_{35}^5, E_{34}^5 \text{ Kp, Гп, Си } E_{45}^5,$
- $E_{35}^5 \text{ Kp, Гп, Тх } E_{36}^5, E_{36}^5 \text{ Kp, Гп, Би } E_{40}^5,$
- $E_{38}^5 \text{ Kp, Гп, Mg.5 } E_{39}^5, E_{38}^5 \text{ Kp, Гп, Cк } E_{44}^5,$
- $E_{39}^5 \text{ Kp, Гп, Mg.4 } E_{40}^5, E_{44}^5 \text{ Kp, Гп, Cк } E_{45}^5.$

Согласно [5], инвариантные точки области n -компонентного состава, транслируясь в область $(n + 1)$ -компонентного состава в виде моновариантных кривых и взаимно пересекаясь (с соблюдением правила фаз Гиббса), образуют инвариантные точки этой области компонентности системы. В нашем случае при трансляции инвариантных точек области пятикомпонентного состава в область шестикомпонентного состава образуются следующие инвариантные точки этой области компонентности с набором равновесных твердых фаз:

- $E_1^5 + E_{35}^5 \rightarrow E_1^6 = \text{Kp, Га, Гп, Тх, Са.6};$
- $E_2^5 + E_{36}^5 \rightarrow E_3^6 = \text{Kp, Би, Га, Тх, Гп};$
- $E_{24}^5 + E_{45}^5 \rightarrow E_4^6 = \text{Kp, Га, Гп, Каи, Си};$
- $E_3^5 + E_{34}^5 \rightarrow E_6^6 = \text{Kp, Га, Гп, Си, Са.6};$
- $E_{23}^5 + E_{44}^5 \rightarrow E_{17}^6 = \text{Kp, Га, Гп, Каи, Cк};$
- $E_{20}^5 + E_{38}^5 \rightarrow E_{24}^6 = \text{Kp, Га, Гп, Cк, Mg.5};$
- $E_{21}^5 + E_{39}^5 \rightarrow E_{25}^6 = \text{Kp, Га, Гп, Mg.5, Mg.4};$
- $E_{22}^5 + E_{40}^5 \rightarrow E_{26}^6 = \text{Kp, Би, Га, Гп, Mg.4}.$

На рис. 2 приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы в области кристаллизации карналлита на уровне шестикомпонентного состава. На ней совмещены элементы строения диаграммы исследуемой системы на уровнях пяти- и шестикомпонентного составов. В частности, тонкие сплошные линии отражают моновариантные кривые области пятикомпонентного состава, а толстые – моновариантные

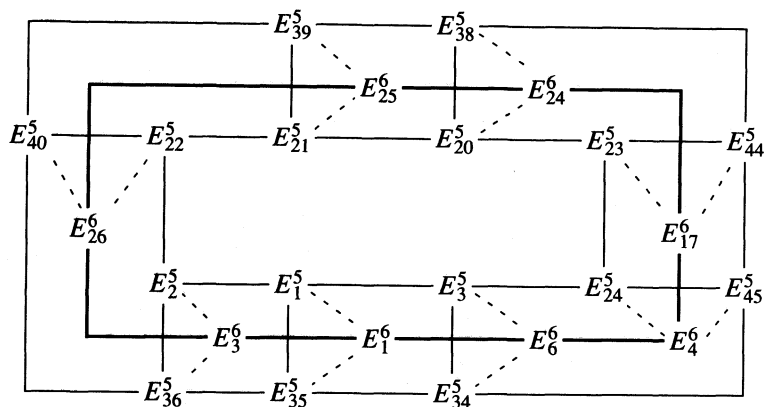


Рис. 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 25°C в области кристаллизации карналлита на уровне шестикомпонентного состава.

кривые, проходящие только между невариантными точками области шестикомпонентного состава. На диаграмме имеются также моновариантные кривые, которые образованы в результате трансляции невариантных точек области пятикомпонентного состава в область шестикомпонентного состава (пунктирные линии). Фазо-

вый состав осадков пятерных невариантных точек, моновариантных кривых, проходящих между ними, шестерные невариантные точки приведены выше. Фазовый состав осадков, характерных для моновариантных кривых, образованных в результате трансляции пятерных невариантных точек (пунктирные линии) идентичен фазовому

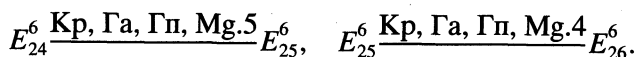
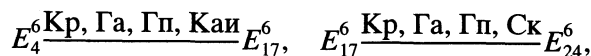
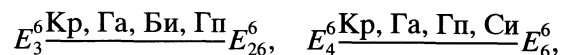
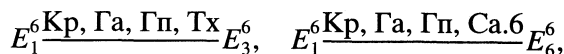
Равновесные твердые фазы (РТФ) и контуры дивариантных полей (КДП) изотермы (25°C) системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O в области кристаллизации карналлита (рис. 2)

РТФ	КДП	РТФ	КДП
Кр, Га, Тх	E_1^5 - - - - - E_1^6 — E_3^6 E_2^5 - - - - - E_2^6	Кр, Га, Ск	E_{20}^5 - - - - - E_{24}^6 E_{23}^5 - - - - - E_{17}^6
Кр, Га, Са.6	E_1^5 - - - - - E_1^6 E_3^5 - - - - - E_3^6	Кр, Ск, Mg.5	E_{20}^5 - - - - - E_{24}^6 E_{38}^5 - - - - -
Кр, Тх, Са.6	E_1^5 - - - - - E_1^6 E_{35}^5 - - - - -	Кр, Га, Mg.4	E_{21}^5 - - - - - E_{25}^6 — E_{26}^6 E_{22}^5 - - - - - E_2^6
Кр, Би, Га	E_2^5 - - - - - E_2^6 E_{22}^5 - - - - -	Кр, Mg.5, Mg.4	E_{21}^5 - - - - - E_{25}^6 E_{39}^5 - - - - -
Кр, Би, Тх	E_2^5 - - - - - E_2^6 E_{36}^5 - - - - - E_3^6	Кр, Би, Mg.4	E_{22}^5 - - - - - E_2^6 E_{40}^5 - - - - - E_{26}^6

Таблица. Окончание

РТФ	КПД	РТФ	КПД
Кр, Га, Си	E_3^5 ----- E_6^6 E_{24}^5 ----- E_4^6	Кр, Га, Каи	E_{23}^5 ----- E_{17}^6 E_{24}^5 ----- E_4^6
Кр, Га, Mg.5	E_{20}^5 ----- E_{24}^6 E_{21}^5 ----- E_{25}^6	Кр, Каи, Ск	E_{23}^5 ----- E_{17}^6 E_{44}^5 -----
Кр, Си, Са.6	E_3^5 ----- E_6^6 E_{34}^5 -----	Кр, Каи, Си	E_{24}^5 ----- E_4^6 E_{45}^5 -----
Кр, Гп, Са.6	E_{34}^5 ----- E_6^6 E_{35}^5 ----- E_1^6	Кр, Гп, Mg.5	E_{38}^5 ----- E_{24}^6 E_{39}^5 ----- E_{25}^6
Кр, Гп, Си	E_{34}^5 ----- E_6^6 E_{45}^5 ----- E_4^6	Кр, Гп, Mg.4	E_{39}^5 ----- E_{25}^6 E_{40}^5 ----- E_{26}^6
Кр, Гп, Тх	E_{35}^5 ----- E_1^6 E_{36}^5 ----- E_3^6	Кр, Гп, Каи	E_{44}^5 ----- E_{17}^6 E_{45}^5 ----- E_4^6
Кр, Би, Гп	E_{36}^5 ----- E_3^6 E_{40}^5 ----- E_{26}^6	Кр, Га, Гп	E_{26}^6 — E_{25}^6 — E_{24}^6 — E_{17}^6 E_3^6 — E_1^6 — E_6^6 — E_4^6
Кр, Гп, Ск	E_{38}^5 ----- E_2^6 E_{44}^5 ----- E_{17}^6		

составу осадков последних. Для моновариантных кривых, проходящих между неинвариантными точками области шестикомпонентного состава (толстые сплошные линии), характерен следующий фазовый состав осадков:



Как показывает анализ структуры построенного фрагмента диаграммы исследуемой системы, он характеризуется наличием 25 дивариантных полей, 24 из которых образованы в результате трансляции моновариантных кривых области

пятикомпонентного состава, а одно поле с равновесными твердыми фазами Кр, Га, Гп образовано в результате оконтуривания поверхности системы нонвариантными точками и проходящими между ними моновариантными кривыми области шестикомпонентного состава. Перечень дивариантных полей, их равновесные твердые фазы и контуры приведены в таблице.

Таким образом, карналлит как равновесная твердая фаза принимает участие в формировании следующего количества геометрических образов системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 25°C в областях пяти-(I) и шестикомпонентного (II) составов:

Область	I	II
Нонвариантные точки	16	8
Моновариантные точки	24	24
Дивариантные поля	10	25

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по растворимости солевых систем // Под ред. А.Д. Пельш. Л.: Химия, 1975. Т. 2. Кн. 2. 552 с.
2. *Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. № 9. P. 1335.
3. *Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H.* // *Ibid.* 1982. V. 46. № 9. P. 1603.
4. *Горощенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 264 с.
5. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых. М., 1987. 28с – Деп. в ВИНТИ 20.12.87, № 8950–В87.
6. *Солиев Л.* // *Журн. неорганической химии.* 1988. Т. 33. № 5. С. 1305.
7. *Солиев Л., Горощенко Я.Г.* // *Укр. хим. журн.* 1987. Т. 53. № 5. С. 461.
8. *Солиев Л.* // Там же. 1988. Т. 54. № 2. С. 121.
9. *Солиев Л.* // *Журн. неорганической химии.* 1992. Т. 37. № 9. С. 2106.
10. *Солиев Л.* // Там же. 1995. Т. 40. № 7. С. 1206.
11. *Солиев Л.* // Там же. 1995. Т. 40. № 8. С. 1383.
12. *Солиев Л.* // Там же. 1997. Т. 42. № 5. С. 823.
13. *Солиев Л.* // *Журн. физической химии.* 1999. Т. 73. № 5. С. 788.
14. *Солиев Л.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 801.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.121

**КРИТИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ ПСЕВДОБИНАРНОГО СОСТОЯНИЯ
ПОЛИМОРФНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ОДНИМ ПАРАМЕТРОМ ПЕРЕХОДА**

© 2001 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

Поступила в редакцию 05.05.2000 г.

Предложена феноменологическая модель псевдобинарного состояния неорганических соединений, испытывающих структурные фазовые переходы. Выполнен расчет критических индексов десяти кристаллических псевдобинарных систем, характеризуемых единственным параметром перехода.

Соединения, испытывающие структурные фазовые переходы (т.е. фазовые переходы без изменения агрегатного состояния [1]), обнаруживают непротиворечивое сочетание свойств однокомпонентных систем с некоторыми свойствами бинарных систем. Возможность структурного превращения тождественна возможности перехода из состояния полной реализации конфигурационных степеней свободы в состояние, соответствующее их частичной реализации, что, в свою очередь, означает наличие двух альтернативных способов упорядочения структурных единиц, обуславливающее существование двух структурных фаз – упорядоченной и неупорядоченной. Количественное различие между этими фазами можно охарактеризовать параметром перехода q , приняв, что в неупорядоченной фазе $q \equiv 0$ (в [2] для обозначения величины, имеющей сходный кристаллохимический смысл, употреблен термин “параметр порядка”).

Выбор q определяется структурными особенностями упорядоченной фазы. Например при эвтектоидных или перитектоидных равновесиях в роли q может выступать какая-либо из концентрационных характеристик изоструктурных фаз [3], структурную перестройку ближнего порядка в жидкостях может характеризовать доля ассоциированных молекул [4, 5], а при полиморфных превращениях в полярных кристаллах параметром перехода может служить удельный дипольный момент [6]. Упорядочение сопровождается понижением симметрии, эквивалентным искажению структуры неупорядоченной фазы. Благодаря этому упорядочение можно рассматривать как переход в псевдобинарное состояние – на фоне “основного компонента” (исходной неупорядоченной фазы) возникает упорядоченная структура, физико-химические свойства которой отличаются от соответствующих свойств неупорядоченной фазы. Поэтому системы, способные при неизменном химическом составе существовать в

двух различных изоструктурных либо полиморфных модификациях, можно условно объединить в класс псевдобинарных систем (ПБС). В данной работе рассматриваются кристаллические неорганические ПБС. Целями настоящей работы являются: построение феноменологической модели псевдобинарного состояния; аналитическое описание линии фазового равновесия (λ -линии) псевдобинарной системы; расчет критических индексов полиморфных неорганических соединений с одним параметром перехода.

В любой системе реализуются лишь те состояния, которые удовлетворяют известному требованию [7] $D = \det \|N_{mn}\| \geq 0$. Здесь $N_{mn} = \frac{\partial^2 U}{\partial j_m \partial j_n} = \frac{\partial J_m}{\partial j_n}$; U – внутренняя энергия; $m, n = 1, 2, \dots, \mu$; μ – число степеней свободы. В наиболее распространенном случае $j = S$ либо X , а в роли параметров равновесия J выступает T либо X , где S – энтропия, T – температура, X – обобщенная термодинамическая сила, сопряженная обобщенной координате x . В настоящей работе мы не будем применять детализированную классификацию фазовых переходов [1]. Для наших целей достаточно разделить фазовые переходы (ФП) на три типа.

1. Некритический ФП:

$$D^{(I)} > 0, \quad D^{(II)} > 0, \quad D^{(I)} \neq D^{(II)}, \quad j^{(I)} \neq j^{(II)}.$$

2. Критический ФП:

$$D^{(I)} \geq 0, \quad D^{(II)} = 0, \quad j^{(I)} = j^{(II)}.$$

3. Закритический ФП:

$$D^{(I)} = D^{(II)} > 0, \quad j^{(I)} = j^{(II)}, \quad \left[\frac{\partial^2 j_m}{\partial J_m \partial J_n} \right]_{J_{ir} = (J_{ir})_\lambda} = 0.$$

Здесь верхние индексы I и II соответствуют двум фазам ПБС, сосуществующим вдоль λ -линии. Некритические ФП сопровождаются скачкообразными изменениями обобщенных координат в

точке перехода и представляют собой наиболее общий случай фазовых превращений. Критические ФП естественно рассматривать как предельный (вырожденный) случай некритических, когда скачки параметров состояния в точке перехода $J_{ir} = (J_{ir})_\lambda$ исчезающе малы и могут быть приняты равными нулю по определению.

Наиболее предпочтителен такой способ выбора q , при котором ясный кристаллохимический смысл имеет не только q , но и величина

$$Q = (\partial U/\partial q)_j \equiv (\partial \Phi/\partial q)_j, \quad (1)$$

представляющая собой обобщенную силу, термодинамически сопряженную параметру q . Однако при заданных X и T может реализоваться лишь то значение q , которое удовлетворяет условию минимума термодинамического потенциала $\Phi(X, T; q)$:

$$(\partial \Phi/\partial q)_{X, T} = 0. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что равновесное состояние фазы ПБС задается условием

$$Q(T, X) = 0. \quad (3)$$

Нарушение этого условия приводит к “размыванию” структурного ФП: при $Q \neq 0$ в ПБС возможны только закритические переходы, которые здесь не затрагиваются.

С помощью стандартных приемов находим:

$$(\partial X/\partial T)_q = (\partial X/\partial T)_Q + (\partial X/\partial Q)_T / (\partial T/\partial Q)_q. \quad (4)$$

Практический интерес представляет лишь случай, когда X и T – независимые параметры равновесия, не принадлежащие одновременно λ -линии. Однако вне λ -линии $(\partial X/\partial T)_q$ не зависит от X и T , так как в силу требования (3) в этом случае, во-первых, $(\partial X/\partial T)_Q = 0$, а во-вторых, тождественно обращаются в ноль как числитель, так и знаменатель второго слагаемого формулы (4). Учитывая, что $(\partial X/\partial T)_q = -(\partial Q/\partial T)_X / (\partial Q/\partial X)_T$, из (4) находим

$$(\partial Q/\partial T)_X = \zeta (\partial Q/\partial X)_T, \quad (5)$$

где ζ не зависит от X и T . Следовательно, Q может зависеть лишь от линейной комбинации переменных X и T .

Вне критической точки устойчивы состояния, для которых

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial q^2} > 0. \quad (6)$$

Критическое состояние также должно быть устойчиво, так что в соответствии с общим математическим критерием устойчивости [8] должно существовать такое натуральное число b , что

$$\begin{aligned} (\partial^n \Phi/\partial q^n)_{X, T} |_{(X_c, T_c)} &= 0 \text{ при } n < 2b + 4, \\ (\partial^n \Phi/\partial q^n)_{X, T} |_{(X_c, T_c)} &> 0 \text{ при } n = 2b + 4. \end{aligned} \quad (7)$$

Требования (5)–(7) выполняются в том и только том случае, если

$$\begin{aligned} \Phi(T, X; q) &= \Phi(T, X) + (X - X_c) f_1(q) + \\ &+ (T - T_c) f_2(q) + K q^{2b+4}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $f_1(q)$ и $f_2(q)$ – произвольные функции, K – константа. Рассматривая термодинамический потенциал как сложную функцию $\Phi = \Phi[T, X; q(T, X)]$ и обозначая $\alpha = (\partial X/\partial T)_X$, $\beta = (\partial X/\partial X)_T$, имеем

$$C_X = T(\partial^2 \Phi/\partial T^2)_X - T\{C_X\}, \quad (9)$$

$$\alpha = (\partial^2 \Phi/\partial X \partial T) - \{\alpha\}, \quad (10)$$

$$\beta = (\partial^2 \Phi/\partial X^2)_T - \{\beta\}, \quad (11)$$

где $\{C_X\} = (\partial q/\partial T)_X^2 \chi^{-1}$; $\{\alpha\} = 2(\partial q/\partial T)_X (\partial q/\partial X)_T \chi^{-1}$; $\{\beta\} = (\partial q/\partial X)_T^2 \chi^{-1}$. Здесь C_X – теплоемкость при постоянной обобщенной силе X ; $\chi = \partial q/\partial Q$ – обобщенная восприимчивость ПБС по сопряженному полю. С другой стороны, из (8) находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q} (\partial^2 \Phi/\partial T^2)_X &\equiv 0, \quad \frac{\partial}{\partial q} (\partial^2 \Phi/\partial X^2)_T \equiv 0, \\ \frac{\partial}{\partial q} (\partial^2 \Phi/\partial X \partial T) &\equiv 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Это означает, что регулярные составляющие рассматриваемых величин, выражаемые первыми слагаемыми в формулах (9)–(11), нечувствительны к упорядочению. Аномальные составляющие рассматриваемых величин, обозначенные фигурными скобками и зависящие непосредственно от q , напротив, обусловлены упорядочением и присутствуют лишь в упорядоченной фазе.

Далее аномальную составляющую исследуемой величины Y (здесь $Y = q, \chi, C_X/T, \alpha$ либо β) будем выражать, как обычно, в виде

$$\{Y\} = M_Y (T_c - T)^{\tau_Y}, \quad (13)$$

если ФП индуцируется изменением температуры, либо в виде

$$\{Y\} = N_Y (X_c - X)^{\xi_Y}, \quad (14)$$

если ФП связан с изменением обобщенной силы X . Здесь M_Y считаем независимым от T , а N_Y – независимым от X . Примем два предположения.

1) Функции $f_1(q)$ и $f_2(q)$ в выражении (8) имеют вид

$$f_1(q) = A q^\pi, \quad f_2(q) = B q^\theta, \quad (15)$$

где A, B, π и θ – положительные константы.

2) Критические индексы τ_Y и ξ_Y являются универсальными физико-химическими характеристиками ПБС, так что априорные зависимости

Критические индексы кристаллических псевдобинарных систем с одним параметром перехода

Соединение	γ_λ	τ_q	$-\tau_\chi$	$-\tau_{C/T}$	$-\tau_\alpha$	$-\tau_\beta$
KH_2PO_4 [17, 21]	0.918 (0.926)	0.235	1	0.53 (0.5)	0.57 (0.52)	0.62
$\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22]	1	0.28	1	0.44 (0.45)	0.44	0.44
SbSI [23]	1	0.27	1	0.46	0.46 (0.41)	0.46 (0.48)
SrTiO_3 [24]	1	0.33	1.34	0 (0)	0	0
EuO [25]	1	0.33	1.32	0.02 (0.026)	0.02	0.02
Fe	1	0.35	1.26	0.04	0.04	0.04
Ni	1	0.33	1.34	0	0	0
CrBr_3		0.365	1.215	0.055		
YFeO_3		0.55	0.7	0.2		
$\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$		0.25	1.0	0.5		

(13), (14) справедливы по всей докритической области диаграммы состояний.

Как уже отмечалось в [9], для описания формы λ -линии, построенной в координатах (X, T) , удобно использовать выражение, аналогичное (13), (14)

$$T_\lambda = L(X_\lambda - X_c)^{\gamma_\lambda} + T_c, \quad (16)$$

где $L = \text{const}$. Достаточно рассмотреть один из двух математических эквивалентных случаев: ФП, происходящий в точке (X_λ, T_λ) , можно рассматривать как изодинамический ($X = \text{const}$, ФП индуцируется изменением температуры) или изотермический ($T = \text{const}$, ФП индуцируется изменением X). При некритическом ФП переменные X и T в формулах типа (13), (14) изменяются не до X_c и T_c соответственно, а до значений X_λ и T_λ . Поэтому скачки энтропии и обобщенной координаты (ΔS и Δx соответственно), сопровождающие некритический ФП, представляют собой предельные значения величин $\{S\}$ и $\{x\}$ при $T \rightarrow T_\lambda$ (если ФП изодинамический) либо при $X \rightarrow X_\lambda$ (если ФП изотермический). Естественно предположить, что $\Delta S/S_\infty \ll 1$, $\Delta x/x_\infty \ll 1$, где S_∞ и x_∞ – соответственно энтропия ПБС и значение ее обобщенной координаты вдали от точки перехода ($|T_\lambda - T|/T_\lambda \geq 1$, $|X_\lambda - X|/X_\lambda \geq 1$). Тогда уравнение Клапейрона–Клаузиуса $(dT/dX)_\lambda = \Delta x/\Delta S$ можно переписать в виде

$$\begin{aligned} (dT/dX)_\lambda &= \\ &= \left(\frac{\partial(\Delta x)}{\partial T} dT + \frac{\partial(\Delta x)}{\partial X} dX \right) / \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} dT + \frac{\partial(\Delta S)}{\partial X} dX \right), \end{aligned}$$

откуда сразу находим

$$(dT/dX)_\lambda = \left[\frac{\{\beta\}_\lambda}{\{C_X/T\}_\lambda} \right]^{1/2}. \quad (17)$$

Индекс λ в правой части (17) обозначает предельное значение соответствующей аномальной составляющей. Из (8) следует, что при критическом изотермическо-изодинамическом процессе ($T = T_c$,

$X = X_c$) параметр перехода $q \sim Q^{1/\delta}$, где $\delta = 2b + 3$. В критической точке известное соотношение Гриффитса [10] имеет вид

$$\tau_q(1 + \delta) - \tau_{C/T} = 2. \quad (18)$$

Тогда из (8)–(11), (13)–(18) находим следующие соотношения для критических индексов τ_γ , ξ_γ и γ_λ :

$$\tau_q = 1/(2b + 4 - \theta), \quad \xi_q = 1/(2b + 4 - \pi), \quad (19)$$

$$\tau_\chi = (2b + 2)/(\theta - 2b - 4), \quad (20)$$

$$\xi_\chi = (2b + 2)/(\pi - 2b - 4),$$

$$\tau_{C/T} = 2\tau_q - \tau_\chi - 2, \quad \xi_{C/T} = 2\xi_q(1 - 1/\tau_q) - \xi_\chi, \quad (21)$$

$$\tau_\alpha = \tau_q(2 - 1/\xi_q) - \tau_\chi - 1, \quad (22)$$

$$\xi_\alpha = \xi_q(2 - 1/\tau_q) - \xi_\chi - 1,$$

$$\tau_\beta = 2\tau_q(1 - 1/\xi_q) - \tau_\chi, \quad \xi_\beta = 2\xi_q - \xi_\chi - 2. \quad (23)$$

$$\gamma_\lambda = 2\xi_q/\tau_q - 1. \quad (24)$$

Данные, позволяющие конкретизировать константы π и θ в формулах (19) и (20), в литературе отсутствуют. В настоящей работе по формулам (21)–(23) рассчитан критический показатель τ_Z [$Z = C_X/T$, α либо β] (см. таблицу). При расчетах использованы экспериментальные значения τ_q и τ_χ , приведенные в [9, 11–13]. Показатель ξ_q рассчитан по формуле (24) исходя из экспериментальных значений показателя γ_λ , найденных по данным [14–16]. В случаях, когда рассчитанное значение критического индекса удалось сопоставить с экспериментальными данными, в соответствующих ячейках таблицы приведены оба значения τ_Z : теоретическое значение, в скобках – экспериментальное. Библиографические ссылки на публикации, из которых заимствованы экспериментальные значения, приведены после химической формулы. Необходимость использования соотношения (24) обусловлена тем, что в подавляющем большинстве опытов определялся только критический индекс τ_q . Значение ξ_q измеря-

лось лишь для KH_2PO_4 [17] и для ND_4Cl [18] (при этом в роли обобщенной силы X выступало гидростатическое давление). Результат сопоставления теоретического значения γ_λ для KH_2PO_4 , рассчитанного нами по формуле (24), с экспериментальным значением [15] представлен в соответствующей ячейке таблицы. Для ND_4Cl формула (24) дает теоретическое значение $\gamma_\lambda = 0.555$. Для CrBr_3 , YFeO_3 и $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ из-за отсутствия значений ξ_q и γ_λ при расчетах использовалось соотношение, устанавливающее взаимосвязь между τ_{CT} , τ_q и τ_χ (первое из пары соотношений (21)). Для CrBr_3 , YFeO_3 оно позволило рассчитать τ_{CT} ; для $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ по известным значениям τ_{CT} и τ_q [19] нами была рассчитана прогнозируемая величина τ_χ .

В заключение обсудим экспериментальные данные об аномалиях физико-химических свойств тригидроселенита рубидия $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Значения τ_q и τ_χ для названного соединения неизвестны; $\tau_{CT} = 0$, $\gamma_\lambda = 1$ [20]. Из (24) следует, что в наиболее распространенном случае, когда λ -линия – прямая, т.е. $\gamma_\lambda = 1$, справедливы равенства

$$\xi_q = \tau_q, \quad (25)$$

$$\tau_{CT} = \tau_\alpha = \tau_\beta, \quad (26)$$

$$\xi_{CT} = \xi_\alpha = \xi_\beta. \quad (27)$$

Тогда, согласно (26), для $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ следует ожидать $\tau_\alpha = 0$, $\tau_\beta = 0$.

Для псевдобинарной системы с одним параметром перехода найден явный вид зависимости ее термодинамического потенциала от температуры, обобщенных термодинамических сил и параметра перехода (8). Доказана правомерность и однозначность представления физико-химических характеристик соединения, испытывающего структурный фазовый переход, в виде сумм их регулярных и аномальных составляющих (12). Найдены соотношения, устанавливающие взаимосвязь между критическими индексами полиморфного соединения и формой его линии фазового равновесия (17), (19)–(27). Для десяти кристаллических псевдобинарных систем, характеризующихся единственным параметром перехода, рассчитаны значения критических индексов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г.М., Ремизова А.А.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 11. С. 2534.
2. *Кравченко Э.А., Моргунов В.Г., Мухаметшина З.Б.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2425.
3. *Захаров А.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3224.
4. *Горбачев М.Ю.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2185.
5. *Скрипов В.П., Галашев А.Е.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 177.
6. *Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Герман К.Э., Эль-Ваер С.М.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2200.
7. *Семенченко В.К., Баскакова В.Б.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 3. С. 729.
8. *Четаев Н.Г.* Устойчивость движения. М.: Наука, 1990. 176 с.
9. *Шабловский Я.О.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 8. С. 1490.
10. *Griffiths R.B.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 6. P. 1958.
11. *Шабловский Я.О.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 374.
12. *Kadanoff L., Gotze W., Hamblen D. et al.* // Rev. Mod. Phys. 1967. V. 39. № 2. P. 395.
13. *Монтролл Э.* // Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 92.
14. *Соколова Г.К., Демчук К.М., Родионов К.П., Самохвалов А.А.* // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. № 2. С. 452.
15. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. 280 с.
16. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. В 2-х т. М.: Металлургия, 1988.
17. *Александров И.В., Зисман А.Н., Стишов С.М.* // Физика тв. тела. 1982. Т. 24. № 3. С. 719.
18. *Yellon W., Cox D., Kortman P.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. № 11. P. 4843.
19. *Горев М.В., Усачев А.Е., Флеров И.Н.* // Физика тв. тела. 1990. Т. 32. № 3. С. 733.
20. *Шувалов Л.А., Иванов Н.Р., Широков А.М. и др.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 2. С. 336.
21. *Зисман А.Н., Качинский В.Н., Стишов С.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 3. С. 172.
22. *Александров К.С., Хлюстов В.Г., Флеров И.Н., Безносикова Н.В.* // Физика тв. тела. 1972. Т. 14. № 11. С. 3374.
23. *Зисман А.Н., Качинский В.Н., Ляховицкая В.А., Стишов С.М.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 2. С. 640.
24. *Струков Б.А., Скоморохова Т.Л., Рождественская М.В.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 6. С. 1256.
25. *Гольд П.В., Борухович А.С.* // Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981. С. 188.

ПРИРОДНАЯ ВОДА КАК ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СРЕДА

© 2001 г. Ю. В. Гуриков, Н. Ф. Бондаренко

*Российская академия сельскохозяйственных наук,
Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 18.04.2000 г.

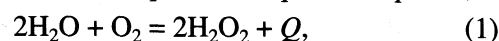
Природная вода рассмотрена как окислительная система, образованная из валентно-насыщенных молекул (H_2O , H_2O_2 , O_2 и O_3), а также субстанциональных микрообъектов, составленных из атомов водорода и кислорода общего вида H_mO_n ($m, n = 0, 1, 2$), являющихся продуктами распада по ионному и свободно-радикальному каналам. Построены шкалы энергетических уровней для нейтральных микрообъектов окислительной водной системы применительно к процессам в газовой фазе и водном окружении (с учетом гидратации).

Приобретение водой особых (каталитических) свойств после воздействия на нее различных физических полей, включая электромагнитную радиацию, постоянное магнитное поле, ультразвук и др., стало предметом острых дискуссий [1–3]. Наибольшее неприятие вызывают сообщения о том, что замеченные изменения сохраняются в течение длительного времени после прекращения обработки. Предлагавшиеся объяснения эффектов последействия, в которых главная роль отводилась перестройке “структуры воды” под влиянием внешних воздействий или особой “структурной памяти воды”, не выдерживают критики.

Пытаясь понять природу и механизмы процессов, определяющих реакцию воды на внешние воздействия, необходимо принимать во внимание, что в опыте всегда имеют дело не с чистой водой, т.е. совокупностью одинаковых молекул H_2O , а со сложной многокомпонентной системой, содержащей различного рода субстанциональные компоненты и случайные примеси (загрязнения). Будучи термодинамической фазой, природная вода¹ ограничена поверхностями раздела: вода (почвенная влага) – атмосфера и вода (почвенная влага) – литосфера (почвенный поглощающий комплекс). Химический состав природных вод отражает химический состав граничных фаз [4, 5]. Благодаря высокой растворяющей способности вода захватывает (в растворенном виде и в пузырьковой форме) газы воздуха, минеральные соли и микроэлементы, биогенные вещества – продукты жизнедеятельности и распада живых организмов, включая гумусовые вещества почв и сами живые организмы (фито- и зоопланктон), а также техногенные загрязнения (нефтепродук-

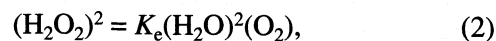
ты, детергенты, пестициды, фторорганические соединения, промстоки).

Особая роль принадлежит молекулярному кислороду (O_2), который определяет окислительную обстановку водной среды, гарантирует выживание аэробных форм жизни, участвуя в процессах дыхания животных и растительных клеток. Будучи сильным окислителем, кислород может окислять воду до пероксида водорода по обратимой реакции



которая идет с поглощением тепла. Тепловой эффект $Q = -47$ ккал/моль (эндозффект) можно подсчитать из данных по энергиям образования участников реакции из простых веществ (см. ниже). Высокое абсолютное значение Q свидетельствует о том, что реакция (1) характеризуется высокой энергией активации ($E_a > 50$ ккал/моль [6]).

Присутствие H_2O_2 замечено в различных видах природных вод: дождевой и талой [7, 8], водах моря [9, 10], поверхностных и грунтовых водах [11], тканях растений и животных. Равновесная концентрация H_2O_2 в природной воде определяется законами химического равновесия (законом действующих масс)



где K_e – константа равновесия, скобки (X) обозначают концентрацию микрообъекта X в жидкой фазе. Зная растворимость газообразного кислорода и полагая, что равновесная концентрация H_2O_2 в дождевой воде равна 10^{-7} моль/л [12], находим значение константы равновесия $K_e = 10^{-11}$ л/моль.

Из изложенного выше следует, что реакция (1) – медленный процесс. Наблюдаемое в настоящее время постоянство содержания кислорода в атмосфере Земли есть результат баланса между процессами образования свободного кислорода при фотосинтезе в растительных клетках и процессами связывания атмосферного кислорода при

¹ В понятие “природная вода” включают воды моря и суши, в том числе подземные и почвенные воды, а также внутриклеточную воду тканей растительных и животных организмов.

Таблица 1. Субстанциональные микрообъекты окислительной водной системы $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

Зарядовое состояние	Насыщенные	Ненасыщенные
Нейтральные	$\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}_2$	$\text{HO}_2^\bullet, \text{HO}^\bullet, \text{O}^\bullet, \text{H}^\bullet$
Ионные	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{HO}^-, \text{H}^+$	$\text{O}_2^-, \text{O}^-, \text{e}^-$

Примечание. В каждой группе частицы расположены в порядке уменьшения массы.

Таблица 2. Уровни энергии (эВ) нейтральных микрообъектов ОВС в газовой фазе (E_g) и в водной среде (E_{aq})

X	E_g	E_{aq}	X	E_g	E_{aq}	X	E_g	E_{aq}
O	2.57	2.47	HO	0.33	0.05	H ₂	0.00	0.00
H	2.26	2.08	HO ₂	0.23	-0.15	H ₂ O ₂	-1.38	-1.94
O ₃	1.48	1.48	O ₂	0.00	0.00	H ₂ O	-2.50	-2.96

окислении вещества континентальной коры, органического вещества поверхностных вод, а также в процессах дыхания растительных и животных организмов. Можно утверждать, что в настоящую геологическую эпоху в формировании окислительной обстановки в природных водах ведущая роль принадлежит окислительной водной системе (ОВС). Эта система включает как валентно-насыщенные микрообъекты (молекулы, ионы), так и широкий спектр валентно-ненасыщенных свободных радикалов и ион-радикалов (см. табл. 1). В табл. 1 мы включили и свободный (гидратированный) электрон ($\text{e}^-(\text{e}_{\text{aq}}^-)$), поскольку он является участником многих окислительно-восстановительных процессов в водной среде [13].

Действие физических полей (физико-химическая активация воды) выводит ОВС из равновесия. Если в результате активации произошло обогащение образца избыточным количеством H_2O_2 , то после прекращения воздействия в ОВС развиваются релаксационные процессы, сопровождающиеся рождением свободно-радикальных фрагментов. Мы утверждаем, что природная вода, подвергаясь регулярному воздействию со стороны атмосферы (вариации атмосферного давления, циклоническая деятельность, электрические процессы в атмосфере и др.), суточным вариациям уровня электромагнитной радиации и т.п., перманентно находится в состоянии нарушенного химического равновесия, вследствие чего концентрация химически активных свободных радикалов в ней оказывается завышенной по сравнению с равновесными значениями.

Свободные радикалы HO, HO₂, H, ... вступают в реакции замещения (продолжения цепи) с ва-

лентно-насыщенными микрообъектами ОВС, в том числе с молекулами воды, например,



В этих процессах сохраняется свободная валентность – неспаренный электрон. В жидкой фазе имеет место передача свободной валентности по цепочке водородных связей на расстояния, значительно превышающие размер “клетки”, в которой стабилизируются свободные радикалы. Время жизни свободно-радикального состояния определяется скоростью реакции аннигиляции свободных валентностей (реакция обрыва цепи) при столкновениях свободных радикалов друг с другом.

Мерой химической активности свободных радикалов могут служить тепловые эффекты реакций, в которых они участвуют. Тепловой эффект реакции окисления равен, очевидно, алгебраической сумме энергии, выделяющейся при образовании новых химических связей, и энергии, требующейся для разрыва валентных связей в исходных реагентах (последняя со знаком минус). Численные значения тепловых эффектов химических реакций рассчитывают из данных о стандартных теплотах образования (СТО) – изменениях энтальпии в реакции образования из простых веществ (в случае ОВС из газообразных кислорода и водорода, взятых при нормальных условиях: 25°C, 1 атм.).

Система энергетических уровней – термов $E_g(X)$, определяющих изменение энтальпии при образовании микрообъекта X из газообразных O₂ и H₂, для нейтральных микрообъектов ОВС представлена в табл. 2. Начальная точка (нуль) энергетической шкалы совпадает с положением термов молекулярных кислорода и водорода, т.е. (по определению): $E_g(\text{O}_2) = E_g(\text{H}_2) = 0$. Для валентно-насыщенных молекул СТО легко найти в справочной литературе [14]. СТО атомарных кислорода и водорода (термы $E_g(\text{O})$ и $E_g(\text{H})$) определяются из теплот диссоциации молекул O₂ и H₂ в газовой фазе по данным спектроскопических измерений. Для составных микрообъектов общего вида СТО можно рассчитать, если известны энергии отрыва атома водорода от молекул H₂O и H₂O₂ [6]. Например, энергия диссоциации связи H–OH в молекуле воды равна $E = 117.8$ ккал/моль. Соответственно тепловой эффект реакции



равен $Q = -E$. Пользуясь свойством аддитивности энергии, напишем тогда²

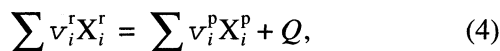
$$E_g(\text{HO}) = E_g(\text{H}_2\text{O}) - E_g(\text{H}) + E.$$

² Неточность численных значений энергий термов связана с различием между внутренней энергией и энтальпией. Для воды соответствующая разность равна 2.2 ккал/моль [15].

Это дает $E_g(\text{HO}) = 0.34 \pm 0.1$ эВ. Подобным же образом по энергии связи $\text{HO}_2\text{-H}$ в молекуле H_2O_2 , равной $E = 3.87$ эВ [14], находим

$$E_g(\text{HO}_2) = E_g(\text{H}_2\text{O}_2) - E_g(\text{H}) + E = 0.28 \text{ эВ.}$$

В общем случае, руководствуясь принципом аддитивности энергии и используя данные табл. 2, нетрудно аналогичным образом подсчитать теплоты различных химических реакций с участием нейтральных микрообъектов ОВС. Рассмотрим, например, химическую реакцию между микрообъектами ОВС, которая описывается уравнением



где X_i – реагенты (верхний индекс r) и продукты (верхний индекс p), v_i – стехиометрические коэффициенты. Суммирование в формуле (4) и ниже производится по повторяющимся индексам. Тепловой эффект написанной реакции выражается уравнением

$$Q = \sum v_i^r E_g(X_i^r) - \sum v_i^p E_g(X_i^p). \quad (5)$$

В соответствии с определением (4), экзотермическим реакциям, идущим с выделением тепла, соответствуют положительные значения Q .

Уравнение (4) позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций в газовой фазе. Для оценки тепловых эффектов этих реакций в том случае, если они совершаются в жидкой воде, необходимо принимать во внимание взаимодействие микрообъектов (участников реакции) с окружающей водной средой – их гидратацию. По этой причине для расчета тепловых эффектов свободно-радикальных реакций в водной среде желательно иметь другую систему энергетических уровней – термов $E_{\text{aq}}(X)$ для микрообъектов ОВС в жидкой фазе – систему, которая учитывала бы изменения энергии реагентов и продуктов реакции при гидратации.

Определим термы новой – водной (aqua) – шкалы уравнением

$$E_{\text{aq}}(X) = E_g(X) - H_h(X), \quad (6)$$

где $H_h(X)$ – энергия (энтальпия) гидратации³ микрообъекта X . В случае молекул воды и H_2O_2 соответствующие термы имеют смысл энергий (энтальпий) испарения при нормальных условиях (25°C , 1 атм). Оценить энергию гидратации валентно-ненасыщенных микрообъектов (свободных радикалов) сложнее. В литературе соответствующие данные отсутствуют. Однако, хотя абсолютные значения энергий гидратации нейтральных валентно-ненасыщенных микрообъектов ОВС, как можно предполагать, малы по сравнению с их

Таблица 3. Энергии (энтальпии) гидратации нейтральных микрообъектов ОВС (эВ)

X	H_h	X	H_h	X	H_h
O	0.10	HO	0.28	H ₂	0.00
H	0.18	HO ₂	0.38	H ₂ O ₂	0.56
O ₃	0.00	O ₂	0.00	H ₂ O	0.46

полными энтальпиями образования [16], полностью пренебречь этими вкладами нельзя.

Ниже для оценки энергий гидратации группы нейтральных микрообъектов ОВС предлагается простая модель, основанная на аддитивной схеме⁴, согласно которой, энергия взаимодействия (гидратации) микрообъекта $X = \text{H}_m\text{O}_n$ рассчитывается по формуле

$$H_h(X) = mh(\text{H}) + nh(\text{O}), \quad (7)$$

где $h(\text{O})$ и $h(\text{H})$ – индивидуальные вклады атомов O и H в энергию гидратации. При этом предполагается, что главный вклад в энергию гидратации нейтральных микрообъектов ОВС дают водородные связи с ближайшими молекулами воды, а вклад ван-дер-ваальсовских взаимодействий пренебрежимо мал (<0.05 эВ).

Применим формулу (7) к молекулам H_2O и H_2O_2 , энергия испарения которых известна. Это дает два уравнения для двух неизвестных величин $h(\text{O})$ и $h(\text{H})$, решая которые, находим $h(\text{O}) = H_h(\text{H}_2\text{O}_2) - H_h(\text{H}_2\text{O}) = 0.10$ эВ (2.3 ккал/моль) и $h(\text{H}) = 0.18$ эВ (4.1 ккал/моль). Имея эти оценки, по формуле (7) легко рассчитать энергии гидратации других нейтральных микрообъектов ОВС. Эти данные приведены в табл. 3.

Теперь по формуле (6) нетрудно рассчитать численные значения $E_{\text{aq}}(X)$ – энергии (энтальпии) образования нейтральных микрообъектов ОВС в водной среде. Соответствующие результаты приведены в табл. 2. С помощью данных табл. 2 можно рассчитать тепловые эффекты различных свободно-радикальных процессов (см. реакцию (4)) при проведении их в водной среде по общей формуле

$$Q = \sum v_i^r E_{\text{aq}}(X_i^r) - \sum v_i^p E_{\text{aq}}(X_i^p), \quad (8)$$

аналогичной формуле (5). Информация о тепловых эффектах химических реакций с участием свободных радикалов представляет самостоятельный научный интерес и, кроме того, она может быть использована для оценки скоростей и выяснения механизмов конкурирующих реакций в ОВС.

³ Величина $H_h(X)$ есть по определению абсолютное значение изменения (уменьшения) энтальпии микрообъекта X вследствие гидратации.

⁴ Валентно-насыщенные молекулы O_2 и O_3 , растворенные в воде, не образуют водородных связей с водным окружением; поэтому на эти молекулы аддитивная схема не распространяется.

Таблица 4. Теплоты реакций (эВ) нейтральных микрообъектов ОВС (X) с молекулами воды в газовой фазе (Q_g и в водном окружении (Q_{aq})

X	Продукты	Q_g	Q_{aq}
O	H ₂ O ₂	+1.45	+1.45
H	H ₂ + HO	-0.57	-0.75
O ₃	H ₂ O ₂ + O ₂	+0.36	+0.46
HO	H ₂ + HO ₂	-2.40	-2.76
HO	H ₂ O ₂ + H	-3.05	-3.05
HO ₂	H ₂ O ₂ + HO	-1.22	-1.22
O ₂	H ₂ O ₂	-2.24	-2.04

В качестве одного из приложений описанного подхода приведем результаты расчета теплот реакций нейтральных микрообъектов ОВС с молекулами воды из своего ближайшего окружения ("клетки") (см. табл. 4). Из табл. 4 видно, что реакция свободных радикалов H, HO, HO₂ с молекулами воды в газовой фазе идет с поглощением тепла (эндоэффект). В водной среде эндоэффекты равны или даже больше по абсолютной величине, что указывает на определенную стабилизацию этих радикалов в водном окружении. Напротив атомарный кислород и озон реагируют с водой с выделением тепла (экзоэффект).

В список реакций валентно-ненасыщенных микрообъектов ОВС с молекулами воды из своего ближайшего окружения в жидкой фазе следует включить и реакцию (3) – реакцию передачи свободной валентности по системе водородных связей, которая идет с нулевым тепловым эффектом. С учетом изложенного выше приходим к важному выводу: нейтральные валентно-ненасыщенные микрообъекты ОВС (за исключением атомарного кислорода) способны к относительно длительному существованию в свободном виде в водном окружении. В последующих публикациях этого цикла будет сделана попытка построить

шкалы энергетических уровней для электрически заряженных микрообъектов ОВС для газовой фазы и водной среды. При определенных предположениях о величине индивидуальных термов протона и свободного электрона будет построена единая шкала энергетических уровней микрообъектов ОВС (независимо от наличия или отсутствия электрического заряда или свободной валентности).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Классен В.И.* Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982. 296 с.
2. *Бондаренко Н.Ф.* Физическая активация водных систем и биологических объектов. Л.: АФИ, 1979. 178 с.
3. *Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З.* Электромагнитная гидрофизика и природные явления. С.-П. Агротос. ун-т, 1994. 172 с.
4. *Хорн Р.* Морская химия. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 400 с.
5. *Никаноров А.М.* Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 352 с.
6. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 688 с.
7. *Синельников В.Е.* // Гидробиол. журн. 1971. Т. 7. С. 115.
8. *Позин М.Е.* Перекись водорода и перекисные соединения. Л.; М., 1951.
9. *Van Baalen C., Marler J.E.* // Nature. 1966. V. 11. P. 951.
10. *Zika R.G.* // EOS. 1980. V. 61. P. 1010.
11. *Cooper W.J., Zika R.G.* // Sci. 1983. V. 220. P. 711.
12. *Клосс А.И.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. С. 1403.
13. *Hart E.J., Anbar M.* // Hydrated Electron. L.: Wiley, 1970.
14. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Т. 1. М.; Л.: Госхимиздат, 1962. 1072 с.
15. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
16. *Пицаев А.К., Ершов Б.Г.* // Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 1427.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:541.127:535.379:546.214:541.459

ВЫХОД СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ ГИДРОТРИОКСИДОВ

© 2001 г. С. Л. Хурсан*, А. Ф. Хализов**,
Е. В. Авзянова**, М. З. Якупов**, В. В. Шерешовец**

** *Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа*
* *Башкирский государственный университет, Уфа*

Поступила в редакцию 25.05.2000 г.

Хемилюминесцентным методом определен выход синглетного кислорода ($^1\Delta_g$) при распаде гидротриоксидов различных классов органических соединений. Изучена зависимость выхода $^1\text{O}_2$ от природы растворителя, температуры и начальной концентрации гидротриоксида.

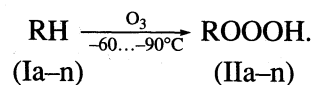
Генерация синглетного кислорода при термическом распаде – одно из наиболее интересных свойств гидротриоксидов [1]. Образование $^1\text{O}_2$ доказано с помощью специфических реакций синглетной оксигенации ненасыщенных органических соединений – образования 1,2-диоксетанов и аллильных гидропероксидов [2–5]. Убедительным доказательством образования синглетного кислорода является интенсивная хемилюминесценция в ИК-области спектра (ХЛ-ИК) с максимумом при ~ 1270 нм, характерным для $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.

Выход синглетного кислорода определяли с помощью типичных акцепторов $^1\text{O}_2$: 1,3-дифенилизобензофуран, 1,2-диметилциклогексен, тетрафенилциклопентадиенон [3,6–8]. Однако результаты измерения $\Phi(^1\text{O}_2)$ этим методом не всегда надежны, поскольку в опытах с различными ловушками получают сильно отличающиеся величины выхода $^1\text{O}_2$. Существует несколько причин, которые могут приводить к такому несоответствию. Во-первых, непосредственное окисление ловушки гидротриоксидом. Во-вторых, распад гидротриоксидов часто происходит с образованием свободных радикалов, которые также могут взаимодействовать с акцептором синглетного кислорода. Наконец, большинство акцепторов не только химически реагирует с синглетным кислородом, но также физически тушит его, что искажает результаты измерения.

Поэтому в данной работе для определения выхода синглетного кислорода при распаде гидротриоксидов использовали хемилюминесцентный метод, апробированный ранее для количественного изучения образования $^1\text{O}_2$ при рекомбинации пероксильных радикалов [9]. Сущность данной методики состоит в измерении светосуммы исследуемой реакции и сравнении ее со светосуммой стандартного процесса с известным значением квантового выхода синглетного кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические гидротриоксиды ROOOH получали низкотемпературным озонированным окислением соответствующих субстратов RH:



Синтезированы гидротриоксиды метанола (a), этанола (b), изопропанола (c), метилэтилкетона (d), диизопропилового эфира (e), диэтилового эфира (f), 1,1-диэтоксэтана (g), бензальдегида (h), 2-*n*-пропил-1,3-диоксолана (i), изопентана (j), 1,4-деметилциклогексана (k), декалина (l), адамантана (m) и трифенилметана (n). Гидротриоксиды кислородсодержащих соединений (IIa–i) синтезированы жидкофазным озонированным окислением соответствующих RH, тогда как гидротриоксиды углеводородов (IIj–n) получали в условиях “сухого” озонирования, т.е. окисления озоном соединений Ij–n, предварительно нанесенных на поверхность силикагеля.

Синтез гидротриоксидов в растворе. В реактор объемом 30–50 мл помещали 10–15 мл субстрата (без растворителя или в 5–25 мл фреона-11), охлаждали до температуры $-60\dots-78^\circ\text{C}$. В реактор подавали озон-кислородную смесь (90 мл/мин, $[\text{O}_3] = 1.5$ ммоль/л), которая предварительно проходила через вымораживающую ловушку, охлажденную до той же температуры, что и реактор. По мере протекания реакции раствор приобретал синюю окраску вследствие насыщения озоном. Реакцию проводили в течение 10–60 мин. Затем избыток озона удаляли током кислорода. Полученный раствор гидротриоксида (0.01–0.4 М) непосредственно использовали для проведения эксперимента, либо хранили в темноте при температуре жидкого азота.

Синтез гидротриоксидов методом “сухого” озонирования. Субстрат (1–3 ммоль), растворен-

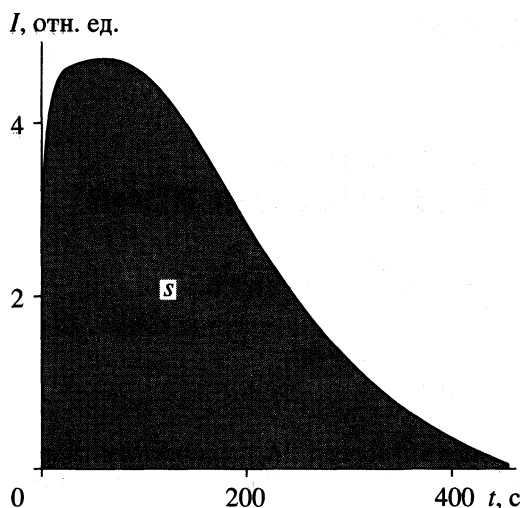


Рис. 1. Кривая затухания интенсивности ИК-хемилюминесценции при распаде озонида трифенилфосфита ($[(\text{PhO})_3\text{PO}_3] = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л, растворитель – CH_2Cl_2 , -5.5°C).

ный в пентане, приливали к свежeproкаленному адсорбенту (6 г) при интенсивном перемешивании. Растворитель выпаривали в роторном испарителе при комнатной температуре в вакууме водоструйного насоса. Адсорбцию изопентана проводили в запаянной ампуле при нагревании. Озонирование проводили в реакторе объемом 40 мл, который для достижения необходимой температуры помещали в соответствующую баню ($-70 \dots -90^\circ\text{C}$). Субстрат (1.5–3.0 ммоль), нанесенный на силикагель L 40/100 (Сhemapol, размер частиц 0.063–0.2 мм), насыщали озоном (1.5–3.0 ммоль) при $-70 \dots -90^\circ\text{C}$ и выдерживали 1–3 ч при той же температуре. Количество поглощенного озона определяли спектрофотометрически. Непрореагировавший озон выдували током кислорода. Продукты озонирования элюировали 7–10 мл охлажденной смеси ацетон (ацетон- d_6) – фреон-11 (1 : 1). Раствор гидротриоксида хранили при температуре жидкого азота.

Синтез гидротриоксидов проводили при температуре $-80 \dots -90^\circ\text{C}$. По мере подачи озона в реактор силикагель с нанесенным субстратом приобретал сине-фиолетовую окраску. Время контакта реагентов определяется балансом двух факторов: с одной стороны, необходимостью достаточной конверсии углеводорода и, с другой стороны, предупреждением расходования образовавшегося гидротриоксида в реакции с избытком озона. Опытным путем установлено, что оптимальное время составляет 1–3 ч. Элюирование проводили смесью ацетон – фреон-11. Для анализа гидротриоксида к элюату добавляли раствор Ph_3P (четырёхкратный избыток), размораживали и определяли непрореагировавший трифенилфосфин иодометрическим титрованием. Концентра-

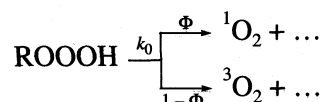
ция ROOH составляла 0.01–0.13 М. Вследствие высокой адсорбирующей способности силикагеля при низких температурах нам не удалось полностью извлечь гидротриоксиды, поэтому выход ROOH не превышал ~30–60% на исходный субстрат.

Гидротриоксиды Па–п идентифицированы методом ЯМР ^1H по характерному поглощению протона гидротриоксильной группы в области 13 м.д.

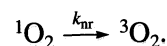
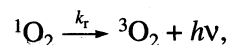
Методика определения выхода синглетного кислорода. Хемилюминесценцию (ХЛ) в ИК-области спектра регистрировали на установке, описанной в [10]. Хемилюминесцентную установку калибровали, используя источник с известным выходом синглетного кислорода (Φ) – озонид трифенилфосфита, для которого $\Phi = 1.0$ [11]. Строили график зависимости площади s под кривой затухания ХЛ от количества распавшегося озонида (рис. 1). Площадь определяли численным интегрированием. Зависимость интегральной интенсивности s (отн. ед.) от количества озонида n (моль) линейна вплоть до $[(\text{PhO})_3\text{PO}_3] = 2.7 \times 10^{-3}$ М (8×10^{-6} моль). Из линейной зависимости $s(n)$ определяли коэффициенты пересчета между количеством озонида и площадью под кривой ХЛ.

Следует отметить, что все эксперименты по определению выхода синглетного кислорода проводили при постоянстве таких параметров как геометрия и объем реактора (постоянство светосуммы), суммарный объем помещаемых в реактор растворителя и раствора источника $^1\text{O}_2$, напряжение, подаваемое на фотоумножитель, температура.

При распаде гидротриоксида с константой скорости k_0 с выходом Φ образуется синглетный кислород:



Далее синглетный кислород может превратиться в триплетный, испустив квант света, либо дезактивироваться, передав энергию на колебательные уровни молекулы растворителя (предполагается, что процессы химического взаимодействия синглетного кислорода в данной системе отсутствуют):



Интенсивность свечения определяется выражением

$$I = dh\nu/dt = k_t[^1\text{O}_2].$$

Применяя принцип квазистационарности к концентрации синглетного кислорода

$$d[^1\text{O}_2]/dt = k_0\Phi[\text{ROOH}] - k_t[^1\text{O}_2] - k_{nr}[^1\text{O}_2] = 0,$$

Таблица 1. Константы скорости безызлучательной k_d (c^{-1}) и относительной излучательной k_r дезактивации синглетного кислорода [12, 13, 23–30]

Среда	$k_d \times 10^{-4}$	k_r	Среда	$k_d \times 10^{-4}$	k_r	Среда	$k_d \times 10^{-4}$	k_r
CH ₂ Cl ₂	1.1	1.6	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.6	1.94	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	4.6	3.95
CHCl ₃	0.44	1.96	(CH ₃) ₂ CO	2.0	1.1	C ₆ H ₅ Cl	2.3	3.76
CFCl ₃	0.042	1.6	C ₆ H ₆	3.2	3.23	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	2.6	4.07
CH ₃ CN	1.4	1.0	C ₆ H ₅ CH ₃	3.4	3.11	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	3.8	2.91
CH ₃ NO ₂	2.7	1.1	C ₆ D ₅ CD ₃	0.35	3.11	CCl ₄	0.0036	2.2

а также учитывая, что $k_r + k_{nr} = k_d$ и $[ROO\dot{O}H] = [ROO\dot{O}H]_0 \exp(-k_0 t)$, получаем

$$h\nu_{\Sigma} = \frac{k_r}{k_d} k_0 \Phi [ROO\dot{O}H]_0 \int_0^{\infty} \exp(-k_0 t) dt.$$

Интегрируя в указанных пределах, получим

$$h\nu_{\Sigma} = \frac{k_r}{k_d} \Phi [ROO\dot{O}H]_0 \text{ или } s = G \frac{k_r}{k_d} \Phi [ROO\dot{O}H]_0,$$

где s – площадь под кривой интенсивности ХЛ; G – коэффициент, включающий в себя геометрические параметры установки, напряжение, подаваемое на фотоумножитель и т.д. Если в качестве эталона использован раствор озонида трифенилфосфита в CH₂Cl₂, то

$$\frac{s_{\text{эТ}}}{s_{\text{ROO\dot{O}H}}} = \frac{G_{\text{эТ}} \Phi_{\text{эТ}} k_r^{\text{эТ}} k_d [(PhO)_3PO_3]_0}{G_{\text{ROO\dot{O}H}} \Phi_{\text{ROO\dot{O}H}} k_r k_d^{\text{эТ}} [ROO\dot{O}H]_0}.$$

Принимая во внимание, что параметры установки не изменялись ($G_{\text{эТ}} = G_{\text{ROO\dot{O}H}}$), получаем

$$\Phi_{\text{ROO\dot{O}H}} = \Phi_{\text{эТ}} \frac{s_{\text{ROO\dot{O}H}} k_d k_r^{\text{эТ}} [(PhO)_3PO_3]_0}{s_{\text{эТ}} k_d^{\text{эТ}} k_r [ROO\dot{O}H]_0}, \quad (I)$$

где $\Phi_{\text{ROO\dot{O}H}}$ – выход синглетного кислорода на 1 моль распавшегося триоксида; $\Phi_{\text{эТ}}$ – выход синглетного кислорода из озонида трифенилфосфита; $[ROO\dot{O}H]_0$ – начальная концентрация гидротриоксида; M ; $s_{\text{ROO\dot{O}H}}$ – площадь под кривой затухания ХЛ при распаде триоксида, отн. ед.²; k_d – константа безызлучательной дезактивации синглетного кислорода растворителем, в котором происходит распад гидротриоксида, c^{-1} ; k_r – относительная константа излучательной дезактивации синглетного кислорода растворителем (за единицу принята k_r в ацетонитриле). Соотношение $[(PhO)_3PO_3]_0/s_{\text{эТ}}$ определяли из калибровочного графика (рис. 1).

Поскольку распад гидротриоксидов изучали в смеси растворителей, константы безызлучательной дезактивации 1O_2 бинарных систем рассчитывали согласно правилу мольной аддитивности:

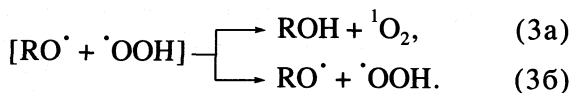
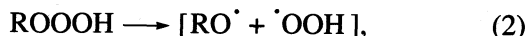
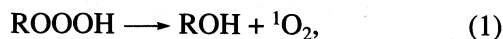
$$k_d = \sum_i k_d^i x_i,$$

где x_i – мольная доля i -го компонента смеси. Справедливость данного уравнения доказана экспериментально на примере смесей ацетон – дихлорметан и изопропанол – дихлорметан.

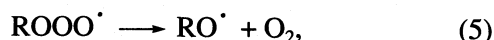
Константы k_r известны для небольшого круга растворителей. В тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствовали, неизвестные значения k_r определяли из эмпирической корреляции излучательной константы с поляризуемостью растворителя $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ [12, 13], n – показатель преломления. Для растворителей CH₃NO₂ и C₆H₅CH₂Cl величины k_d были определены из зависимости Штерна–Фольмера. В качестве источника синглетного кислорода использовали озонид трифенилфосфита. В табл. 1 приведены значения констант скорости излучательной k_r и безызлучательной k_d дезактивации 1O_2 в растворителях, использованных в данной работе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффективность генерации синглетного кислорода определяется вкладом световых стадий в суммарный механизм разложения гидротриоксида. В работе [14] подробно изучены кинетические закономерности термораспада ROO\dot{O}H третичных углеводородов, предложен механизм этого процесса. Распад гидротриоксидов, приводящий к образованию 1O_2 , может протекать как молекулярным путем, так и гомолитически:



Определенная доля свободных радикалов диффундирует из “клетки” растворителя и может либо индуцировать радикально-цепное разложение гидротриоксида



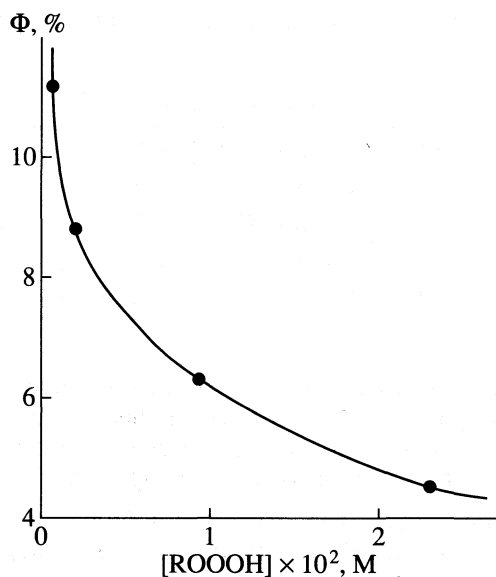
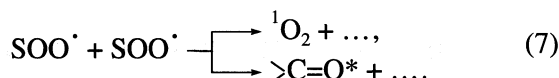
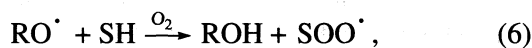


Рис. 2. Зависимость выхода синглетного кислорода от концентрации гидротриоксида диизопропилового эфира (растворитель – CH_2Cl_2 , $+4.5^\circ\text{C}$).

либо реагировать с растворителем, приводя к пероксильным радикалам. Рекомбинация радикалов SOO^\cdot обрывает цепь, в этой реакции также возможно образование синглетного кислорода:



Подтверждением того, что свободные радикалы играют важную роль в генерации ${}^1\text{O}_2$, является значительное (более чем на порядок) ослабление ИК-ХЛ в присутствии *трет*-бутилгидропероксида [14]. Добавление $\text{Bu}^\cdot\text{OON}$ к распадающемуся гидротриоксиду приводит к замене алкоксильных и гидропероксильных радикалов на *трет*-бутилпероксильные. При рекомбинации $\text{Bu}^\cdot\text{OO}^\cdot$ синглетный кислород не образуется [9].

Выход синглетного кислорода при термическом распаде гидротриоксидов IIa–IIп определяли в хлористом метиле при пониженной ($10 \pm 5^\circ\text{C}$) температуре и начальной концентрации гидротриоксида ~ 0.01 – 0.02 моль/л. Величина выхода синглетного кислорода существенно зависит от строения гидротриоксида и составляет 2.5 (IIa), 8.0 (IIc), 3.0 (IId), 10.1 (IIf), 19.0 (IIg), 0.04 (IIh), 0.5 (IIi), 5.2 (IIj), 15.0 (IIk), 1.2 (IIl), 6.4 (IIm) и 2.6% (IIн). К сожалению, не удалось найти удовлетворительной количественной корреляции Φ с такими характеристиками гидротриоксидов, как энергия активации термораспада или индуктивные константы заместителей при гидротриоксидной группе. По-видимому, на величину Φ влияет сразу

несколько факторов. Действительно, природа заместителя R в гидротриоксиде ROOOH определяет соотношение молекулярного и радикального направлений термолитического разложения [15], а следовательно, возможность индуцированного разложения гидротриоксида. Распад гидротриоксидов осложнен внутри- и межмолекулярной ассоциацией, взаимодействием с растворителем, которые не могут быть описаны простыми корреляционными схемами [14]. С повышением доли гомолитического распада гидротриоксида снижается вероятность образования ${}^1\text{O}_2$ по реакции (1), но увеличивается вклад реакции (3a). Генерация синглетного кислорода по реакции (7) протекает с невысоким выходом [9].

Влияние концентрации ROOOH на выход синглетного кислорода. С ростом начальной концентрации Φ выход синглетного кислорода при его термораспаде уменьшается (рис. 2). Это связано, по-видимому, с индуцированным свободными радикалами разложением гидротриоксида согласно реакции (4). Величина выхода синглетного кислорода равна отношению каналов реакции, ведущих к образованию ${}^1\text{O}_2$, к сумме всех возможных путей распада гидротриоксида. Согласно приведенному выше механизму термораспада ROOOH , величина Φ определяется уравнением

$$\Phi = \frac{k_1 + \alpha k_2}{k_1 + k_2 + (1 - \alpha)k_2 \frac{k_4[\text{ROOOH}]}{k_6[\text{SH}]}} = \frac{A}{B + C[\text{ROOOH}]}, \quad (II)$$

где $\alpha = k_{3a}/(k_{3a} + k_{3b})$, A, B и C – комбинации кинетических констант. Уравнение (II) объясняет асимптотический характер зависимости Φ от концентрации гидротриоксида (рис. 2). Образующийся на стадии индуцированного разложения (4) триоксильный радикал претерпевает последующий быстрый распад с образованием молекулы кислорода. Энергия активации этой реакции крайне мала [16], а по данным [17] даже отрицательна. Согласно [18], энтальпия реакции (5) недостаточна для заселения уровня ${}^1\Delta_g$ синглетного кислорода. Итак, реакция (5) не приводит к образованию ${}^1\text{O}_2$, и в соответствии с экспериментом увеличение вклада индуцированного разложения ROOOH закономерно снижает квантовый выход. Еще одним фактором, влияющим на величину Φ в зависимости от концентрации гидротриоксида, может быть самоассоциация ROOOH . Динамическое равновесие между димерными циклическими, линейными или мономерными формами гидротриоксидов будет изменять Φ , однако, наши экспериментальные данные не позволяют достоверно определить знак и величину этого эффекта.

Таблица 2. Температурная зависимость константы скорости распада и выхода синглетного кислорода при термоллизе гидротриоксида этанола ([ROOOH] = 0.011 моль/л в CH₂Cl₂)

<i>t</i> , °C	η , сП	$k \times 10^3$, с ⁻¹	Φ , %
-15.0	0.639	2.9 ± 0.1	15.4
-7.0	0.580	6.0 ± 0.1	15.3
+0.5	0.532	9.1 ± 0.2	14.2
+6.5	0.498	17.1 ± 0.6	13.6
+12.0	0.470	29.3 ± 0.8	12.3
+17.5	0.444	44.4 ± 1.3	11.8

Влияние температуры на выход синглетного кислорода. Влияние температуры на выход синглетного кислорода изучали на примере Пв. Изучение температурной зависимости константы скорости распада Пв свидетельствует о сложном механизме процесса. Из зависимости логарифма константы скорости распада Пв от температуры были найдены энергия активации и предэкспоненциальный множитель: $\lg A = 8.1 \pm 1.4$, $E_a = 12.6 \pm 2.6$ ккал/моль ($r = 0.99$). Низкие значения активационных параметров свидетельствуют о существенной потере энтропии, по-видимому, вследствие эффективных процессов ассоциации молекул ROOOH друг с другом, этанолом и, возможно, растворителем (опыты проводили в хлористом метиле). Для сравнения: активационные параметры термораспада Пв в среде этанола, как и следовало ожидать, еще меньше: $\lg A = 3.08$, $E_a = 7.0$ ккал/моль [19]. Температура незначительно влияет на выход синглетного кислорода при распаде Пв в CH₂Cl₂ (табл. 2). Вероятно, с ростом температуры меняется структура ассоциатов гидротриоксидов. Кроме того, уменьшается вязкость растворителя, что приводит к увеличению выхода радикалов в объем из клетки растворителя. Рекомбинация пероксирадикалов характеризуется существенно меньшим выходом синглетного кислорода [9], чем наблю-

даемый. Это свидетельствует о том, что вклад реакции (7) в количество образующегося синглетного кислорода минимален. Соответственно с увеличением выхода радикалов в объем уменьшается выход синглетного кислорода. При невысокой концентрации Пв уравнение (II) упрощается:

$$\Phi = (k_1 + \alpha k_2)/(k_1 + k_2).$$

Температурный ход Φ определяется величиной α – вероятностью внутриклеточного диспропорционирования радикальной пары, а также изменением констант скорости k_1 и k_2 с температурой. Легко показать, что развиваемые в работе представления о преимущественно радикальном характере распада ROOOH и генерации ¹O₂ в результате внутриклеточной гибели радикальной пары RO..OOH не противоречат экспериментальным фактам. Предположим, что $m = k_1/(k_1 + k_2)$ – вероятность молекулярного распада ROOOH незначительно изменяется в исследуемом интервале температур, т.е. $m \neq f(T)$. Тогда между величиной клеточного эффекта ($e = 1 - \alpha$) и квантовым выходом синглетного кислорода выполняется простое равенство

$$1 - e = (\Phi - m)/(1 - m).$$

Согласно уравнению Багдасарьяна [20], вероятность внутриклеточного диспропорционирования радикальной пары ($1 - e$) прямо пропорциональна вязкости растворителя и обратно пропорциональна температуре:

$$(1 - e)^{-1} = 1 + aT/\eta.$$

Комбинируя последние уравнения, получаем

$$(1 - \Phi)/(\Phi - m) = aT/\eta. \quad (III)$$

Уравнение (III) удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость Φ от температуры. Методом нелинейного регрессионного анализа с использованием данных табл. 2 найдено, что $a = (1.29 \pm 0.16) \times 10^{-2}$ сП/К, $m = 1.3 \times 10^{-2}$. Величина m определяется со 100%-ной погрешностью, что связано с допущениями при выводе урав-

Таблица 3. Влияние растворителя на константу скорости распада и выход синглетного кислорода при термоллизе гидротриоксида этанола (+5°C, [ROOOH] = 0.011 моль/л)

Растворитель	$k \times 10^3$, с ⁻¹	Φ , %	Растворитель	$k \times 10^3$, с ⁻¹	Φ , %
CFCl ₃	47.7 ± 0.1	18.1	C ₆ D ₅ CD ₃	21.4 ± 0.8	13.6
CCl ₄	57.4 ± 1.4	10.1	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	10.6 ± 0.3	10.4
CHCl ₃	42.5 ± 1.3	15.2	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	40.0 ± 1.1	1.6
CH ₂ Cl ₂	31.5 ± 0.8	13.3	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	22.6 ± 0.7	7.6
C ₂ H ₄ Cl ₂	22.7 ± 0.5	11.6	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	32.8 ± 1.0	5.6
C ₆ H ₆	28.9 ± 0.6	8.0	(Cl ₃) ₂ CO	3.6 ± 0.1	14.6
C ₆ H ₅ Cl	34.0 ± 1.3	6.4	CH ₃ CN	9.0 ± 0.5	12.7
C ₆ H ₅ CH ₃	24.4 ± 0.7	13.0	CH ₃ NO ₂	22.0 ± 0.5	0.9

нения (Ш). Тем не менее, вероятность молекулярного распада α мала и в изученном интервале температур не превышает 3%. Следовательно, основным каналом термораспада ROOOH является реакция (2), а синглетный кислород образуется в результате реакции (3а) – диспропорционирования радикальной пары.

Влияние растворителя на выход синглетного кислорода. В качестве объекта исследования использовали гидротриоксид Pb. В табл. 3 представлены константы скорости термораспада и квантовый выход синглетного кислорода, измеренные в 16 различных растворителях. Количественное описание влияния растворителя на кинетику распада ROOOH проводили в рамках четырехпараметрового уравнения Коппеля–Пальма [21]:

$$\lg k_1 = \lg k_1^0 + yY + pP + eE + bB. \quad (IV)$$

Корреляционному соотношению удовлетворяют 11 растворителей. Для CFC₃, дейтеротолуола и кумола отсутствуют необходимые параметры, а значения k в хлористом бензиле и CCl₄ отброшены. Найдено, что параметр полярности растворителя Y практически не влияет на величину k , остальные способы сольватации существенно изменяют константу скорости. Рассчитаны коэффициенты уравнения (IV) при +5°C: $\lg k^0 = -2.89 \pm 0.21$, $p = 3.75 \pm 0.57$, $e = (6.31 \pm 0.91) \times 10^{-2}$, $b = (-3.57 \pm 0.38) \times 10^{-3}$. Коэффициент корреляции – 0.981. Положительное значение коэффициентов p и e , характеризующих дисперсионные взаимодействия (поляризуемость) и специфическую электрофильную сольватацию, указывает на дестабилизирующее влияние данных факторов. Нуклеофильные растворители ($b < 0$) повышают термическую стабильность гидротриоксида. Влияние растворителя на величину квантового выхода также было исследовано в рамках уравнения Коппеля–Пальма. Учитывая сложный характер взаимосвязи Φ с кинетическими константами отдельных стадий процесса термораспада (уравнение(II)), а также другие факторы (вязкость, самоассоциация), можно сделать вывод, что данная взаимосвязь носит формальный характер. Найдено:

$$\lg \Phi^0 = 2.37 \pm 0.32, \quad (r = 0.982),$$

$$y = 0.85 \pm 0.35, \quad p = -4.11 \pm 0.71,$$

$$e = (-5.3 \pm 1.1) \times 10^{-2}, \quad b = (-1.32 \pm 0.41) \times 10^{-3}.$$

Из 13 растворителей данной зависимости не удовлетворяют три (нитрометан, хлорбензол и толуол). Специфическая сольватация снижает величину квантового выхода. Полярность растворителя, по-видимому, стабилизирует ионное переходное состояние (реакция (1)), а также увеличивает долю внутримолекулярного диспропорционирования

(3а). Соответственно этому ($y > 0$) квантовый выход синглетного кислорода увеличивается.

Два вопроса послужили толчком к появлению значительного количества работ, связанных с исследованием гидротриоксидов. Во-первых, каков же механизм взаимодействия органических соединений с озоном, через какие интермедиаты оно протекает? Во-вторых, образуется ли в этой реакции возбужденный синглетный кислород, и какова его доля? И если на первый вопрос был получен довольно обстоятельный и полный ответ, то второй – до сих пор оставался открытым. В данной работе показано, что доля синглетного кислорода при распаде гидротриоксидов в значительной мере определяется их строением, а также условиями, при которых протекает распад. Гидротриоксиды действительно могут быть использованы как источники ¹O₂, поскольку выход синглетного кислорода при их разложении достаточно велик – может достигать десятков процентов. Однако выход не является количественным, вопреки тому, что было показано в некоторых ранних работах. Ярким примером этому – гидротриоксид бензальдегида, для которого химический (96% [5]) и хемилюминесцентный методы (0.2% [22], 0.4% – данная работа) дают противоположные результаты.

Работа выполнена при финансовом содействии федеральной целевой программы “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 годы”, госконтракт № 2.1–573.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plesnicar B. Polyoxides / Ed. by W. Ando, N.Y.: John Wiley & Sons, 1992. P. 479.
2. Шерешовец В.В., Шарипов Г.Л., Кабальнова Н.Н. и др. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 12. С. 2549.
3. Kovac F., Plesnicar B. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 10. P. 2677.
4. Corey E.J., Mehrotra M.M., Khan A.U. // Ibid. 1986. V. 108. № 9. P. 2472.
5. Stary F.E., Emge D.E., Murray R.W. // Ibid. 1976. V. 98. № 7. P. 1880.
6. Murray R.W., Lumma W.C., Lin J.W.P. // Ibid. 1970. V. 92. № 10. P. 3205.
7. Pryor W.A., Ohto N., Church D.F. // Ibid. 1983. V. 105. № 11. P. 3614.
8. Shereshovets V.V., Kabalnova N.N., Komissarov V.D. et al. // React. Kiner. Catal. Lett. 1990. V. 41. № 2. P. 251.
9. Niu Q.J., Mendenhall G.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 1. P. 165.
10. Хурсан С.Л., Шерешовец В.В., Хализов А.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1993. № 12. С. 2056.
11. Cominade A.M., Khatib F.E., Koenig M. // Canad. J. Chem. 1985. V. 63. № 11. P. 3203.

12. *Scurlock R.D., Ogilby P.R.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4599.
13. *Bilski P., Holt R.N., Chignell C.F.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 109. P. 243.
14. *Avzyanova E.V., Timerghazin Q.K., Khalizov A.F. et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 12. P. 87.
15. *Шерешовец В.В., Галиева Ф.А., Садыков Р.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 10. С. 2208.
16. *Timerghazin Q.K., Khursan S.L., Shereshovets V.V.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1999. V. 489. № 1. P. 87.
17. *Jungkamp T.P.W., Seinfeld J.H.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 257. P. 15.
18. *Хурсан С.Л.* Органические полиоксиды: Дис. ... докт. хим. наук. Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 1999. 327 с.
19. *Шафигов Н.Я., Садыков Р.А., Шерешовец В.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 8. С. 1923.
20. *Багдасарьян Х.С.* // Усп. химии. 1984. Т. 53. № 7. С. 1073.
21. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. М.: Химия, 1977.
22. *Chou P.-T., Martinez M.L., Studer S.L.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 174. № 1. P. 46.
23. *Krasnovsky A.A., Jr., Foote C.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 14. P. 6013.
24. *Schmidt R., Brauer H.-D.* // Ibid. 1987. V. 109. № 23. P. 6976.
25. *Okamoto M., Tanaka F.* // J. Phys. Chem. A 1993. V. 97. № 1. P. 177.
26. *Clough R.L., Dillon M.P., Iu K.-K., Ogilby P.R.* // Macromol. 1989. V. 22. № 9. P. 3620.
27. *Дарманян А.П., Видоци Т., Ириний Г., Гал Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 12. С. 2702.
28. *Schmidt R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 18. P. 6983.
29. *Rodgers M.A.J.* // Ibid. 1983. V. 105. № 20. P. 6201.
30. *Losev A.P., Byteva I.M., Gurinovich G.P.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 143. № 2. P. 127.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 54.027

АКТИВНОСТЬ ФАЗ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ И $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ В РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА И ОКИСЛЕНИЯ СО И CH_4

© 2001 г. Г. Н. Мазо*, И. А. Кудряшов*, Э. Кемнитц**

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

** Берлинский университет им. Гумбольдта, Институт общей и неорганической химии

Поступила в редакцию 14.09.2000 г.

Криохимическим методом получены перовскитоподобные манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 1$) и хромиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.2$). С использованием динамико-термического метода изотопного обмена определены температурные интервалы преимущественного протекания различных процессов обмена кислорода на границе раздела сложный оксид–газовая фаза. Обсуждено влияние состава манганитов и хромитов на их каталитическую активность в реакциях изотопного обмена кислорода, окисления монооксида углерода и метана.

Перовскитоподобные сложные оксиды переходных $3d$ -элементов интенсивно исследуются в последнее время в связи с широкими возможностями их применения в различных областях науки и техники. Среди соединений типа ABO_3 (где А – редкоземельный и/или щелочно-земельный элемент (РЗЭ, ШЗЭ), В – $3d$ -элемент) особое место занимают манганиты, в первую очередь, благодаря открытию эффекта колоссального магнетосопротивления [1, 2]. Хромиты РЗЭ и ШЗЭ перспективны как материалы для высокотемпературных электродов и нагревательных элементов [3, 4]. И манганиты, и хромиты представляют интерес как катализаторы окисления углеводородов, монооксида углерода и др. По данным [5–7] манганиты проявляют высокую активность в полном окислении углеводородов и монооксида углерода, сравнимую с активностью катализаторов, содержащих благородные металлы. Состав продуктов окисления в значительной мере определяется природой промежуточных соединений, а также активной формой кислорода, участвующего в окислительном процессе [8]. Установлено наличие в твердых оксидах двух типов кислорода (адсорбированного и кислорода решетки), проявляющего активность в окислении соответственно при низких и высоких температурах [6, 7, 9, 10]. Уже на первой стадии каталитического окисления механизм активации зависит от природы активных центров поверхности, на которых могут находиться различные формы кислорода. Центрами адсорбции и активации углеводородов являются катионы, кислотные-основные центры, свободные электроны, дефекты и вакансии в твердом теле, поэтому особенный интерес представляет изучение высокодефектных сложных оксидов [8].

Наиболее активны среди перовскитов $3d$ -элементов в окислении метана манганиты состава

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.5$) [10, 11]. Однако часто при изучении перовскитных манганитов не уделялось должного внимания чистоте исследуемых образцов, авторы имели дело с образцами, содержащими примесные кристаллические или аморфные фазы [7, 12]. Практически не изучена каталитическая активность стронцийзамещенных хромитов. Следует заметить, что использование гетеровалентного замещения в перовскитах (La на Sr) способствует образованию различных дефектов (например, анионных вакансий), которые могут увеличивать скорость окислительных процессов на этих катализаторах [8].

Цель данной работы – изучение влияния состава твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$, $x = 0, 0.2, 0.3, 1$) на их каталитическую активность в простейших реакциях (изотопного обмена кислорода, окисления монооксида углерода и метана) и выяснение роли кислорода твердого тела в процессе окисления метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 1$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.2$) синтезировали криохимическим методом. Исходные вещества – растворы нитратов лантана, стронция, марганца и хрома. При синтезе хромитов перед насыщением в жидкий азот в растворы добавляли 25%-ный водный раствор аммиака из расчета 1.5 мл на 100 мл раствора (выпадения осадка гидроксидов при этом не наблюдалось). Замороженные смеси помещали в сублиматор (SMH-15, Usifroid) и высушивали в вакууме ($p = 5$ Па) в течение 2 сут. Полученные при сублимационной сушке криопрекурсоры после разложения при 773 К (скорость нагрева 0.5 К/мин) отжигали при 873–1323 К в течение 80–120 ч с промежуточными помолами. Процедура синтеза

Таблица 1. Характеристики полученных образцов

№	Номинальный состав	Искажение перовскитной структуры	z	s , м ² /г	\bar{d} , нм
1	$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	ромбоэдрическое	3.20(2)	2.6	250
2	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$	ромбоэдрическое	3.32(2)	7.4	150
3	$\text{SrMnO}_{3-\delta}$	гексагональное	3.95(2)	3.0	250
4	LaCrO_3	ромбическое		0.8	550
5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	ромбическое		1.2	450

Примечание. Условия синтеза образцов 1–3: 80 ч при 1073 К, образцы 4 и 5 – 120 ч при 1323 К. SrMnO_3 кристаллизуется в структуре гексагонального аналога перовскита, (АВАС)-тип; z – заряд иона Mn^{2+} , s – удельная площадь поверхности, \bar{d} – средний размер частиц.

на примере манганитов более подробно описана в работе [13]. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в камере Гинье ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Ge – внутренний стандарт). Степень окисления марганца определяли методом иодометрического титрования [14]. Для измерения удельной площади поверхности синтезированных порошков использовали метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), прибор ASAP 2100, Micrometric. Морфологию полученных порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2000 FXII, напряжение 200 кВ.

Для изучения поверхностной реакции кислород–твердый оксид использовали динамико-термический метод изотопного обмена. Блок-схема установки для проведения экспериментов по изотопному обмену подробно описана в [15]. Данную установку использовали и для изучения окисления метана в статическом режиме. Навески образцов варьировали таким образом, чтобы общая площадь поверхности образца оставалась неизменной ($\sim 0.8 \text{ м}^2$). Перед началом эксперимента образцы выдерживали в течение 4 ч при 673 К в потоке $^{16}\text{O}_2$ (99.95%, Messer Griesheim GmbH) при давлении 200 Па для удаления с поверхности образцов адсорбированных молекул H_2O и CO_2 . Общее начальное давление в экспериментах по изотопному обмену составляло 150 Па (смесь 20 Па Ar, 65 Па $^{16}\text{O}_2$ и 65 Па $^{18}\text{O}_2$ (95.97%, Cambridge Isotope Laboratory)). В экспериментах по окислению метана в качестве рабочего газа использовали смесь 21 Па Ar, 43 Па CH_4 (99.5%, Messer Griesheim GmbH) и 86 Па $^{18}\text{O}_2$; общее начальное давление 150 Па. Регистрацию изменения содержания всех кислородсодержащих молекул в газовой фазе (H_2^{16}O , H_2^{18}O , $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$, C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, C^{18}O_2) осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS-4211 (Pfeiffer Vacuum GmbH). Изменение содержания CH_4 в газовой фазе регистрировали по сигналу $m/z = 15$, отвечаю-

щему частице CH_3^+ , так как сигнал $m/z = 16$ является суммой сигналов частиц CH_4^+ и $(^{16}\text{O}^{16}\text{O})^{2+}$.

Каталитическую активность синтезированных образцов в реакциях окисления оксида углерода (II) и метана изучали также в динамическом режиме. Поток газов CO (99.97%, Messer Griesheim GmbH) и $^{16}\text{O}_2$ в соотношении 1 : 1, а также метана и $^{16}\text{O}_2$ в соотношении 1 : 4 пропускали со скоростью 12 мл/мин через реактор длиной 3.2 см, содержащий 0.7–0.8 г катализатора. Время контакта составляло 2 с. Катализатор готовили следующим образом. Предварительно полученные образцы прессовали в таблетки диаметром 10 мм (давление прессования составляло 2.5 т/см^2), затем таблетки измельчали и из полученных порошков отбирали фракцию с размером частиц 0.5–1 мм. Перед проведением экспериментов катализаторы активировали отжигом в потоке азота (99.996%, Messer Griesheim GmbH) при 723 К в течение 1 ч, после чего реактор охлаждали до начальной температуры эксперимента (323 К – в случае окисления CO , 523 К – в случае окисления CH_4). В процессе эксперимента реактор нагревали на 25–50 К, выдерживали при этой температуре в течение 20 мин, состав газовой фазы анализировали методом газовой хроматографии (хроматограф GC-17 A, Shimadzu).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все синтезированные образцы по данным РФА однофазны и кристаллизуются в структуре перовскита с различными искажениями (табл. 1). Выбор состава определялся протяженностью областей гомогенности по катионам и отсутствием в литературе надежных данных по каталитической активности. По данным иодометрического титрования манганитов только $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ является фазой с номинальным избытком кислорода, состав остальных фаз близок к стехиометрическому (табл. 1). В действительности, формула $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ отвечает составу $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ ($y \approx z$)

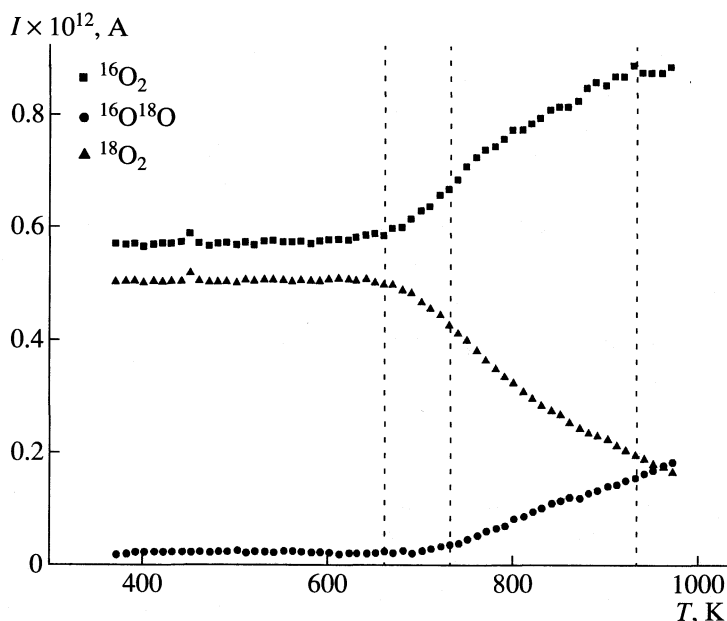


Рис. 1. Распределение форм молекулярного кислорода при реакции между $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$ в присутствии LaCrO_3 ; $p_0 = 150$ Па, скорость нагрева 10 К/мин.

[16–19]. Замещение лантана на стронций в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ сопровождается повышением средней формальной степени окисления марганца, при малых степенях замещения наблюдается номинальный избыток по кислороду, а при больших ($x \approx 0.5$) возможно образование кислородных вакансий [20–22]. Возможность образования фаз с номинальным избытком по кислороду обусловлена относительной легкостью перехода $\text{Mn}^{3+} \longleftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, а также стабилизацией последнего состояния за счет снятия эффекта Яна–Теллера, наблюдаемого для катиона Mn^{3+} ($3d^4$). В хромитах замещение La на Sr может сопровождаться образованием вакансий в кислородной подрешетке или образованием ионов Cr^{4+} [23]. Анализ хромитов на содержание кислорода по йодометрической методике [14] затруднен в связи с плохой растворимостью данных фаз.

Размер частиц в синтезированных образцах по данным сканирующей электронной микроскопии составляет 150–250 нм для манганитов и 450–550 нм для хромитов, что хорошо коррелирует с данными по измерению удельной площади поверхности методом БЭТ (табл. 1). Для всех полученных образцов значение s не превышало $7.5 \text{ м}^2/\text{г}$, что несколько ниже приведенных в работах [5, 10], где образцы получали криохимическим [5] и гель-цикатным [10] методами при более низкой температуре (973 К), но близко к полученным авторами [9], которые синтезировали образцы при 1123–1223 К. Поскольку целью работы являлось исследование свойств сложных оксидов в зависимости от состава, то нами изучались образцы, не содержащие и аморфных примесей. Получение

таких образцов потребовало использования отжига при относительно высоких температурах (1073–1323 К).

При проведении экспериментов динамикотермическим методом изотопного обмена в политермическом режиме (нагрев до 973 К, 10 К/мин), т.е. в неравновесных условиях, основным параметром, определяющим скорость процессов, является площадь поверхности образца. Для учета этого фактора массу образца варьировали таким образом, чтобы общая площадь поверхности оставалась одинаковой. Полученные в процессе экспериментов температурные зависимости изотопного состава газовой фазы системы твердый оксид–кислород $^{18}\text{O}_2$ использовали для определения температурных интервалов доминирующих обменных и диффузионных процессов на основе модели Музыкантова и др. [15, 24, 25]. Подробный анализ температурных зависимостей ионных токов кислорода и коэффициентов изотопного обмена для манганитов приведен в [13], здесь же мы рассмотрим лишь характерные особенности изотопного обмена кислорода в газовой фазе в присутствии изучаемых сложных оксидов на примере LaCrO_3 .

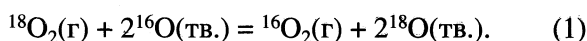
Температурная зависимость ионных токов (рис. 1) свидетельствует о том, что при температурах ниже 665 К не происходит изменения изотопного состава газовой фазы. По-видимому, в этом интервале обменные и диффузионные процессы протекают с очень малой скоростью. При $T > 665$ К наблюдается увеличение ионного тока кислорода $^{16}\text{O}_2$ при уменьшении ионного тока $^{18}\text{O}_2$, что свидетельствует о протекании изотопного об-

Таблица 2. Температурные области (Т, К) обменных и диффузионных процессов в системе кислород ^{18}O -оксид для соединений 1–5 (см. табл. 1)

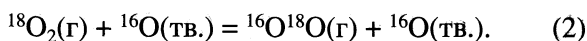
Образец	I	II	III	IV
1	535–575	575–725	725–830	>830
2	520–550	550–630 и 775–835	630–775	>835
3	575–605	605–665 и 765–840	665–765	>840
4	665–735	735–935	>935	>775
5	690–750	750–775	–	>775

Обозначения: I – полностью гетеромолекулярный обмен, II – полностью и частично гетеромолекулярный обмен, III – гомомолекулярный, полностью и частично гетеромолекулярный обмен, IV – выделение кислорода из образца.

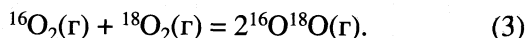
мена по полностью гетеромолекулярному механизму:



Начиная с температуры 735 К, в системе наблюдается образование молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, что может быть связано с протеканием обмена по частично гетеромолекулярному механизму:

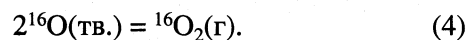


При этом продолжающееся увеличение ионного тока $^{16}\text{O}_2$ обусловлено тем, что при $T > 735$ К протекает и реакция (1). В интервале $935 \text{ К} < T < 973 \text{ К}$ продолжается увеличение ионного тока кислорода $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, в то время как ионный ток $^{16}\text{O}_2$ не изменяется, что, по-видимому, связано с одновременным протеканием реакций (1), (2) и реакции гомомолекулярного обмена:



В отличие от LaCrO_3 для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ ионный ток кислорода $^{16}\text{O}_2$, начиная с 690 К, непрерывно увеличивается. Возможно, в этом случае гомомолекулярный обмен не является доминирующим процессом при высоких ($T \sim 900$ К) температурах,

а происходит значительное выделение кислорода из образца, обусловленное диффузионным процессом в твердом теле:



Этот процесс для исследуемых хромитов протекает с заметной скоростью, начиная с 775 К, и сопровождается повышением относительного давления кислорода в системе, определяемого как

$$\frac{p_i}{p_0} = \frac{\{[^{16}\text{O}_2] + [^{16}\text{O}^{18}\text{O}] + [^{18}\text{O}_2]\}_{t=i}}{\{[^{16}\text{O}_2] + [^{16}\text{O}^{18}\text{O}] + [^{18}\text{O}_2]\}_{t=0}}. \quad (5)$$

Количество выделяющегося кислорода по реакции (4) в случае $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ больше, чем в случае LaCrO_3 (рис. 2), и, по-видимому, для стронций-содержащего хромита превышает расход кислорода $^{16}\text{O}_2$ по реакции (3).

Температурные интервалы обменных и диффузионных процессов, наблюдаемые для других изученных соединений, представлены в табл. 2. Порядок протекающих обменных процессов является общим для всех соединений, однако замещение лантана на стронций приводит к изменению начальных температур изотопного обмена.

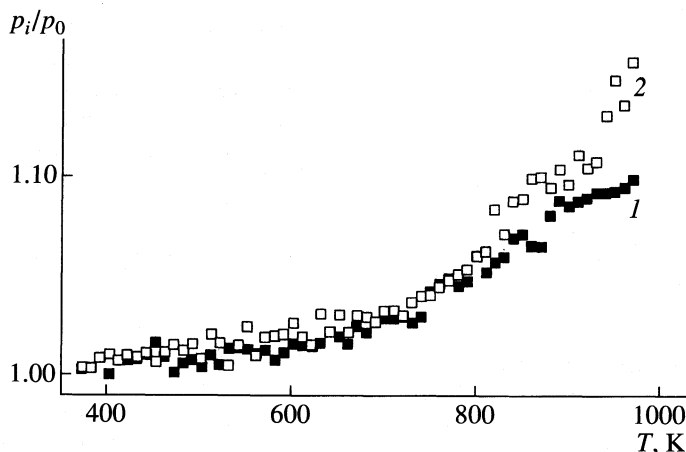


Рис. 2. Изменение относительного давления кислорода в процессе эксперимента по изотопному обмену для LaCrO_3 (1) и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (2); $p_0 = 150$ Па, скорость нагрева 10 К/мин.

Таблица 3. Начальные температуры процессов ($T_{\text{нач}}$, К), наблюдаемых при взаимодействии метана с кислородом $^{18}\text{O}_2$ в присутствии исследуемых соединений

Образец	I	II	III
1	535	695	735
2	525	685	745
3	575	675	735
4	655	845	885
5	695	755	855

Обозначения: I – изотопный обмен, II – уменьшение сигнала CH_4 , III – увеличения сигнала CO_2 .

Следует отметить, что обменные процессы в случае манганитов начинаются при гораздо более низких температурах, чем в случае хромитов.

Изучение активности синтезированных соединений в окислении метана кислородом $^{18}\text{O}_2$ в статическом режиме проводили на образцах, подвергнутых предварительной обработке в тех же условиях, что и перед экспериментами по изотопному обмену. Последовательность процессов, наблюдаемых при повышении температуры в системе твердый оксид – CH_4 – $^{18}\text{O}_2$, является общей и для хромитов, и для манганитов (табл. 3). Например, для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при 525 К начинается изменение концентраций различных форм молекулярного кислорода в газовой фазе, что объясняется протеканием реакции изотопного обмена на поверхности твердого оксида (рис. 3). Начальные температуры изотопного обмена в экспери-

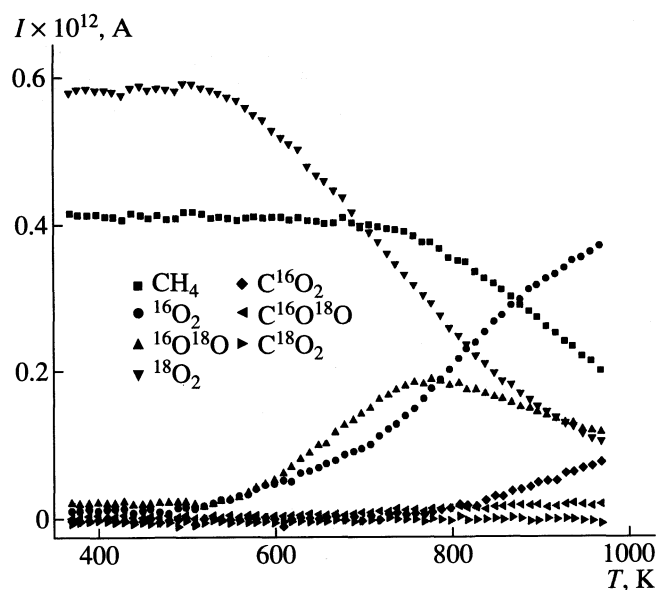


Рис. 3. Изменение состава газовой фазы при окислении метана кислородом $^{18}\text{O}_2$ в присутствии $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Таблица 4. Каталитические свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) фаз в окислении CH_4

Образец	α , %	A	a	E_a
1	31	0.76	0.27	73(6)
2	48	1.28	0.17	64(9)
3	29	1.08	0.36	56(6)
4	0	0	0	125(8)
5	1	0.02	0.02	67(6)

Примечание. Значения степени конверсии CH_4 (α), активности (A, $\mu\text{кмоль}/(\text{с г})$) и удельной активности (a, $\mu\text{кмоль}/(\text{с м}^2)$) соответствуют $T = 673$ К. Значения энергии активации (E_a , кДж/моль) вычисляли при $\alpha < 10\%$.

ментах по обмену и окислению CH_4 согласуются между собой в пределах 10 К для всех рассматриваемых соединений. При 685 К уменьшается концентрация метана. Образование молекул CO_2 наблюдается при более высоких температурах ($T > 745$ К). Вероятно, лимитирующей стадией окисления является разрыв C–H-связей в молекуле метана [7].

Доминирующей формой молекул CO_2 , образующихся при окислении CH_4 в присутствии сложных оксидов, являются молекулы с молекулярной массой 44 (C^{16}O_2). При этом в процессе окисления наблюдается образование небольшого количества молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и не образуется молекул C^{18}O_2 . Формирование в процессе окисления только молекул CO_2 с молекулярными массами 44 и 46 свидетельствует о том, что не происходит прямого взаимодействия между молекулами метана и кислорода в газовой фазе, т.е. процесс окисления идет с участием кислорода твердого тела. Образование молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ может быть связано либо с изотопным обменом между C^{16}O_2 и $^{18}\text{O}_2$, либо с тем, что к началу окисления твердое тело содержит некоторое количество кислорода ^{18}O за счет протекания процессов изотопного обмена кислорода по механизмам (1) и (2).

Следует отметить, что при замещении лантана на стронций в манганитах практически не изменяется температура начала окисления, в то время как в хромитах такое замещение приводит к значительному понижению начальной температуры окисления метана (табл. 3), а также к увеличению степени конверсии CH_4 (относительное уменьше-

ние ионного тока CH_3^+ для LaCrO_3 – 20%, а для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ – 30%). Такое увеличение активности $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ по сравнению с LaCrO_3 можно объяснить большей дефектностью стронцийзамещенного соединения, в первую очередь, по кислороду, что способствует повышению его активности в окислении метана. Отметим, что реакция окисления метана, как и реакция изотопного обмена кислорода, при участии манганитов протекает при более низких температурах, чем в слу-

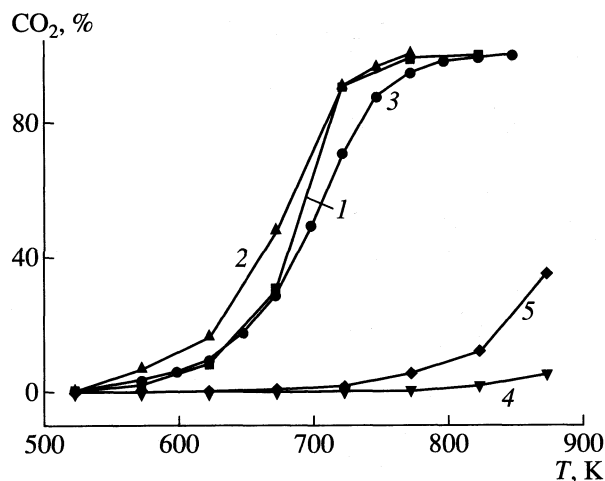


Рис. 4. Изменение концентрации углекислого газа при окислении метана кислородом в присутствии LaMnO_3 (1), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2), SrMnO_3 (3), LaCrO_3 (4) и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (5).

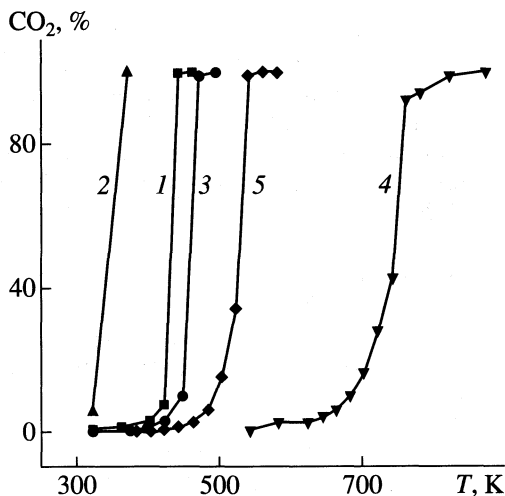


Рис. 5. Изменение концентрации углекислого газа при окислении CO кислородом в присутствии исследуемых соединений; 1–5 – см. рис. 4.

чае хромитов. Это связано, по-видимому, с особенностями электронного строения $3d$ -катиона и с изменениями в энергии стабилизации кристаллическим полем при изменении координации $3d$ -катиона, что согласуется с данными [6, 26, 27]. При изучении активности перовскитоподобных оксидов состава LaMO_3 (M – $3d$ -элемент) в окислении CO, углеводородов и изотопном обмене кислорода было обнаружено, что наиболее активны соединения марганца и кобальта, т.е. наибольшую активность проявляют оксиды, в которых электронное состояние $3d$ -катиона характеризуется полностью или наполовину заполненными t_{2g} -орбиталями, а заселенность e_g -уровня меньше единицы [6].

В динамическом режиме окисление CH_4 кислородом в присутствии манганитов начинается при 523–573 К, в то время как хромиты проявляют активность при более высокой температуре (623–773 К) (рис. 4). Полная конверсия метана в случае манганитов наблюдается при 773–848 К в зависимости от степени замещения. Окисление с участием $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ протекает при более низких температурах, чем в случае LaMnO_3 и SrMnO_3 , однако различие в степенях конверсии метана при каждой конкретной температуре составляет 5–15%.

В отличие от манганитов заметная конверсия метана с участием хромитов начинается при 573–773 К, но следует отметить значительное различие в степени конверсии при 873 К (конечная температура экспериментов по окислению): 5% для LaCrO_3 и 35% для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (рис. 4). Окисление CH_4 на стронцийзамещенном образце начинается при гораздо более низкой температуре (573 К), чем на LaCrO_3 (773 К). Активность катализатора в окислении метана (скорость реакции/масса ка-

тализатора) для манганитов на 1–2 порядка выше, чем для хромитов. Значения эффективной энергии активации окисления CH_4 , оцененной по модели [10], приведенные в табл. 4, хорошо согласуются с данными [10, 28].

Манганиты проявляют большую активность и в окислении монооксида углерода (рис. 5). В случае $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ уже при 373 К степень конверсии CO составляет 100%. В присутствии LaMnO_3 и SrMnO_3 полная конверсия монооксида углерода достигается при 463 и 498 К соответственно. В случае LaCrO_3 окисление начинается при 543 К, а полная конверсия достигается только при 873 К. Замещение лантана на стронций в хромите лантана приводит к тому, что окисление протекает при гораздо более низких температурах ($400 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$), чем в случае LaCrO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования активности перовскитоподобных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 1$) и хромитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.2$) в реакциях изотопного обмена кислорода и окисления метана и монооксида углерода показано, что последовательность обменных процессов в системе кислород–твердый оксид остается одинаковой для всех исследованных соединений (полностью гетеромолекулярный обмен \rightarrow частично гетеромолекулярный + полностью гетеромолекулярный обмен \rightarrow частично и полностью гетеромолекулярный + гомомолекулярный обмен). Манганиты проявляют большую активность, чем хромиты как в изотопном обмене кислорода, так и в окислении CH_4 и CO. Процесс окисления метана кислородом $^{18}\text{O}_2$ идет с участием кислорода сложного оксида. Замещение лантана на стронций незна-

чительно изменяет активность манганитов в изотопном обмене кислорода и окислении CH_4 , в то время как подобное замещение в хромите лантана приводит к повышению активности. Наибольшую активность среди манганитов в окислении монооксида углерода проявляет $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, причем полная конверсия достигается уже при 373 К.

Работа выполнена в рамках проектов ИНТАС–РФФИ IR-97-0402, DLR RUS 97/139 и РФФИ № 00-03-32356а. Авторы признательны В.В. Лунину за участие в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Von Helmut R., Wecker J., Holzappel B. et al. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 2331.
2. Jin S., O'Bryan H.M., Tiefel T.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 382.
3. Karim D.P., Aldred A.T. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 2255.
4. Тресвятский С.Г. А. с. № 139347 СССР // Б.И. № 19, 1960.
5. Johnson D.V., Gallagher P.K., Schrey F., Rhodes W.W. // Ceram. Bull. 1976. V. 55. P. 520.
6. Tejusa L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D. // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 237.
7. Marchetti L., Forni L. // Appl. Catal. B. 1998. V. 15. P. 179.
8. Марголис Л.Я., Корчак В.Н. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 1175.
9. Nitadori T., Kurihara S., Misono M. // J. Catal. 1986. V. 98. P. 221.
10. Gunasekaran N., Saddawi S., Carberry J.J. // Ibid. 1996. V. 159. P. 107.
11. Arai H., Yamada T., Eguchi K., Seiyama T. // Appl. Catal. 1986. V. 26. P. 265.
12. Guilhaume N., Primet M. // J. Catal. 1997. V. 165. P. 197.
13. Koudryashov I.A., Mazo G.N., Murwani I.K. et al. // J. Thermal Anal. 2001. V. 63. P. 59.
14. Боровских Л.В., Мазо Г.Н., Иванов В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 373.
15. Kemnitz E., Galkin A.A., Olesch T. et al. // J. Thermal Anal. 1997. V. 48. P. 997.
16. Mitchell J.F., Argyriou D.N., Potter C.D. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 6172.
17. Ritter C., Ibarra M.R., De Teresa J.M. et al. // Ibid. 1997. V. 56. P. 8902.
18. Toepfer J., Goodenough J.B. // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 117.
19. Moritomo Y., Tomioka Y., Asamitsu A. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 3297.
20. Laberty C., Navrotsky A., Rao C.N.R., Alphonse P. // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. P. 77.
21. De Souza R.A., Kilner J.A. // Solid State Ionics. 1998. V. 106. P. 175.
22. Кuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 52.
23. Sajatha Devi P., Subra Rao M. // Ibid. 1992. V. 98. P. 237.
24. Галкин А.А., Мазо Г.Н., Лунин В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1459.
25. Музыкантов В.С., Поповский В.В., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 624.
26. Tascon J.M.D., Tejusa L.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 15. P. 185.
27. Сазонов Л.А., Москвина З.В., Артамонов Е.В. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 120.
28. McCarty J.G., Wise H. // Catal. Today. 1990. V. 8. P. 231.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 535.343:532.74

О РАЗЛИЧНЫХ СОЛЬВАТНЫХ ФОРМАХ
ОКТАМЕТИЛТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2001 г. В. В. Сапунов, Г. Д. Егорова

Национальная академия наук Беларуси, Институт молекулярной и атомной физики, Минск
Поступила в редакцию 15.12.98 г.

Установлено, что электронные спектры поглощения и флуоресценции октаметил-мезо-тетрафенилпорфина ОМТФП в разных органических растворителях имеют различный вид. На основании рассмотрения свойств растворителей, а также соответствия этих спектров поглощения спектрам известных форм порфиринов в специфических средах сделан вывод об образовании следующих форм ОМТФП: в толуоле и ацетоне это – его свободное основание, в кислых средах ОМТФП образует дисоль кислоты, в водном этаноле к атому азота присоединена молекула растворителя, в диметилсульфоксиде, пиперидине и диметилформамиде молекула растворителя присоединяется к водороду группы NH и акцептирует последний, в этаноле и метилцеллозоле (МЦ) к центральным протонам ОМТФП присоединены две молекулы растворителя и, вероятно, отрывают их от порфирина. Специфические взаимодействия ОМТФП с растворителями объяснены увеличением его кислотности и основности (по сравнению с простыми по структуре порфиринами) в результате нарушения экранирования центра π -электронной системой, что обусловлено отклонениями структуры молекулы ОМТФП от плоской.

Молекула простейшего тетрапирольного соединения – порфина, является плоским макроциклом. В то же время молекулы многих соединений этого класса – неплоские. Влияние отклонения формы таких молекул от плоской на их свойства удобнее изучать на специально полученных, “пространственно стесненных” порфиринах (“sterically crowded” или “sterically hindered”). Для них указанные отклонения значительны и влияние такого фактора на свойства молекулы проявляется достаточно заметно. Октаметил-мезо-тетрафенилпорфин (ОМТФП) относится к этому типу соединений [1, 2]. Его структурная формула дана на рис. 1. Взаимодействие метильных и фенильных групп приводит к седловидной форме (“saddle shaped”) молекулы ОМТФП. В настоящей работе обнаружено и изучено образование ряда форм молекулы ОМТФП в различных органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОМТФП получен конденсацией 3,4-диметилпиррола с бензальдегидом по методике [3] с последующей хроматографической очисткой на окиси алюминия. Для него измерены электронные спектры поглощения, спектры и длительности (τ) флуоресценции в ряде растворителей при температуре $\sim 23^\circ\text{C}$. Измерения спектров поглощения проведены на спектрофотометрах Unicam SP-800 и СФ-14. Спектры флуоресценции измерены на спектрофлуориметре SFL-1211A, а τ – на

спектрофлуориметре PRA-System-3000 (длительность импульса азотного лазера 0.5 нс, при измерениях коротких τ применен метод свертки).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее сообщалось о двух типах спектров поглощения ОМТФП – в дихлорметане (имел место типичный спектр свободного основания порфирина) и трифторуксусной кислоте (наблюдался спектр кислой формы) [1]. Однако при проведении спектрально-люминесцентных исследований ОМТФП нами обнаружено, что его электронные спектры поглощения имеют еще несколько характерных типов в ряде органических растворителей. К началу этой работы (исследования начались при выполнении работы [4]) существенных данных о специфических взаимодействиях простых по структуре порфиринов (таких, например, как мезо-тетрафенилпорфин (ТФП) или октаметилпорфин (ОМП)) с органическими растворителями не было. Причины различия вида спектров поглощения ОМТФП в различных растворителях были не ясны. Спектры простых по структуре порфиринов, например ТФП, в различных органических растворителях обычно имеют близкий вид [5, 6]. Поэтому для определения типов спектров и форм, которым принадлежат спектры, а также причин, обуславливающих образование этих форм, спектры поглощения ОМТФП были измерены в целом ряде органических растворителей, обладающих различными свойствами: толу-

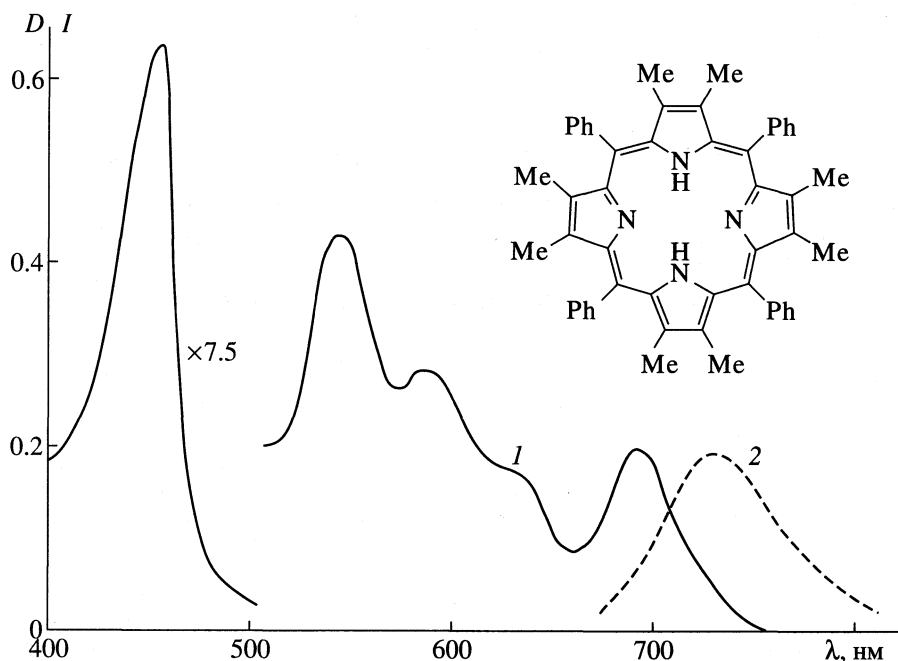


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) ОМТФП в толуоле, структурная формула порфирина.

оле, ацетоне, этилацетате, пиридине, этаноле, МЦ, ДМФА, ДМСО, пиперидине, 1,4-диоксане, хлорбензоле, уксусной кислоте (УК) (рассмотрено также влияние добавок кислот и щелочей).

Обнаружено, что в ряде растворителей спектры поглощения являлись характерными и соответствовали только одной форме ОМТФП. Такими растворителями являлись толуол, ацетон, ДМСО, МЦ, (все эти растворители были марки "ч. д. а."), ДМФА (очищенный по стандартной методике), этанол (чистый для хроматографии, в ампулах), УК (марки "х. ч."), пиперидин и ДМФА (марки "ч") и водный этанол. О несомненном преобладании только одной из форм в этих растворителях свидетельствовали и спектры флуоресценции, записанные при ряде длин волн возбуждения, и спектры возбуждения флуоресценции. Нужно отметить, что чистота растворителя является важным фактором, определяющим образование той или иной формы ОМТФП.

Обнаружено пять основных типов спектров поглощения ОМТФП (спектры приведены на рис. 1–3). В толуоле и ацетоне спектр ОМТФП имеет вид, характерный для большинства спектров порфиринов. Он состоит из интенсивной полосы Soret с максимумом в толуоле при длине волны (λ_{\max}) 450 нм (445 нм в ацетоне) и четырех значительно менее интенсивных Q-полос. Этот спектр является спектром свободного основания порфирина (H_2 -П). Ранее такой спектр наблюдали в дихлорметане [1].

В органических растворителях, содержащих кислоты – толуоле или ацетоне с небольшой до-

бавкой соляной кислоты или в самих кислотах, например, в УК (спектр приведен на рис. 2а) спектры поглощения ОМТФП включают интенсивную полосу Soret с $\lambda_{\max} \approx 470$ нм и одну интенсивную Q-полосу с $\lambda_{\max} \approx 690$ нм (в [1] подобный спектр наблюдали в трифторуксусной кислоте). Такие спектры характерны для известной формы мезо-тетразамещенных порфиринов в кислых средах – дисоли кислоты или дикатиона (H_4 - P^{2+}) [5, 6]. Поскольку соляная кислота в толуоле и УК диссоциирована слабо, очевидно, что эта форма ОМТФП – дисоль кислоты. В такой форме молекулы кислот присоединены посредством Н-связи к третичным атомам азота в центре молекулы порфирина.

Третья форма получена в водном этаноле (4% воды по объему, спектр поглощения представлен на рис. 2б) и в ДМФА марки "ч" (он содержит значительную примесь воды). Для нее наблюдали полосу Soret с $\lambda_{\max} \approx 466$ нм (476 нм в ДМФА) и две широкие, сильно перекрывающиеся Q-полосы с λ_{\max} при 660 и 702 (667 и 704) нм. Мы полагаем, что в этих растворителях одна молекула воды посредством Н-связи присоединяется к атому азота в центре молекулы порфирина и образуется специфический моносольват. Этот вывод получен при использовании также следующих данных. В работе [4] обнаружено, что в водных растворах сульфированного производного ОМТФП–ОМТФПС при нейтральных pH (~7) спектр поглощения соответствует спектру кислой формы (дикатиона, который описан выше). Полученные данные свидетельствуют о присоединении двух

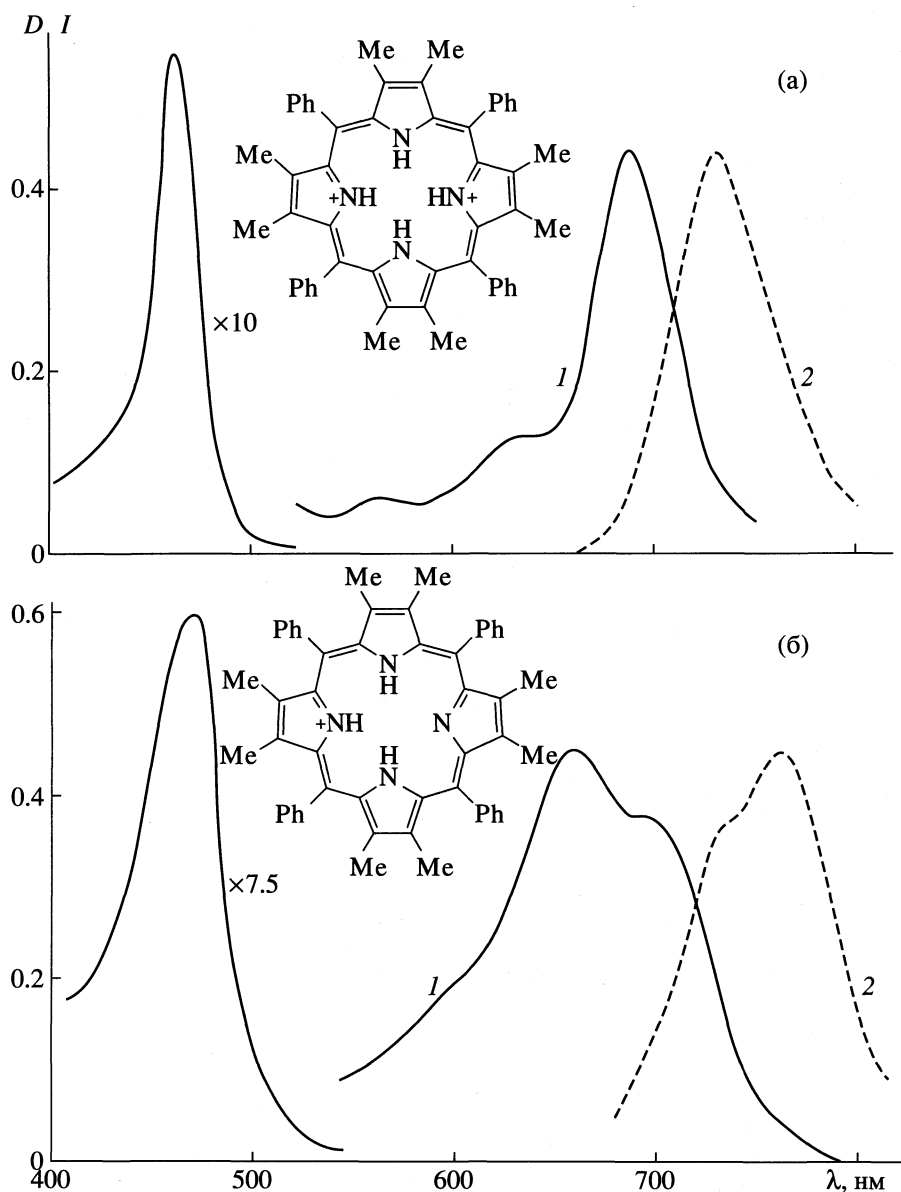


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) ОМТФП в УК (а) и водном этаноле (б) и предполагаемые структурные формулы соответствующих форм.

молекул воды к двум центральным атомам азота ОМТФПС. В [7] отмечено, что для близкого по свойствам к ОМТФП соединения – октаэтил-мезотетрафенилпорфина, дикатион образуется просто при промывании последнего водой. В работе [8] отмечено образование подобной дигидратированной формы для сульфированного фталоцианина (ФЦ) в водных растворах. Спектр поглощения аналогичный указанному в данной работе, обнаружен для ОМТФПС в водных растворах при pH 5–6 в работе [4]. Как установлено в последней, это спектр монокациона ОМТФПС (H_3-P^+) (а точнее – моногидрата ОМТФПС, когда молекула воды посредством Н-связи присоединена к атому азота в центре молекулы порфирина). Ана-

логичная форма образуется в рассматриваемом случае и с ОМТФП. В работе [9] проведено кинетическое исследование образования монокациона подобного типа при взаимодействии с водой молекул ТФП в растворах ДМСО + вода (90 об. %, обнаружить образование такой формы ТФП по электронным спектрам поглощения в [9] не удалось). Помимо молекул воды в образовании рассматриваемой формы, возможно, участвуют и другие компоненты раствора – молекулы других примесей ДМФА и молекулы этанола.

Следующая форма ОМТФП имеет место в ДМСО, ДМФА (очищенном) и пиперидине (спектр поглощения приведен на рис. 3а). Для нее наблюдали полосу Сорс с $\lambda_{max} = 430-440$ нм и менее ин-

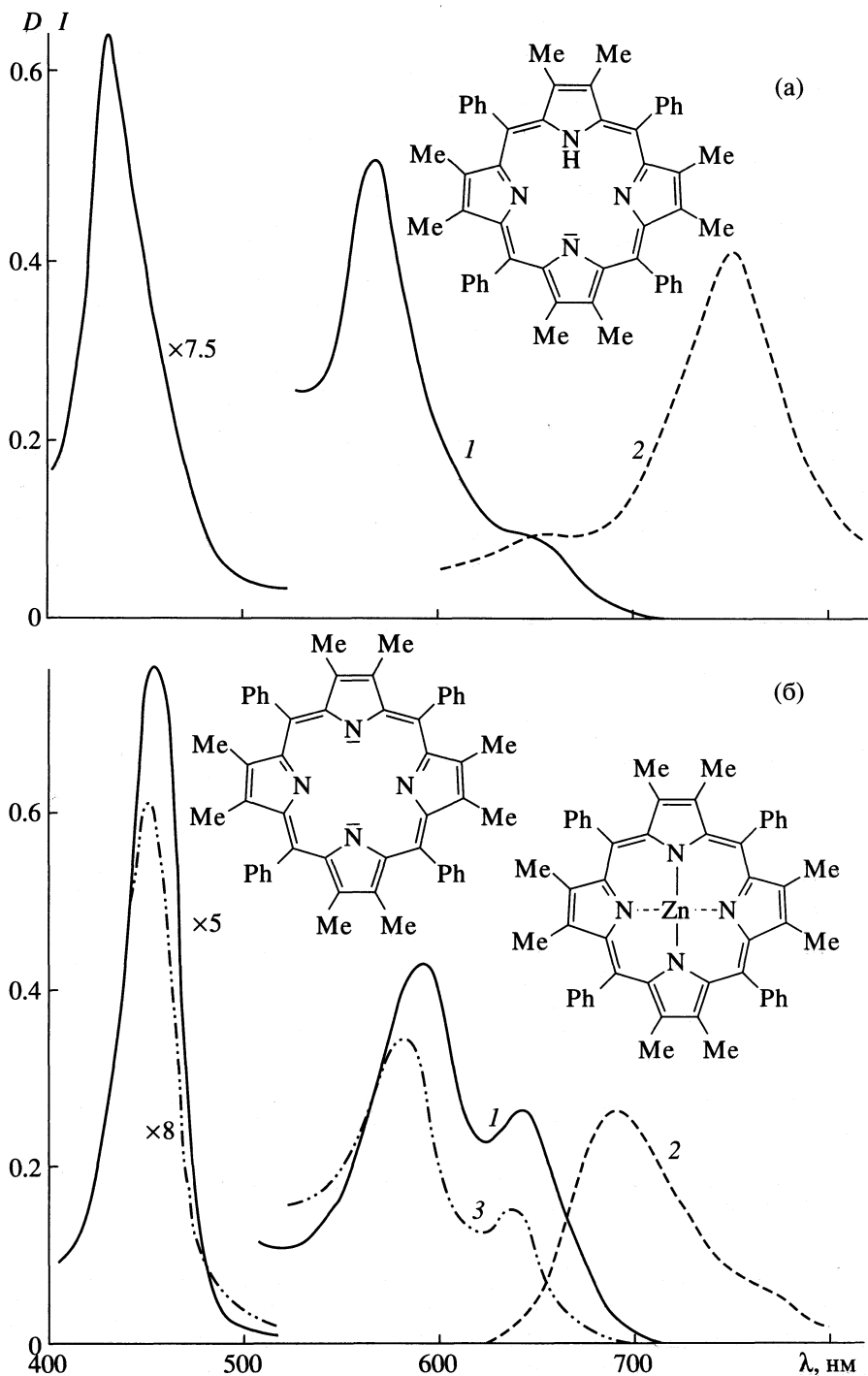


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) ОМТФП в пиперидине (а), безводном этаноле + ДМСО (б), Zn-ОМТФП в этаноле (3б) и предполагаемые структурные формулы соединений.

тенсивную Q -полосу с λ_{\max} при 565–575 нм (есть и слабая полоса с $\lambda_{\max} \sim 650$ нм). По-видимому, это спектр моноаниона ОМТФП ($H-P^-$). Такой вывод основан на учете свойств растворителей (и ОМТФП). ДМСО и ДМФА являются апротонными растворителями, а пиперидин – сильное осно-

вание. Эти растворители – сильные акцепторы протонов [10, 11]. Указанный вывод подтверждается данными работы [12]. В ней спектр поглощения, близкий к указанному выше спектру ОМТФП, наблюдали для мезо-тетра(4N-метилпиридил)порфина (ТМПП) в сильно щелочных

водных растворах. В [12] установлено, что такой спектр является спектром моноаниона порфирина (Н-П, растворитель акцептирует один протон от NH-группы в центре молекулы). Нужно отметить, что рассматриваемые спектры ОМТФП и ТМПП весьма характерны и необычны для безметалльных порфиринов. В них имеется только одна относительно интенсивная Q-полоса и более слабая полоса, расположенная при больших λ с достаточно большим интервалом от первой. Полоса Соре при этом расположена при существенно меньших λ , чем для всех других форм обоих порфиринов. Отметим, что спектр ФЦ в ДМСО представляет собой суперпозицию двухполосного спектра свободного основания и однополосного [13], что свидетельствует об образовании специфической формы ФЦ в ДМСО.

Еще одна форма ОМТФП образуется в МЦ или безводном этаноле (3б). Для нее наблюдали полосу Соре с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм и 455 нм и две широкие, перекрывающиеся полосы с λ_{max} при 587, 640 или 592, 645 нм соответственно. Такие спектры, очевидно, принадлежат дианиону П²⁻ порфирина. Это обусловлено следующим. Молекулы одноатомных спиртов могут взаимодействовать с органическими кислотами, отрывая у них протоны [11, 14]. В частности, молекулы этанола диссоциируют по схеме: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longleftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Последнее соединение является основанием и может присоединять протон. Молекулы порфиринов – слабые кислоты, однако для неплоских соединений типа ОМТФП (согласно [2]) кислотно-основные свойства существенно возрастают. Гликоли и их монометилловые эфиры (в частности, МЦ) вступают в те же химические реакции, что и одноатомные спирты. По-видимому, в этаноле и МЦ центральные протоны ОМТФП отрываются молекулами растворителя. В пользу этого вывода свидетельствуют и следующие данные. Рассматриваемые спектры близки к спектру комплекса ОМТФП с цинком. Похожие спектры обнаружены и для ряда порфиринов в обезвоженном этаноле с добавкой металлического натрия [6], когда образуются дианионы порфиринов (по другой интерпретации – их динариевые соли). По-видимому, и в рассматриваемых здесь растворителях образуются дианионы ОМТФП, имеющие как и Zп-ОМТФП, молекулярную симметрию D_{4h} . Отметим, что спектры дианионов ФЦ также похожи на спектры металлокомплексов ФЦ [15].

Измерены спектры и τ флуоресценции обнаруженных форм ОМТФП, а также и более простых по структуре порфиринов, чем ОМТФП – октаэтилпорфина (ОЭП), молекула которого считается плоской, и ТФП, для молекулы которого обнаружены небольшие отклонения формы от плоской [16, 17]. Спектры флуоресценции приведены на рис. 1–3. Можно отметить, что полосы

флуоресценции примерно зеркально-симметричны длинноволновым полосам поглощения. Кроме того, стоков сдвиг максимумов полос флуоресценции относительно максимумов полос поглощения для ОМТФП значительно больше, чем для простых по структуре порфиринов с формой молекул, близкой к плоской. Такой сдвиг, возможно, связан с большой шириной полос поглощения и флуоресценции ОМТФП. В тоже время, поскольку полуширина полос флуоресценции для большинства форм больше, чем полос поглощения, этот сдвиг можно объяснить следующим образом. Так как энергия возбужденных электронных состояний в результате колебательной релаксации превращается в энергию колебаний молекулы, то амплитуда колебаний фенильных групп ОМТФП для флуоресцентного состояния должна быть больше, чем для основного. Поэтому энергия стерического взаимодействия фенильных и метильных групп для флуоресцентного состояния будет больше, чем для основного. Следовательно, изменение энергии электронных переходов в сторону ее уменьшения, обусловленное таким взаимодействием [2, 18, 19], для флуоресцентного состояния будет больше, чем для основного. Значения τ для ОМТФП равны (нс): в толуоле – 1.13, в ДМСО – 1.14, в УК – 0.47, в МЦ – 0.29 и в ДМФ – 0.22. Для ОЭП $\tau = 14.1$ нс, а для ТФП – 10.5 нс. Сокращение τ для всех форм ОМТФП по сравнению со значениями τ для ОЭП и ТФП обусловлено возрастанием скорости безызлучательных переходов из S_1 - в S_0 -состояние при осуществлении указанных выше стерических взаимодействий для молекулы ОМТФП.

Для ОМТФП рассмотрен также переход одной формы в другую при смене растворителей. В растворы, где порфирин находился в определенной форме, добавляли другой растворитель, в котором образуется иная форма. Это не приводило к быстрому изменению спектра поглощения и переходу одной формы в другую. Заметные изменения спектров наблюдали только через 2–3 сут. В частности, к раствору в безводном этаноле добавляли ДМСО (соотношение объемов – от 200 : 1 до 1 : 4). Согласно рассмотренному механизму образования форм ОМТФП в этаноле и ДМСО, при образовании формы в ДМСО молекула ОМТФП вступает в реакцию с одной молекулой ДМСО. Скорость образования формы в ДМСО определяется выражением

$$d[P_2]/dt = k[P_1][S], \quad (1)$$

где $[P_1]$, $[P_2]$ и $[S]$ – концентрации форм ОМТФП в этаноле и ДМСО и молекул ДМСО в смеси растворителей соответственно, k – константа скорости. Из (1) следует, что $k = (1/[P_1][S]) \cdot \Delta[P_2]/\Delta t$, где $\Delta[P_2]$ – изменение соответствующей концентрации при изменении времени на Δt . Используя последнее соотношение, найдено, что $k = 3.4 \times 10^{-12}$ л/(моль с).

К раствору в толуоле добавляли ДМСО (соотношение объемов растворителей изменялось от 400 : 1 до 1 : 2). Используя вышеприведенную методику, для образования формы в ДМСО нашли $k = 8.2 \times 10^{-7}$ л/(моль с). В обоих случаях через 3 сут для растворов обнаружено появление спектров поглощения новой формы, соответствующей форме в ДМСО, а через 75 сут в растворе находилась только одна форма, характерная для ДМСО. После добавления к раствору ОМТФП в ДМСО безводного этанола (от 400 : 1 до 1 : 4) спектр практически не изменился даже через 75 сут. Он оставался спектром формы в ДМСО. В то же время введение в растворы ОМТФП в различных растворителях малых добавок соляной кислоты сразу приводит к образованию формы, характерной для кислых сред (дисоль кислоты). Обнаруженные здесь особенности образования форм ОМТФП обусловлены помимо кислотно-основных свойств ОМТФП и свойств растворителей, очевидно, и конкуренцией процессов взаимодействия ОМТФП с молекулами различных растворителей (включая универсальную сольватацию), поскольку при растворении ОМТФП в соответствующем растворителе он образует рассматриваемые формы практически мгновенно.

Образование различных специфических сольватных (ионных) форм порфирина с участием центральных атомов азота и водорода в органических растворителях достаточно необычно. Порфирины без функциональных групп на периферии макроцикла обычно имеют три типа центров сольватации [20]. Это кислотные (атомы азота группы =N-H) и основные (атомы азота =N-) центры и сопряженная система π -связей. Первые два центра обуславливают специфическую сольватацию, а третий – универсальную. В работе [20] показано, что сольватация ТФП и соответствующего хлорина в органических растворителях носит универсальный характер. Она происходит, по-видимому, по π - π -типу. Специфическая сольватация с участием атомов азота и водорода центра обычных порфиринов невозможна вследствие его π -электронного экранирования. Как исключение специфическая сольватация порфиринов без функциональных групп на периферии для неводных растворителей осуществляется в кислых средах. Для таких растворов, как правило, образуются дисоли кислот. Моносоли кислот обнаружены только для небольшого числа порфиринов [6, 21–23]. Дианионы (динатриевые соли) порфиринов образуются в средах безводного этанола с металлическим натрием [6, 24, 25]. Образование кислотно-основных комплексов с рядом органических оснований, включая пиридин, ДМФА и ДМСО, изучено в работах [26, 27] для тетрагалогенпроизводных тетраазпорфина (ТАП). Присутствие в последних электроноакцепторных заместителей (атомов галогенов) повышает кислот-

ные свойства молекулы по внутрициклическим NH-связям. В настоящей работе обнаружена специфическая сольватация молекул ОМТФП в ряде органических растворителей. Ранее это было зарегистрировано для ОМТФПС [4].

Образование рассмотренных специфических сольватов или ионных форм, очевидно, обусловлено тем, что в результате стерического взаимодействия фенильных и метильных групп макроцикл является неплоским. При этом и кислотность и основность ОМТФП увеличиваются, а π -электронное экранирование центра его молекулы уменьшается и появляется возможность образования N-связей между центральными атомами азота или водорода порфирина и молекулами растворителя. Возникновение таких связей и приводит к образованию дисолей кислот в кислых средах или специфических моносолюватов в водном этаноле и неочищенном ДМФА. Следует отметить, что образование моносолей (монокатионов) простых по структуре порфиринов (типа ТФП, ОЭП, ОМП) считается маловероятным [6, 12]. В работе [12] сделан вывод о том, что образование дикатиона порфирина значительно более вероятно, чем монокатиона, так как дает выигрыш в энергии по сравнению с монокатионом. Поэтому монокатион является неустойчивым. В [12] отмечено, что дикатион ТМПП является неплоской молекулой в отличие от самого порфирина. И если из дикатиона удалить один протон, возникает сила, стремящаяся сделать молекулу плоской, которая препятствует существованию монокатиона. Образование специфического моносолювата (монокатиона) ОМТФП можно объяснить тем, что этот порфирин, его дисоль (дисольват) и моносолюват являются неплоскими макроциклами. Поэтому здесь нет сил, препятствующих существованию моносолювата.

Об образовании анионов собственно порфиринов в органических растворителях сообщается в работе [4], где рассмотрены моноанионы ОМТФП и ОМТФПС в ДМСО. Возможность сольватации атомов азота группы =N-H растворителями, обладающими основными свойствами, отмечена в [20], но для молекулы ТФП сольватации с участием этих азотов не было обнаружено во всех рассмотренных растворителях (включая использованные в данной работе). Это объяснено экранирующим влиянием избыточного отрицательного заряда сопряженной π -системы. Образование моноанионов ОМТФП в ДМСО, пиперидине и ДМФА и дианионов в безводном этаноле и в МЦ обусловлено как способностью этих растворителей акцептировать протон [10, 11, 28], так и значительной кислотностью молекул ОМТФП. Из результатов работы [20] отметим и то, что для растворов ТФП в ДМСО, как и в УК, в отличие от других растворителей, получена отрицательная энтальпия растворения. Это свидетельствует об

особом характере сольватации молекул ТФП в ДМСО. То же наблюдали в работе [29] для комплекса ТФП с цинком в растворителях, молекулы которых способны присоединяться к иону цинка в качестве дополнительного лиганда.

В работах [26, 27] для взаимодействия галогенпроизводных ТАП с ДМСО, ДМФА и пиридином в хлорбензоле предложено образование кислотно-основных комплексов с Н-связями. Существование этих комплексов, а не ионной пары с молекулами ДМСО и ДМФА в [27] объяснено тем, что такое взаимодействие идет в среде инертного малополярного хлорбензола. С формалином, диэтиламинном и пиридином вероятно образование ионных пар [27]. При указанной выше интерпретации вида форм ОМТФП в ДМСО, ДМФА и пиперидине, или в этаноле и МЦ учитывалось, что эти растворители способны эффективно акцептировать протоны. Вероятнее всего, в рассматриваемых здесь растворах ОМТФП присутствуют равновесные смеси отдельных ионов и ионных пар анионных форм, однако, нельзя исключить и существование донорно-акцепторных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dolphin D.* // J. Heterocycl. Chem. 1970. V. 7. № 2. P. 275.
2. *Barkigia K.M., Chantranupong L., Smith K.M., Fajer J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 22. P. 7566.
3. *Treibs A., Haberle N.* // Ann. Chem. 1968. B. 718. S. 183.
4. *Сапунов В.В., Егорова Г.Д.* // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 7. С. 60.
5. *Renge I.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185. № 3, 4. P. 231.
6. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 518 с.
7. *Evans B., Smith K.M., Furhop J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 24. P. 8851.
8. *Bernauer K., Fallab S.* // Helv. Chim. Acta. 1961. V. 44. № 162. S. 1287.
9. *Hibbert F., Hunte K.P.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. № 17. P. 728.
10. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 152 с.
11. *Белл Р.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. 384 с.
12. *Hambright P., Flescher E.B.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 7. P. 1757.
13. *Edwards L., Gouterman M.* // J. Mol. Spectr. 1970. V. 33. № 2. P. 292.
14. *Рейтов О.А.* Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964. 700 с.
15. *Dodsworth E.S., Lever A.B., Seymour P., Leznoff C.C.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 26. P. 5698.
16. *Silvers S.J., Tulinsky A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 14. P. 3331.
17. *Fleisher E.B.* // Acc. Chem. Res. 1970. V. 105. P. 216.
18. *Barkigia K.M., Berber M.D., Fajer J., et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 24. P. 589.
19. *Gudowska-Nowak E., Newton M.D., Fajer J.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 15. P. 5795.
20. *Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2245.
21. *Corwin A.H., Chivvis A.B., Poor R.W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 24. P. 6577.
22. *Цвирко М.П., Соловьев К.Н., Кнюкишто В.Н., Градюшко А.Т.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 23. № 4. С. 643.
23. *Малкова О.В., Базлова И.Ю., Андрианов В.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 66. № 4. С. 559.
24. *Lee C.Y., Levin G.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 24. P. 3165.
25. *Barret A.J., Kennedy J.C., Jones R.A. et al.* // J. Photochem. Photobiol. 1990. V. 6. № 3. P. 309.
26. *Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д.* // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 11. С. 876.
27. *Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 263.
28. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. Т. I. М.: Мир, 1970. С. 447.
29. *Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2562.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

**ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМАХ $A^{III}-Sb$ И $A^{III}-Te$ ($A^{III}-Al, Ga, In$)**

© 2001 г. **В. М. Глазов**, **Л. М. Павлова**

Московский институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 30.03.2000 г.

На основе экспериментальных данных о термодинамических свойствах жидких растворов в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ произведены расчеты и построены концентрационные зависимости характеристик структуры жидких растворов в указанных системах. На этих зависимостях показано наличие относительно неглубоких минимумов в системах $A^{III}-Sb$ и более резко выраженных и глубоких в системах $A^{III}-Te$, которые связываются с присутствием в жидких растворах ассоциатов типа $A^{III}Sb$ и $A^{III}Te$, а также $A_2^{III}Te_3$. Оценены также парциальные структурные факторы Фабера–Займана, которые отличаются теми же особенностями на концентрационных зависимостях для систем $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$. Из оценки факторов ΔN_j , характеризующих преимущественную флуктуацию координационного числа в структуре ближнего порядка по сорту атомов, сделаны те же выводы.

В настоящее время помимо прямых дифракционных исследований для получения информации о структуре растворов [1] развит подход, основанный на анализе концентрационной зависимости энергии Гиббса и опирающийся также на статистическую теорию флуктуаций. В данной работе этот подход используется для выявления структурных характеристик и особенностей строения жидких растворов в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ ($A^{III}-Al, Ga, In$). Косвенную информацию о строении растворов можно получить методами физико-химического анализа [2], проводя построение диаграмм состав–свойство при различных температурах и анализируя их изменение при повышении либо понижении температуры. В отношении жидких систем $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ указанный прием использован нами в [3–6] и показано, что в межмолекулярное взаимодействие в этих системах вносит вклад химическое взаимодействие в жидкой фазе, сопровождающееся образованием ассоциатов типа $A^{III}Sb$, $A^{III}Te$ и $A_2^{III}Te_3$. Этот вывод был подкреплен результатами исследований магнитной восприимчивости жидких растворов в системах $Al-Sb$ и $Ga-Sb$ [4].

Как известно, основной характеристикой структуры при анализе результатов дифракционных исследований является структурный фактор $S(k)$ [1]. Согласно [1], структурный фактор определяется из выражения:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin kr}{kr} dr, \quad (1)$$

где k – волновой вектор, ρ – плотность числа частиц. Применяя к выражению (1) фурье-преобра-

зование, получаем связь структурного фактора $S(k)$ с функцией радиального распределения атомов в исследуемой жидкости:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi\rho r^2} \int_0^{\infty} k(S(k) - 1) \sin(kr) dk. \quad (2)$$

Известно, что функция радиального распределения $g(r)$ характеризует распределение атомов в заданном направлении [1] и сложным образом зависит от плотности, температуры и т.д. Соответственно и структурный фактор $S(k)$ зависит от этих параметров. Наиболее наглядно связь структурного фактора с термодинамическими свойствами прослеживается в длинноволновом пределе, когда $k \rightarrow 0$. В частности, для однокомпонентной жидкости структурный фактор при $k = 0$ определяется флуктуацией средней плотности, которая тесно связана с изотермической сжимаемостью. Обоснование этого вывода было дано в работах [7–9]. В этих же работах для более полного количественного описания флуктуаций в многокомпонентных растворах были введены флуктуационные факторы $S_{NN}(k)$, $S_{Nx}(k)$, $S_{xx}(k)$, описывающие корреляции плотность–плотность, плотность–концентрация и концентрация–концентрация соответственно. В длинноволновом пределе ($k \rightarrow 0$) эти структурные факторы имеют простой физический смысл:

$$\begin{aligned} S_{NN}(0) &= \langle (\Delta N)^2 \rangle / N, \\ S_{xx}(0) &= \langle (\Delta x)^2 \rangle / N, \\ S_{Nx}(0) &= \langle \Delta N \Delta x \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\langle(\Delta N)^2\rangle$ – среднее значение квадрата флуктуации числа частиц N в некотором объеме V ; $\langle(\Delta x)^2\rangle$ – среднее значение квадрата флуктуации концентрации; $\langle(\Delta N \Delta x)^2\rangle$ – корреляция между флуктуациями плотности и концентрации.

Согласно [9], флуктуационные структурные факторы связаны с термодинамическими свойствами двухкомпонентных растворов следующими соотношениями:

$$S_{xx}(0) = RT/(\partial^2 G/\partial x^2)_{p,T}, \quad (4)$$

$$S_{Nx}(0) = -\delta S_{xx}(0), \quad (5)$$

$$S_{NN}(0) = \Theta + \delta^2 S_{xx}(0), \quad (6)$$

где $\Theta = RT\beta_T/V$, $\delta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{p,T}$, V – мольный объем смеси, β_T – изотермическая сжимаемость.

Таким образом, располагая информацией о соответствующих термодинамических свойствах, при помощи соотношений (4)–(6) можно рассчитать структурные характеристики и проанализировать особенности строения рассматриваемых систем в жидких растворах на основе представлений о флуктуациях. Отметим, что представляет интерес также оценка флуктуационных структурных факторов в длинноволновом пределе, поскольку именно вблизи $k = 0$ существуют принципиальные ограничения при проведении прямых дифракционных исследований структуры. На основе отмеченной выше (уравнение (4)) связи структурного фактора $S_{xx}(0)$ со второй производной энергии Гиббса по концентрации в работах [10–14] рассчитаны флуктуационные структурные факторы в ряде систем, на основе чего сделаны определенные заключения о структуре растворов в них. В частности, в наших работах [10, 11] было показано, что информацию о структурных факторах можно получить на основе данных о константе диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения, либо на основе модельных представлений о характере межмолекулярного взаимодействия в соответствующих растворах. При наличии экспериментальных данных о термодинамических свойствах структурные факторы можно рассчитать по уравнениям (4)–(6). Термодинамические свойства жидких растворов в системах A^{III} –Sb исследованы подробно методами калориметрии и ЭДС [15–22]. В частности в наших работах [16, 23] для получения термодинамических характеристик жидких растворов был использован метод измерения ЭДС, полученные результаты хорошо согласуются с приведенными в [15, 17–22]. Опираясь на экспериментальные данные по активности компонентов A^{III} , полученные

из измерений ЭДС, формулу (4) можно представить в следующем виде:

$$S_{xx}(0) = x_2 [(\partial \ln a_1 / \partial x_1)_{p,T}]^{-1}, \quad (7)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли компонентов рассматриваемых систем; a_1 – активность компонентов A^{III} , рассчитанная из экспериментальных данных по ЭДС [16, 23].

Этот метод оценки флуктуационных структурных факторов в расплавах систем A^{III} –Sb и A^{III} –Te (A^{III} – Al, Ga, In) и был использован в настоящей работе. Величину производной $(\partial \ln a_1 / \partial x_1)_{p,T}$ рассчитывали методом сплайн-аппроксимации на ЭВМ [24, 25]. Для оценки структурных факторов $S_{xx}(0)$ и $S_{N,x}(0)$, помимо полученных нами данных [16, 23], потребовалась дополнительная информация о свойствах расплавов A^{III} –Sb.

Как известно, изотермическую сжимаемость можно (см. [26]) представить выражением:

$$\beta_T = \beta_S + T\alpha_p^2/\rho C_p, \quad (8)$$

где β_S – адиабатическая сжимаемость, T – абсолютная температура, α_p – коэффициент термического расширения, ρ – плотность, C_p – теплоемкость при постоянном давлении для сплава данного состава.

Адиабатическую сжимаемость рассчитывали по формуле Лапласа:

$$\beta_S = (\rho v_S^2)^{-1}, \quad (9)$$

где v_S – скорость распространения ультразвука.

Необходимые данные о плотности расплавов были взяты из работ [27, 28], о скорости распространения ультразвука – из [29, 30]. Оценка теплоемкости расплавов в системах A^{III} –Sb производилась по правилу Неймана–Копфа:

$$C_p = C_{p_1}x_1 + C_{p_2}x_2, \quad (10)$$

где C_{p_1} и C_{p_2} – теплоемкости компонентов, значения которых заимствовали из справочных изданий [31, 32]. Оценка теплоемкости расплавов произвольного состава производилась по уравнению (10) при учете, что соединение A^{III} Sb в каждой системе разделяет ее на две подсистемы A^{III} – A^{III} Sb и A^{III} Sb–Sb. Данные о теплоемкости соединений A^{III} Sb заимствованы из работ [31, 32]. Указанные свойства (плотность, скорость распространения ультразвука, изобарическая теплоемкость) расплавов, помимо отмеченных источников, заимствовались также из работ [33, 34]. Теплоемкость расплавов в системах Ga–Sb и In–Sb не рассчитывалась, а была заимствована из экспериментальных работ [35, 36]. Величина δ , связанная с термическим расширением расплавов, оценивалась на основе экспериментальных данных о плотности

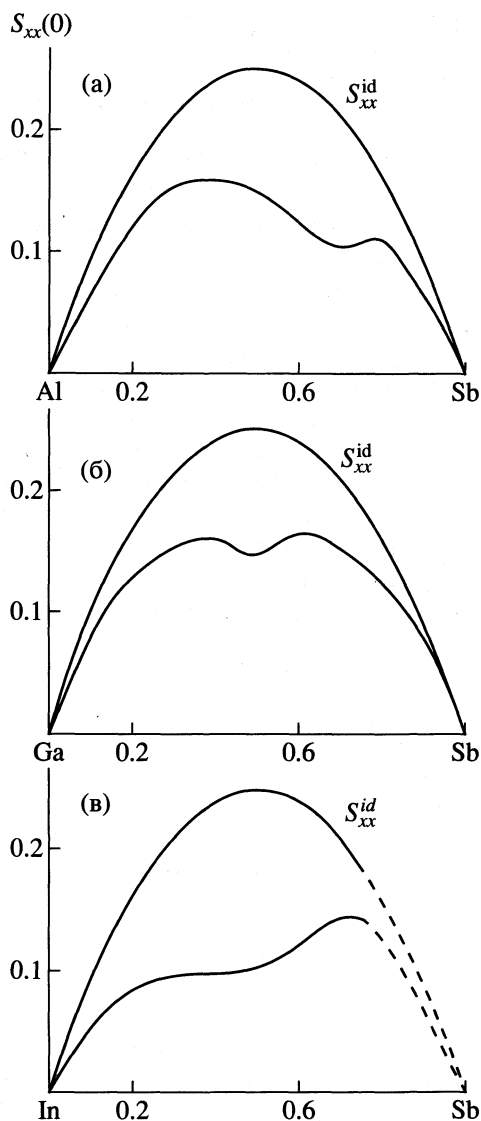


Рис. 1. Концентрационные зависимости флуктуационных структурных факторов $S_{xx}(0)$ в длинноволновом пределе в системах Al-Sb (а), Ga-Sb (б) и In-Sb (в); $T = 1335$ (а), 985 (б) и 798 К (в).

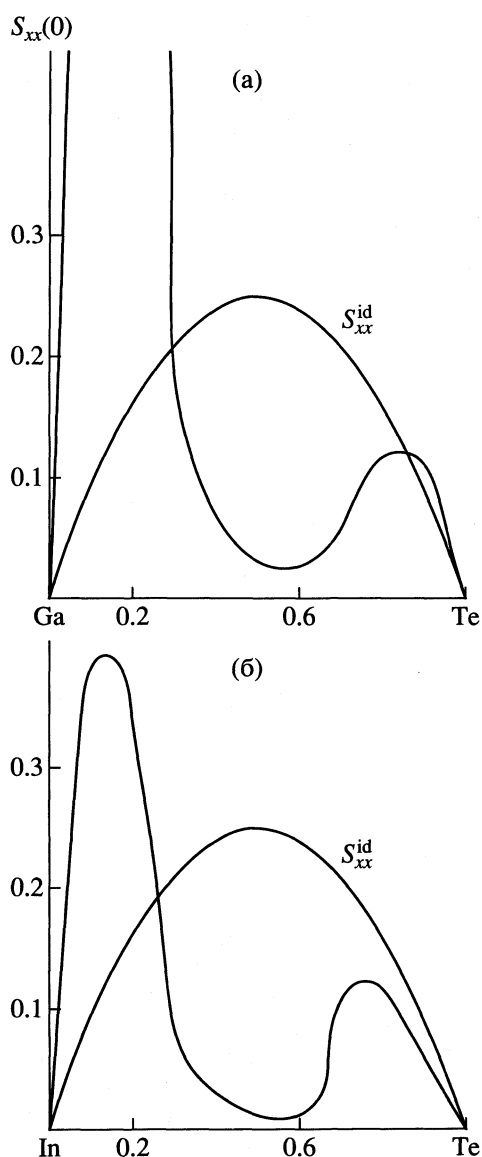


Рис. 2. Концентрационные зависимости флуктуационных структурных факторов $S_{xx}(0)$ в длинноволновом пределе в системе Ga-Te (а) и In-Te (б) при 1108 (а) и 970 К (б).

[27, 28] в системах A^{III} -Sb. Значения производной мольного объема по концентрации определялись сплайн-аппроксимацией зависимости $V \sim f(x)$.

Значения флуктуационных структурных факторов в системах A^{III} -Sb, A^{III} -Te, рассчитанные в соответствии с изложенными положениями, представлены на рис. 1–4. На этих же графиках (рис. 1, 2) приведены кривые, соответствующие структурному фактору идеального раствора $S_{xx}^{id}(0)$, который численно равен произведению концентраций компонентов. Как показывают результаты проведенных расчетов (рис. 1, 2), концентрационная зависимость структурного фактора $S_{xx}(0)$ в системах A^{III} -Sb характеризуется наличием

слабо выраженных минимумов, что с известной долей определенности указывает на присутствие в расплавах рассматриваемых систем достаточно устойчивых ассоциатов. Флуктуационные структурные факторы $S_{NM}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ (рис. 3, 4), рассчитанные для расплавов систем A^{III} -Sb и A^{III} -Te, в целом имеют более низкие значения по сравнению с фактором $S_{xx}(0)$. Характер концентрационной зависимости этих структурных факторов также свидетельствует о проявлении взаимодействия между компонентами в жидкой фазе, поскольку наличие устойчивых ассоциатов в соответствующих расплавах должно сопровождаться уменьшением изотермической сжимаемости и, следова-

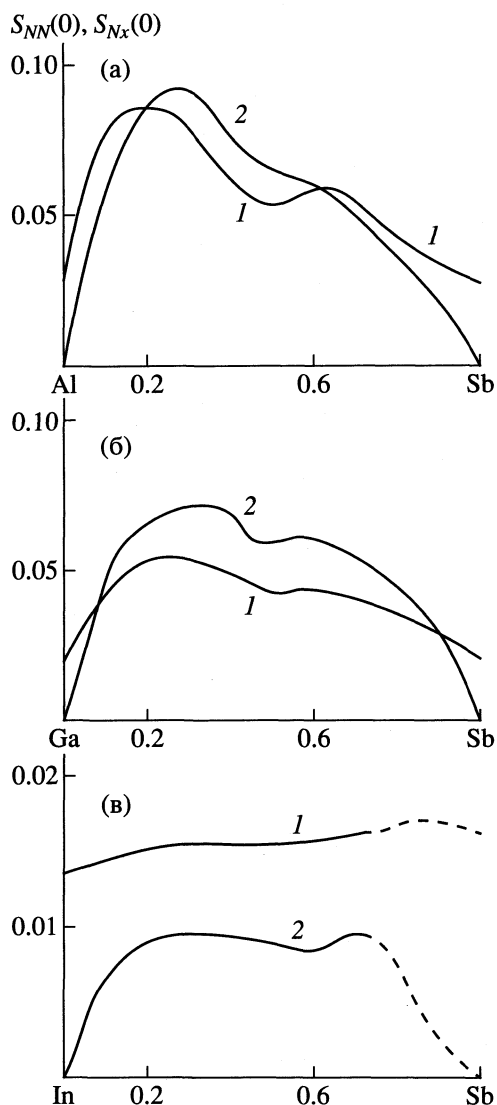


Рис. 3. Концентрационные зависимости флуктуационных структурных факторов (1 – $S_{NN}(0)$, 2 – $S_{Nx}(0)$) в длинноволновом пределе в системах; а–в – см. рис. 1.

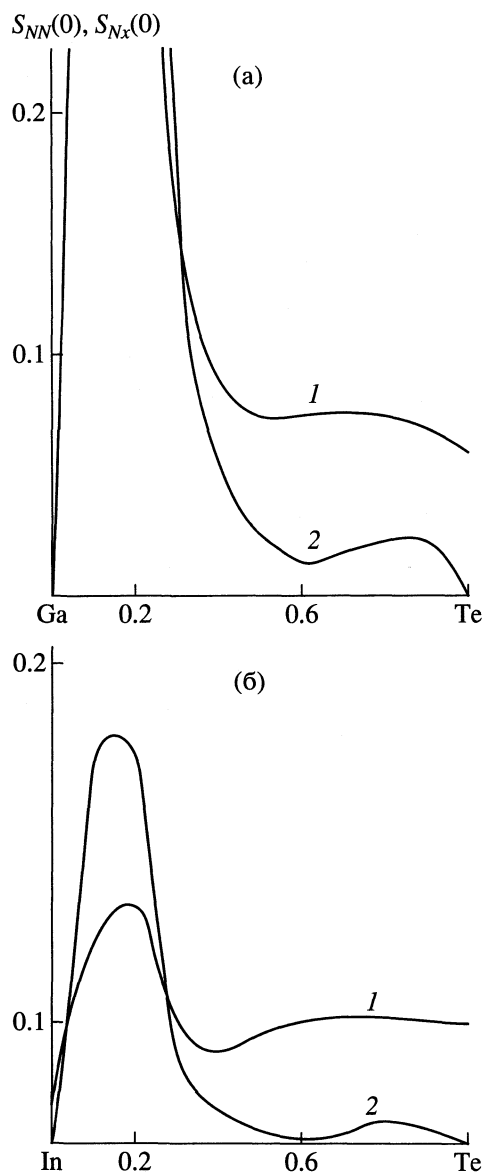


Рис. 4. Концентрационная зависимость флуктуационных структурных факторов (1 – $S_{NN}(0)$, 2 – $S_{Nx}(0)$) в длинноволновом пределе в системах; а, б – см. рис. 2.

тельно, приводит к уменьшению флуктуаций плотности [37].

Таким образом, наблюдаемые особенности на концентрационных зависимостях флуктуационных структурных факторов $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ (рис. 3, 4) указывают на присутствие ассоциатов в расплавах исследуемых систем $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ именно в области составов, отвечающих образованию соответствующих соединений. Корреляция между флуктуациями плотности и концентрации характеризуется достаточно низкими значениями именно при этих составах. В системах $A^{III}-Te$ отмеченные особенности на концентрационной зависимости факторов $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ выражены более резко. Известно, что особенности структуры двойных жидких растворов можно полностью

охарактеризовать набором трех парциальных структурных факторов, связанных с функцией радиального распределения. Экспериментальное определение этих характеристик для высокотемпературных расплавов в значительной степени осложнено трудностями постановки дифракционного эксперимента, а также ошибками, вносимыми за счет неточности экстраполяционного определения их в длинноволновом пределе. В этой связи представляет интерес оценка парциальных структурных факторов при $k = 0$, опираясь на полученные значения флуктуационных структурных факторов.

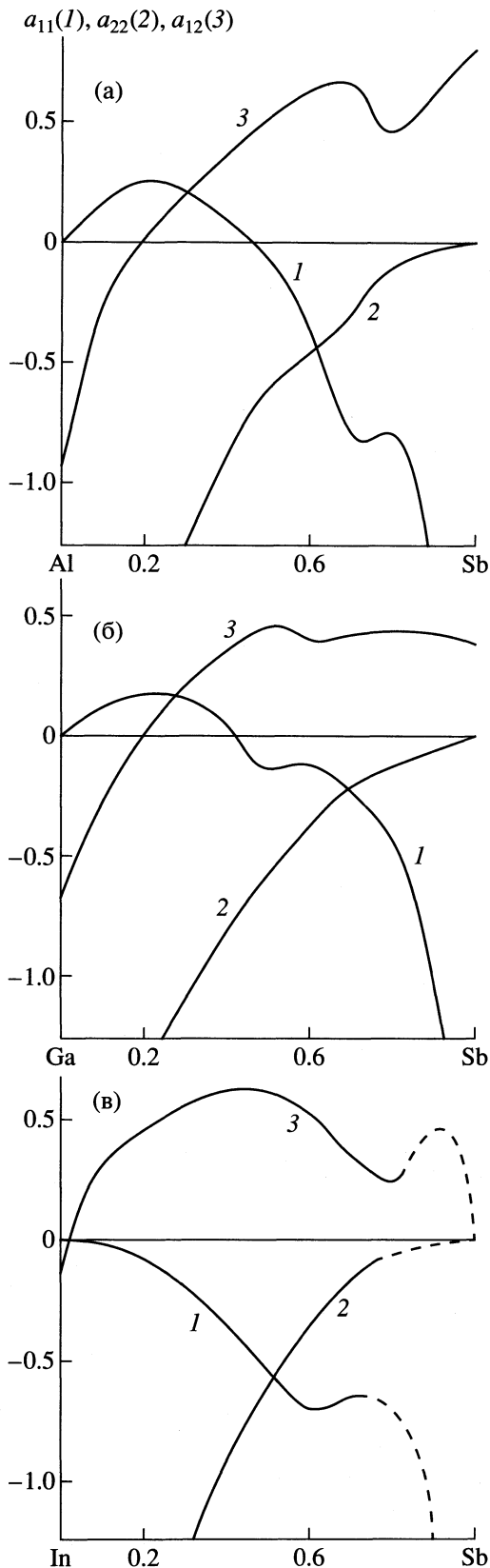


Рис. 5. Концентрационные зависимости парциальных структурных факторов Фабера–Займана $a_{ij}(0)$; а–в – см. рис. 1.

Согласно [12], парциальные структурные факторы Фабера–Займана связаны с флуктуационными структурными факторами следующими соотношениями:

$$a_{11}(0) = S_{NN}(0) + 2S_{Nx}(0)/x_1 + S_{xx}(0)/x_1^2 - x_2/x_1, \quad (11)$$

$$a_{22}(0) = S_{NN}(0) - 2S_{Nx}(0)/x_2 + S_{xx}(0)/x_2^2 - x_1/x_2, \quad (12)$$

$$a_{12}(0) = S_{NN}(0) + (x_1^{-1} - x_2^{-1})S_{Nx}(0) - S_{xx}(0)/x_1x_2 + 1. \quad (13)$$

Полученные при помощи уравнений (11)–(13) и данных о флуктуационных структурных факто-

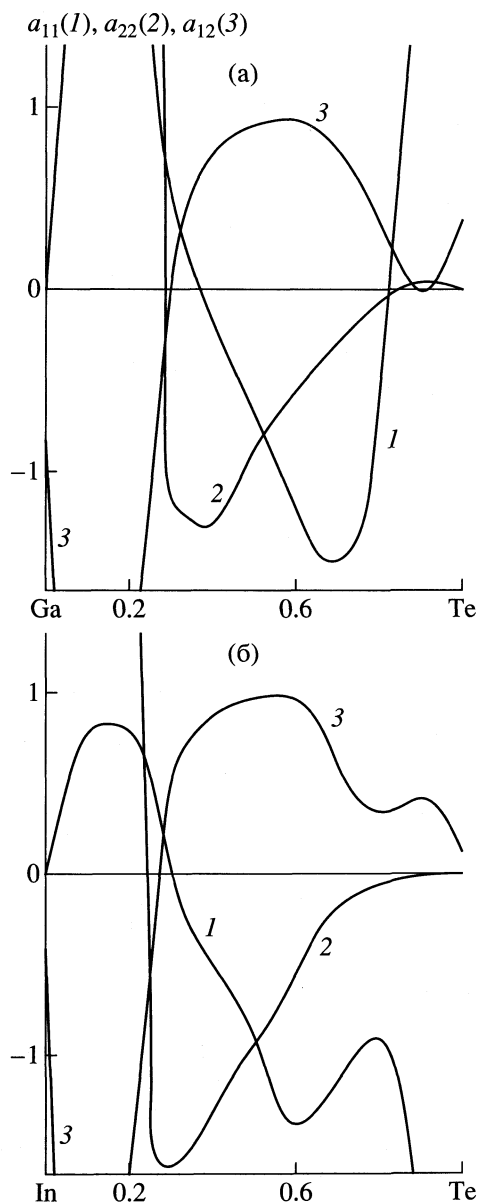


Рис. 6. Концентрационные зависимости парциальных структурных факторов Фабера–Займана; а, б – см. рис. 2.

рах, приведенных на рис. 1–4 для систем $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$, парциальные структурные факторы Фабера–Займана представлены на рис. 5, 6 в виде кривых $a_{ij} \sim f(x)$. Предельные значения этих факторов $a_{11}^0(0)$, $a_{22}^0(0)$ при $x_i \rightarrow 0$ оценивали по методике, описанной в работах [12, 26]. На приведенных графиках (рис. 5, 6) можно отметить наличие максимумов структурного фактора, характеризующего парные взаимодействия между разнородными атомами, причем положение этих максимумов коррелирует с составом соответствующих конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ и степенью их диссоциации в жидкой фазе [26]. Приведенные на рис. 5 парциальные структурные факторы Фабера–Займана представляют собой ценную информацию о структуре жидких растворов в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ и могут быть использованы для более строгой расшифровки дифракционной картины, получаемой при исследовании рассеяния нейтронов, электронов, либо рентгеновых лучей, так как принимаемое обычно допущение о независимости этих величин от концентрации для длинноволнового предела является весьма грубым [1].

Кроме того, результаты оценки парциальных структурных факторов Фабера–Займана позволяют получать информацию о величине факторов ΔN_j , определяющих флуктуацию координационного числа по сорту атомов. Эта характеристика, по мнению авторов работы [38], является одной из наиболее ценных и информативных характеристик структуры раствора. Согласно [37], фактор ΔN_j определяется из выражения:

$$\Delta N_j = x_j \frac{N}{V} \int_0^\infty [q_{ij}(r) - q_{jj}(r)] 4\pi r^2 dr, \quad (14)$$

где q_{ij} , q_{jj} – парциальные функции радиального распределения, которые быстро достигают единицы в пределах нескольких межмолекулярных расстояний. Поэтому величину ΔN_j можно трактовать как параметр, характеризующий ближний порядок в растворе. Для полностью неупорядоченных систем $\Delta N_j = 0$.

В системах с тенденцией к упорядочению типа химического соединения величина $\Delta N_j > 0$, и наоборот, стремление системы к упорядочению типа расщепления будет характеризоваться значениями $\Delta N_j < 0$. Согласно [38], в терминах $a_{ij}(0)$ величина ΔN_j определяется при помощи следующих соотношений:

$$\Delta N_1 = x_1 [a_{12}(0) - a_{11}(0)], \quad (15)$$

$$\Delta N_2 = x_2 [a_{12}(0) - a_{22}(0)]. \quad (16)$$

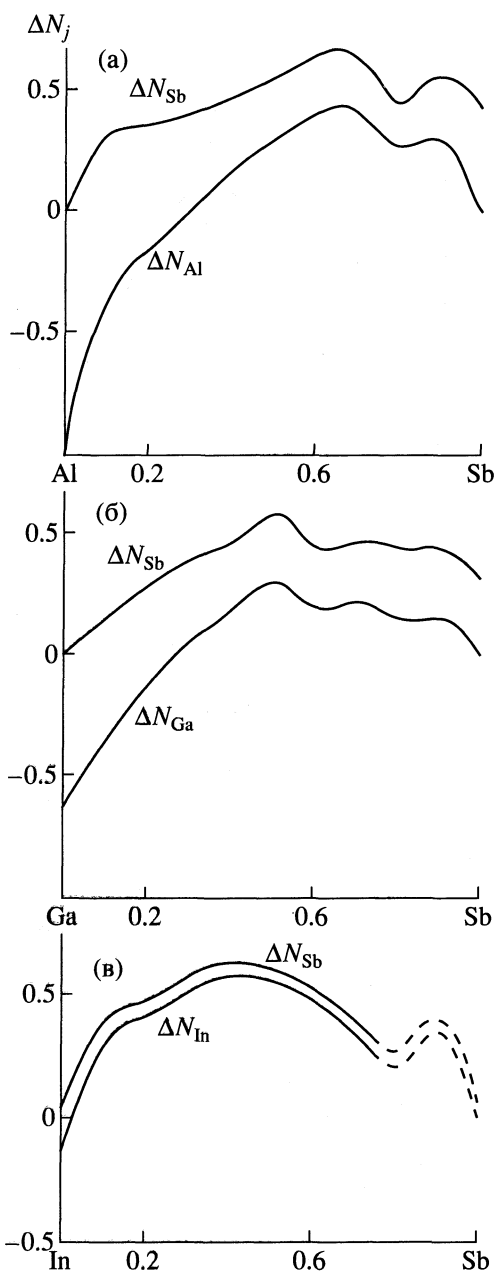


Рис. 7. Концентрационные зависимости факторов ΔN_j в жидких растворах систем а–в (см. рис. 1).

В предельном случае образования практически недиссоциирующего ассоциата величина факторов ΔN_j должна достигать единицы.

Результаты расчетов этого фактора в расплавах систем $A^{III}-Sb$ представлены на рис. 7, 8 в виде концентрационной зависимости при температуре, отвечающей плавлению соответствующих соединений $A^{III}Sb$, $A^{III}Te$ и $A_2^{III}Te_3$. Как видно, эта зависимость для рассматриваемых систем характеризуется наличием различных максимумов, располагающихся по составу в окрестности соответствующих соедине-

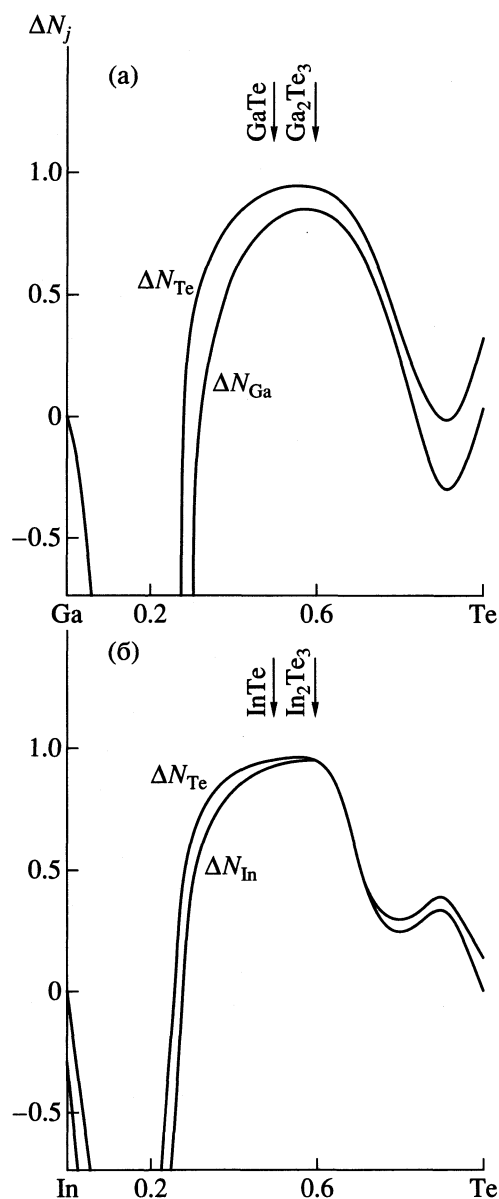


Рис. 8. Концентрационные зависимости факторов ΔN_j в жидких растворах систем а, б (см. рис. 2).

ний, что согласуется с представлениями о существовании в растворах рассматриваемых систем $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ ассоциатов, наличие которых ранее чисто феноменологически предполагалось [3–6] на основе данных физико-химического анализа соответствующих двойных жидких систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрышевский Л.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. школа, 1971. 256 с.
2. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1947.

3. Глазов В.М. // Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо. 1960. № 5. С. 290.
4. Глазов В.М., Вертман А.А. // Там же. 1959. № 1. С. 60.
5. Чижевская С.Н., Глазов В.М. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 8. С. 1935.
6. Чижевская С.Н., Глазов В.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 1. С. 115.
7. Bhatia A.B., Thornton D.E. // J. Phys. Rev. 1970. V. 2. № 8. P. 3004.
8. Bhatia A.B., Ratti V.K. // J. Phys. F.: 1976. V. 6. № 6. P. 927.
9. Bhatia A.B., Hargrove W.H., Thornton D.E. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. № 2. P. 435.
10. Павлова Л.М., Глазов В.М. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 5. С. 1162.
11. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 10. С. 2485.
12. Бхатия А.Б. // Жидкие металлы / Пер. с англ. под ред. В.М. Глазова. М.: Metallургия, 1980. С. 27–48.
13. Bhatia A.B., March N.H. // J. Phys. Chem. Liq. 1975. V. 4. № 4. P. 279.
14. Bhatia A.B., March N.H. // Phys. Lett. 1975. V. 51A. № 7. P. 401.
15. Gambino M., Bros J.P. // Chem. Thermodynamics. 1975. V. 7. P. 443.
16. Глазов В.М., Павлова Л.М., Ломов А.Л., Ильина Е.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1213.
17. Anderson T.J., Aselage T.L., Donaghey L.F. // J. Chem. Thermodynamic. 1983. V. 15. № 10. P. 927.
18. Predel B., Schallner U. // Mater. Sci. Eng. 1969/70. B. 5. S. 210.
19. Горячева В.И., Гейдерих В.А., Герасимов Я.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 11. С. 2708.
20. Chatterji D., Smith J.V. // Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 6. P. 770.
21. Anderson T.J., Donaghey L.F. // Ibid. 1984. V. 131. № 12. P. 3006.
22. Zheng M., Kosuka Z. // J. Japan Inst. Metals. 1987. V. 51. № 7. P. 666.
23. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. В печати.
24. Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 3. С. 485.
25. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. // Термодинамика металлических систем / Матер. IV Всесоюз. совещания по термодинамике металлических сплавов. Ч. I. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 38–43.
26. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд. М.: Metallургия, 1988. 560 с.
27. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 2. С. 254.
28. Павлова Л.М., Ильина Е.Б., Гвоздикова Л.В. Исследование плотности жидких сплавов в системах Ga-Sb и In-Sb / Сб. науч. тр. МИЭТ. Материалы электронной техники. М.: РИО МИЭТ, 1984. С. 113–119.
29. Глазов В.М., Павлова Л.М., Ким С.Г. // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23. № 4. С. 707.

30. Глазов В.М., Павлова Л.М., Ким С.Г., Тимошенко В.И. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2354.
31. Barin I., Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer-Verlag, 1973. 921 p.
32. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Amer. Soc. Met., Metals Park, Oh., 1973.
33. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
34. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 272 с.
35. Takeda S., Okazaki H., Tamaki S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. № 25. P. 5203.
36. Takeda S., Tamaki S., Okazaki H. // Ibid. 1983. V. 16. P. 467.
37. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976. 276 с.
38. Crozier E.D., Mc'Alistez S.P., Turner S.P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 1. P. 126.

РАСТВОРЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СМЕСЯХ МОНОГИДРАТ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА–АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2001 г. Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина, И. Л. Козлов

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Поступила в редакцию 03.04.2000 г.

Экспериментально изучено влияние состава смешанного растворителя моногидрат N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) – апротонный растворитель (диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид) на растворимость целлюлозы, динамическую вязкость ее растворов и энтальпию растворения целлюлозы. Показано, что на процесс растворения целлюлозы влияет в первую очередь разрушение объемной структуры моногидрата NMMO в присутствии апротонных растворителей, добавление ДМСО приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия смешанного растворителя с целлюлозой.

Растворение природных полимеров (в первую очередь, древесной целлюлозы, природные запасы которой ежегодно возобновляются) представляет собой серьезную научную и практическую задачу [1]. Для “прямого” растворения целлюлозы используют третичные аминоксиды в виде смесей с водой и полярными органическими жидкостями с дипольным моментом молекулы не менее 3.5 D, самостоятельно не растворяющими целлюлозу [2]. Считается, что вода и органические жидкости играют роль разбавителей, снижающих температуру переработки и вязкость растворителя. Согласно [3], принципиальных различий между органическими растворителями различной природы не обнаружено.

В работе [4] методом компьютерного моделирования нами показано, что добавление воды к N-метилморфолин-N-оксиду (NMMO) уменьшает его донорную способность и энергию взаимодействия с целлюлозой. В этой работе мы экспериментально исследовали свойства смешанных растворителей целлюлозы, а именно смесей моногидрата NMMO с апротонными растворителями. Ранее [5] нами определены по энтальпии смешения NMMO · H₂O с формамидом, диметилсульфоксидом (ДМСО), диметилацетамидом (ДМАА) и диметилформамидом (ДМФА) при 358.15 К. Результаты исследований позволяют считать, что имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между NMMO · H₂O и протонными растворителями, приводящее к ухудшению растворяющей способности бинарной смеси во всей области составов. Показано, что смешение NMMO · H₂O с апротонными растворителями (ДМСО, ДМФА и ДМАА) сопровождается значительным эндоэффектом во всей области составов. Объяснить полученные результаты можно большими затратами энергии на разрушение структуры исходных ком-

понентов, а также тем, что образующиеся при смешении связи NMMO · H₂O – апротонный растворитель значительно слабее связей между однородными молекулами. “Разрыхление” структуры растворителя должно увеличивать скорость растворения. Растворяющая способность двухкомпонентной смеси, в которой один компонент целлюлозу не растворяет, может существенно меняться в зависимости от влияния второго компонента на сольватирующую способность аминоксида.

Учитывая важность и сложность обнаруженного явления, в данной работе анализируется влияние апротонных составляющих на скорость растворения и растворяющую способность смешанных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали растворители марки “х.ч.”, обезвоживание проводили над цеолитом. Остаточное содержание воды, определенное по методу Фишера, составляло не более 0.01%. Моногидрат NMMO · H₂O получали из водного раствора NMMO, отгоняя воду и высушивая над пятиоксидом фосфора до получения препарата с температурой плавления 343.15–345.15 К. Кроме температуры плавления моногидрата определяли также содержание в нем воды по методу Фишера, его состав соответствовал формуле NMMO · H₂O. Растворяли древесную целлюлозу со степенью полимеризации 424, с содержанием α-целлюлозы 95.8%, смол и жиров 0.2%, остатком золы после прокалывания 0.12%, сухого вещества 89.8%, степенью белизны 91.8%.

Теплоты смешения растворителей измеряли на калориметре типа Кальве, объем калориметрического стакана 90 см³. При этом навеску целлюлозы помещали в ампулу, которую разбивали

после установления теплового равновесия в калориметрической системе (опыт проводили в адиабатических условиях). Тепловой эффект регистрировали на ленте самописца. Количество тепла, выделившегося или поглощенного в интервале времени от t_1 до t_2 , рассчитывали по уравнению

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} W dt = (P/q) \int_{t_1}^{t_2} \Delta dt + (M/q) \int_{t_1}^{t_2} d\Delta, \quad (1)$$

где W – мощность теплового потока, P/q – коэффициент теплообмена, M/q – “кажущаяся” теплоемкость сосуда, Δ – показания потенциометра. Первый интеграл в правой части (1) равен площади между записанной кривой тепловыделения и осью времени, а второй – разности показаний потенциометра. По окончании опыта разность $d\Delta = 0$, и уравнение для расчета тепла принимает вид

$$Q = k_p s, \quad (2)$$

где s – площадь под кривой тепловыделения. Коэффициент пропорциональности равен

$$k_p = UIt/s_k, \quad (3)$$

где U – напряжение на нагревателе в калибровочном опыте, t – время включения нагревателя, I – сила тока, s_k – площадь под кривой тепловыделения в калибровочном опыте. Погрешность измерений $\pm 2\%$.

Растворяющую способность смешанных систем по отношению к целлюлозе определяли при постоянном термостатировании и перемешивании при 358.15 К. Время растворения 2 ч (предварительные исследования показали, что растворение используемой целлюлозы в NMMO · H₂O происходит в основном в течение 15–30 мин). Полноту растворения целлюлозы контролировали под микроскопом. Вязкость измеряли на ротационном вискозиметре “Полимер РПЭ-1М” методом вращения цилиндров, градиент скорости сдвига составлял 134.5 с⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов измерения следует, что системы NMMO · H₂O – апротонный растворитель растворяют целлюлозу в ограниченной области составов: $c = 0$ –75 мас. % для ДМСО и $c = 0$ –50 мас. % в случае ДМФА и ДМАА. В табл. 1 представлены полученные данные по влиянию состава смеси на время растворения целлюлозы до концентрации целлюлозы $c_{ц} = 5$ мас. % в бинарных растворителях. Видно, что добавление апротонных растворителей заметно влияет на скорость растворения целлюлозы в аминоксиде, причем увеличение скорости растворения в целом пропорционально усилению деструктурирующего действия второго компонента: наиболее существенная перестройка

Таблица 1. Время растворения целлюлозы (τ , мин) в смесях NMMO · H₂O – апротонный растворитель (c – его концентрация, мас. %) при 358.15 К и концентрации целлюлозы 5 мас. %

c	ДМСО	ДМФА	ДМАА
10	16.0	18.2	14.2
15	10.7	9.4	10.3
20	9.7	4.0	7.3
30	7.7	3.3	5.5
50	2.5	3.0	6.0
65	1.8	н	н
75	1.7	н	н

Примечание. Для чистого NMMO · H₂O время $\tau = 23.0$ мин; н – набухание.

объемной структуры моногидрата NMMO происходит при $c > 30$ мас.%, что видно из калориметрических данных по энтальпиям смешения компонентов системы [5] и по изменению вязкости бинарных систем в зависимости от состава смесей. На рис. 1 представлены кривые изменения динамической вязкости бинарных смесей. С увеличением добавок второго компонента вязкость смеси уменьшается нелинейно, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярного взаимодействия в системе, которое проявляется наиболее интенсивно при 20–30 мас. % ДМСО в соответствии с калориметрическими данными.

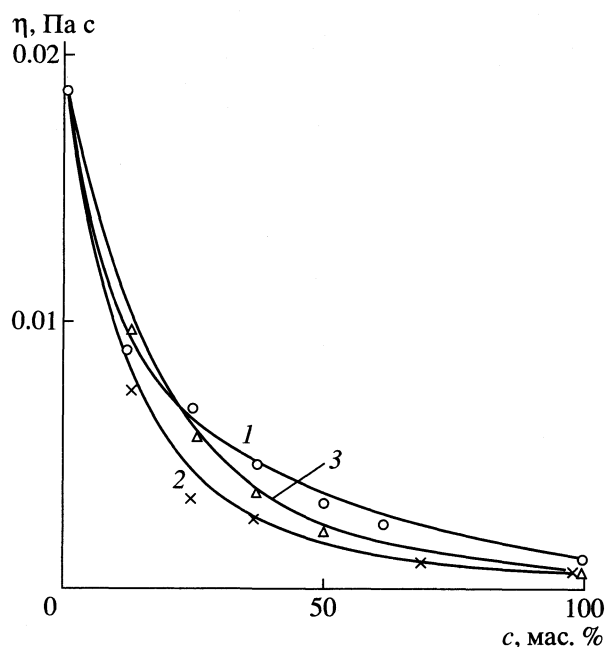


Рис. 1. Зависимости динамической вязкости от состава смеси для систем моногидрат NMMO – апротонный растворитель при 353.15 К и скорости сдвига 134.5 с⁻¹: 1 – ДМСО, 2 – ДМФА, 3 – ДМАА

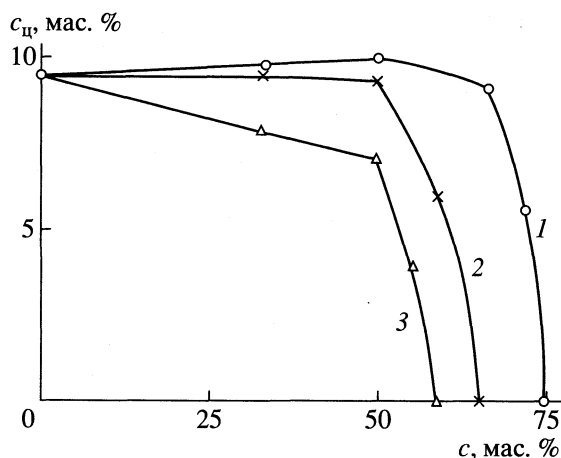


Рис. 2. Зависимости растворяющей способности смеси моногидрат NMMO – апротонный растворитель от состава смеси при 358.15 К (время растворения 2 ч); 1–3 – см. рис. 1.

В моногидрате NMMO молекулы аминоксида взаимодействуют друг с другом через молекулы воды, в результате чего образуются чередующиеся слои молекул растворителя и воды [6]. Исследованные нами апротонные растворители (ДМСО, ДМФА и ДМАА), согласно литературным данным, имеют цепочечную структуру ассоциатов, приводящую к образованию слоев [7–10]. Известно, что для их молекул характерно преимущест-

венно диполь-дипольное взаимодействие, и совсем незначительную роль может играть образование водородных связей. Таким образом, попадая в структурированный в основном за счет специфических взаимодействий моногидрат NMMO, апротонные растворители встраиваются между молекулами аминоксида, образуя с ним менее сильные связи, которые легче разрываются при взаимодействии с целлюлозой.

При бесконечном разбавлении энтальпии растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ и сольватации $\Delta H_{\text{сольв}}$ связаны уравнением

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{исп(субл)}}, \quad (4)$$

в котором $\Delta H_{\text{исп(субл)}}$ – энтальпия испарения (сублимации) вещества при данной температуре. Сравнение значений энтальпий растворения [5] моногидрата NMMO в апротонных растворителях позволило получить ряд, в котором энтальпии сольватации $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ изменяются в последовательности $\text{ДМСО} > \text{ДМФА} > \text{ДМАА}$, в том же ряду уменьшается эндотермичность растворения $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. От характера взаимодействия компонентов растворителя друг с другом может зависеть его сольватирующая способность по отношению к целлюлозе. На рис. 2 представлена зависимость растворяющей способности от состава смеси $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – апротонный растворитель при 358.15 К. В области составов 30–50 мас. % ДМСО наблюдается повышение растворяющей способности бинарного растворителя, при увеличении содержания ДМСО более 50 мас. % растворяющая способность смеси снижается. Растворяющая способность бинарной системы $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ДМФА практически остается неизменной, но резко уменьшается при увеличении содержания ДМФА более 50 мас. %. В случае системы $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ДМАА растворяющая способность смеси по мере увеличения содержания в ней ДМАА уменьшается, и заметное снижение наблюдается при содержании ДМАА в системе более 50 мас. %. При других составах целлюлоза способна только к набуханию.

Таблица 2. Энтальпии растворения целлюлозы (Дж/г целлюлозы) в смеси $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – апротонный растворитель при 348.15 К ($c_{\text{ц}}$ – мас. %)

c	$c_{\text{ц}}$	$-\Delta H_{\text{раств}}$
NMMO · H ₂ O (чистый)		
–	0.8	142.8
ДМСО		
10.8	0.8	155.0
14.5	0.9	171.2
21.6	0.8	243.9
41.5	0.9	159.6
52.4	0.8	145.7
ДМФА		
9.6	0.8	151.7
19.0	0.9	136.7
47.2	0.9	136.4
ДМАА		
7.6	0.9	121.6
20.5	0.8	134.7
28.7	0.8	138.1
48.3	0.9	137.1

Экспериментальные данные по энтальпиям растворения целлюлозы в бинарных смесях моногидрат NMMO – апротонный растворитель с различным его содержанием при 348.15 и 358.15 К представлены в табл. 2 и на рис. 3. Добавление ДМСО к моногидрату NMMO в количестве 10–50 мас. % приводит к росту экзотермичности растворения целлюлозы по сравнению с тем, когда используется чистый $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наиболее заметно это проявляется при содержании ДМСО в бинарном растворителе ~20 мас. %. Объяснить увеличение экзотермичности растворения целлюлозы в смеси моногидрат NMMO – ДМСО только уменьшением структурированности растворителя невозможно: добавление ДМФА и ДМАА также способствует деструктурированию растворителя, но

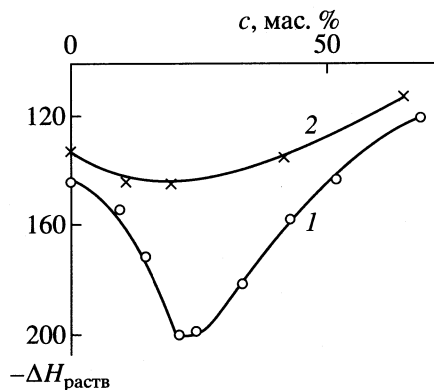


Рис. 3. Зависимость энтальпии растворения целлюлозы (Дж/г целлюлозы) от состава смешанного растворителя моногидрат NMMO – ДМСО при 348.15 (1) и 358.15 К (2).

в их присутствии заметного увеличения экзотермичности взаимодействия с целлюлозой не происходит. Кроме того, при 358.15 К, когда эндоэффект разрушения первичной структуры моногидрата NMMO при внесении целлюлозы практически перестает влиять на интегральную величину энтальпии растворения [11], также наблюдается увеличение экзотермичности растворения целлюлозы в смеси моногидрат NMMO – ДМСО (см. рис. 3). Следовательно, в области концентраций ДМСО 10–50 мас. % наблюдается более сильное взаимодействие бинарного растворителя с целлюлозой. Максимум экзотермичности имеет место для состава, когда мольное соотношение моногидрата NMMO и ДМСО соответствует 2 : 1. Нелинейная зависимость энтальпии растворения от состава растворителя указывает на то, что, скорее всего, макромолекула целлюлозы избирательно взаимодействует с бинарной системой. Молекулы апротонного растворителя не взаимодействуют с целлюлозой, а взаимодействуют лишь с NMMO · H₂O, что можно охарактеризовать как гидрофобную гидратацию. Можно также предположить, что при определенных мольных соотношениях ДМСО образует с моногидратом NMMO комплексы с более высокими донорно-акцепторными свойствами по сравне-

нию с исходным моногидратом NMMO вследствие особенностей строения и типа ассоциации молекул ДМСО. Молекула ДМСО может усиливать разделение заряда в дипольной группе N → O, увеличивая ее полярность [12]. Для двух других исследованных апротонных растворителей не наблюдается усиления межмолекулярного взаимодействия бинарного растворителя с целлюлозой.

Таким образом, выявленные нами специфические особенности межчастичного взаимодействия N-метилморфолин-N-оксида и его моногидрата с молекулой целлюлозы при компьютерном моделировании систем проявляются и при разбавлении моногидрата апротонными растворителями, что удалось показать на примере изучения макросвойств систем (энтальпии растворения и вязкости).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Humbert H., Walker M., Whitcombe G., Zimmerman R. // 2th Int. Symp. "Alternative Cellulose – Herstellen, Verformen, Eigenschaften". Rudolstadt, 1996. S. 32.
- Патент США № 4196282, МКИ С 08 В 1600.
- Berger W., Kabrelian V., Keck M. // Acta Polymerica. 1990. V. 41. № 2. P. 81.
- Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Третьяк В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 78.
- Новоселов Н.П., Сашина Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 4. С. 91.
- Гриншпан Д.Д. Неводные растворители целлюлозы. Минск: Университетское, 1991. С. 150.
- Kopcevi M.M., Laub R.J., Petkovic D.M. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 11. P. 1595.
- Stockhausen M., Opriel M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 81. № 2. P. 397.
- Зверева Е.А., Альпер Г.А., Крестов Г.А. // Термодинамические свойства растворов: Межвуз. сб. науч. трудов. Иваново: ИХТИ, 1984. С. 112.
- Ли Ен Зо, Зайченко Л.П., Абрамзон А.А. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 2. С. 254.
- Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Козлов И.Л., Курлыкин М.П. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 7. С. 1192.
- Рожкова О.В., Мясоедова В.В., Крестов Г.А. // Химия древесины. 1985. № 1. С. 26.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 538.956.406:547.42

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ АССОЦИАТОВ 1,2,6-ГЕКСАНТРИОЛ

© 2001 г. Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, А. А. Новожилов, В. К. Матвеев

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

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ 1,2,6-гексантириола в интервале температур от 238 до 423 К проанализированы с помощью кластерной модели Диссадо–Хилла. Определены частота релаксации ω_p и параметры внутри- (n) и межкластерной (m) корреляции. Рассчитан средний дипольный момент $\bar{\mu}_c$ кластеров 1,2,6-гексантириола, который убывал с ростом температуры от 656 до 12.64 D. Установлено, что отношения $\bar{\mu}_c / \mu_v$ (μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме) для кластеров 1,2,6-гексантириола больше среднего числа молекул в цепочечных ассоциатах n -гексанола. Определен энергетический барьер B , который преодолевается при либрации осей молекул 1,2,6-гексантириола внутри кластеров (812 Дж/моль). Зависимость энергии активации от температуры описана полиномом четвертой степени, которая позволила рассчитывать времена релаксации $\tau_{DHth} = 1/\omega_{pth}$ с погрешностью меньше 7%. При 413 и 423 К кажущаяся энергия активации, равная 37.73 и 34.42 кДж/моль, близка к энтальпиям активации низкочастотной области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ 1,2- и 1,3-пропандиолов, равным 35 и 32 кДж/моль. Сделан вывод, что эти процессы обусловлены перестройкой сетчатой структуры диолов за счет разрыва и образования внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Диэлектрическая радиоспектроскопия, являясь одним из информативных методов исследования строения жидкостей, позволяет описывать молекулярную структуру в рамках модели Онсагера–Кирквуда–Фрелиха [1, 2]:

$$g_{exp} = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_{\infty def})(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty def})}{4\pi N_A \mu_v^2 \epsilon_s (\epsilon_{\infty def} + 2)^2}, \quad (1)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме, V_m – молярный объем, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, $\epsilon_{\infty def}$ – диэлектрическая проницаемость, обусловленная деформационной поляризацией. Фактор корреляции g_{exp} позволяет делать качественные предположения об ориентации дипольных моментов соседних молекул в жидкости: преимущественно параллельной ($g_{exp} > 1$), антипараллельной ($g_{exp} < 1$), взаимноперпендикулярной или хаотической ($g_{exp} = 1$).

Однако количественный анализ молекулярной структуры жидкостей возможен в случае, если для конкретной молекулярной модели структуры получено уравнение, связывающее значение g_{th} с параметрами модели. С другой стороны, в рамках ассоциативной (кластерной) модели жидкостей, где предполагается, что за счет межмолекулярных взаимодействий образуются ассоциаты (кластеры), различающиеся как ориентацией дипольных моментов молекул μ_{vi} , так и общим

числом молекул p . В этом случае фактор корреляции g_{th} рассчитывается по уравнению [2, 3]:

$$g_{th} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{c_p \mu_p^2}{c_0 \mu_v^2}, \quad (2)$$

где $c_0 = 1000/V_m$ – мольно-объемная концентрация в расчете на мономерные молекулы, c_p – мольно-объемная концентрация ассоциата (кластера), μ_p – дипольный момент ассоциата (кластера). Аналитические уравнения для g_{th} получены в случае двухмерных молекулярных моделей цепочечной ассоциации со свободным [4] (слабоассоциированные жидкости, например, нитрилы [5]) и заторможенным [3, 4, 6] (спирты, амиды) вращением вокруг межмолекулярных связей.

Присутствие двух и трех гидроксильных групп в молекулах диолов и триолов дает основание предполагать, что в жидкой фазе за счет внутри- (ВВС) и межмолекулярных (МВС) водородных связей O–H...O образуются трехмерные сетчатые структуры [2, 7–9]. В настоящее время для таких структур модель расчета g_{th} не разработана. Форманом [10] было предложено использовать для определения среднего дипольного момента кластеров (сетчатых ассоциатов) $\bar{\mu}_c$ теорию Диссадо–Хилла (DH) [11–14], которая позволяет рассчитывать $\bar{\mu}_c$ на основании анализа не равновесных, а релаксационных свойств жидкостей. В качестве основополагающего параметра используется амплитуда

Таблица 1. Параметры $\epsilon_{\infty\text{DH}}$, $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_p$, m , n уравнения ДН (6), времена релаксации τ_{FFTh} и τ_{Dhth} , средний дипольный момент кластера $\bar{\mu}_c$, отношение $\bar{\mu}_c/\mu_v$, фактор корреляции g_{exp} для 1,2,6-гексантриола и средняя степень ассоциации \bar{p} *n*-гексанола, в скобках – данные [7]

<i>T</i> , К	ϵ_s	$\epsilon_{\infty\text{DH}}$ (6)	m (6)	n (6)	τ_{DHexp} , пс (6)	τ_{FFTh} , пс (9), (10)	τ_{Dhth} , пс (8), (16)	$\bar{\mu}_c$, Д (3)	$\bar{\mu}_c/\mu_v$	g_{exp} (21)	\bar{p} [27]
238	42.4	3.60 [22]		0.434 [22]	2.29×10^{-5} [22]	2.21×10^{-5}	2.30×10^{-7}	656	246	2.58	
261	36.2	(3.40)		(0.425)	(2.35×10^{-7})	2.90×10^{-7}	2.35×10^{-7}	195	73.2	2.50	
265	35.1	(3.20)		(0.422)	(1.48×10^{-7})	1.70×10^{-7}	1.45×10^{-7}	173	65.0	2.47	
273	33.3	(3.10)		(0.420)	(6.0×10^{-8})	6.10×10^{-8}	5.88×10^{-8}	133	49.7	2.46	15
281	32.7	(3.10)		(0.417)	(2.75×10^{-8})	2.52×10^{-8}	2.67×10^{-8}	106	39.7	2.44	
285	31.5	(3.10)		(0.410)	(1.79×10^{-8})	1.64×10^{-8}	1.82×10^{-8}	93.2	34.9	2.42	
293	29.8	3.03	0.999	0.405	9.00×10^{-9}	7.90×10^{-9}	9.23×10^{-9}	76.3	28.6	2.40	11
313	26.7	3.02	0.999	0.385	2.1×10^{-9}	1.71×10^{-9}	2.09×10^{-9}	48.9	18.3	2.33	7.6
333	24.0	2.94	0.999	0.364	6.0×10^{-10}	5.18×10^{-10}	6.11×10^{-10}	33.9	12.7	2.26	
353	21.6	2.90	0.999	0.335	2.28×10^{-10}	2.00×10^{-10}	2.18×10^{-10}	25.9	9.4	2.19	3.8
373	19.5	2.94	0.999	0.305	9.11×10^{-11}	9.16×10^{-11}	9.15×10^{-11}	19.6	7.3	2.12	
393	17.6	2.99	0.999	0.270	4.4×10^{-11}	4.78×10^{-11}	4.37×10^{-11}	16.0	6.0	2.06	2.6
413	15.9	2.98	0.999	0.232	2.29×10^{-11}	2.76×10^{-11}	2.32×10^{-11}	13.5	5.1	2.00	
423	15.2	3.03	0.999	0.212	1.75×10^{-11}	2.16×10^{-11}	1.74×10^{-11}	12.6	4.7	1.96	

литуда $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}})$ области дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ жидкости [12]:

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}} = \left(\frac{\omega_p}{\zeta}\right)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{N_A \bar{\mu}_c^2 (1 - M_e^2)}{V_m kT} \times \left\{1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_e^2)\right\}^{-1} \frac{\Gamma(1 - n)}{m}, \quad (3)$$

где $\epsilon_{\infty\text{DH}}$ – высокочастотный предел области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$, ω_p – частота релаксации, $\Gamma(1 - n)$ – гауссовская функция, n и m – параметры внутри- и межкластерной корреляции соответственно, T_c – характеристическая температура.

Продольная компонента M_e единичного вектора среднего дипольного момента кластера $\bar{\mu}_c$ в явном виде не связана с параметрами конкретной равновесной геометрической молекулярной модели кластера. Зависимость M_e от структуры кластера определяется высотой энергетического барьера B , который преодолевается при либрации осей молекул внутри кластера и определяет величину M_e по уравнению [11–14]

$$M_e = \text{th}((B + kT_c M_e)/kT). \quad (4)$$

Средняя частота либраций осей молекул ζ равна [14]:

$$\zeta = (kT/I_r)^{1/2}, \quad (5)$$

где I_r – средний момент инерции молекулы [15].

Данная работа является продолжением серии работ, посвященных определению структурных параметров ассоциированных жидкостей в рамках кластерной модели Диссадо–Хилла [8, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные о дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ 1,2,6-гексантриола [16] на частотах 9.375, 36.885 и 72.68 ГГц в интервале температур от 303 до 423 К были проанализированы с помощью уравнения ДН [10]:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty\text{DH}}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}} = \left(1 + i\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n-1} \times \frac{{}_2F_1[1 - n; 1 - m; 2 - n; (1 + i\omega/\omega_p)^{-1}]}{{}_2F_1(1 - n; 1 - m; 2 - n; 1)}, \quad (6)$$

где ${}_2F_1[\dots]$ – гауссовские гипергеометрические функции [17].

Значения параметров ω_p , n , m , $\epsilon_{\infty\text{DH}}$ (1) определялись методом наименьших квадратов с использованием алгоритма минимизации Брента [18]. Необходимо отметить, что, если $m = 1$ (табл. 1), то описание дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ 1,2,6-гексантриола уравнением ДН (6) должно совпадать с результатами анализа $\epsilon^*(\omega)$ с помощью уравнения Дэвидсона–Коула [19, 20]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty\text{DC}} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DC}})/(1 + i\omega\tau_{\text{DC}})^{\beta_{\text{DC}}}, \quad (7)$$

в котором параметр распределения времен релаксации $\beta_{\text{DC}} = 1 - n$. Использование новой про-

Таблица 2. Зависимость от температуры кажущейся энергии активации $\Delta H_{\text{DHexp}}^{\#}$, $\Delta H_{\text{DHth}}^{\#}$, $\Delta H_{\text{FFTth}}^{\#}$ и энергии активации $U_{\text{DHth}}^{\#}$, $U_{\text{FFTth}}^{\#}$, кДж/моль

T, K	$\Delta H_{\text{DHexp}}^{\#}$ (13)	$\Delta H_{\text{DHth}}^{\#}$ (12)	$\Delta H_{\text{FFTth}}^{\#}$ (11)	$U_{\text{DHth}}^{\#}$ (15)	$U_{\text{DHth}}^{\#}$ (16)	$U_{\text{FFTth}}^{\#}$ (10)
238	119.26	123.31	112.13	42.02	40.36	39.98
261	76.35	80.31	83.30	36.26	33.95	34.46
265	72.36	76.28	80.02	35.55	33.33	33.76
273	65.76	69.58	73.96	34.18	32.17	32.47
281	61.13	64.82	68.92	33.01	31.15	31.34
285	59.25	62.87	66.55	32.44	30.64	30.80
293	56.57	60.03	62.58	31.46	29.74	29.87
313	52.90	55.84	54.66	29.42	27.69	27.91
333	51.10	53.46	48.88	27.83	25.89	26.39
353	49.32	51.08	44.48	26.55	24.30	25.18
373	46.67	47.87	41.04	25.51	22.90	24.19
393	42.76	43.43	38.28	24.64	21.65	23.36
413	37.52	37.73	36.02	23.91	20.55	22.66
423	34.40	34.42	35.03	23.58	20.05	22.35

граммы позволило повысить точность описания дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ 1,2,6-гексантриола. Поэтому найденные времена релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_p$ (табл. 1) отличаются от полученных ранее τ_{DC} [21]. Использование значений τ_{DC} и β_{DC} [7, 22] позволило расширить интервал температур до 238 К (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отличие от авторов [10, 19, 22], которые при описании дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ определили только частоту релаксации ω_p и параметры n и m , нам удалось с учетом рекомендаций Диссадо и Хилла для выбора значений ζ , B , T_c [12, 14] определить изменение среднего дипольного момента кластеров $\bar{\mu}_c$ 1,2,6-гексантриола с помощью уравнения (3) во всем изученном интервале температур, а также оценить высоты барьеров B и $U_{\text{DH}}^{\#}$, которые преодолеваются в процессе перестройки их структуры.

Диссадо и Хилл предлагают выбирать характеристическую температуру T_c равной температуре фазового перехода [12], при которой наблюдаются резкие изменения и времена релаксации τ_{DH} , и амплитуды области дисперсии ($\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}$). Поэтому при расчетах $\bar{\mu}_c$ 1,2,6-гексантриола значение T_c было выбрано равным его температуре стеклования $T_g = 207.7 \text{ K}$ [23].

Частота либраций осей молекул ζ оценивалась с помощью уравнения (5). Вследствие большого числа возможных конформаций молекулы 1,2,6-гексантриола определение среднего момента инерции I_r является сложной задачей. Поэтому на основании структурных параметров молекулы 1,2,6-гексантриола, приведенных в программе Chem. 3D, были найдены главные моменты инерции (а.е.м. \AA^2) $I_a = 81.86$, $I_b = 1070.4$, $I_c = 1116.11$ для транс-конформации. Величины $\bar{\mu}_c$ рассчитывались по уравнению (3) для наибольшего значения I_c (табл. 1).

Необходимая для расчетов $\bar{\mu}_c$ величина B предполагалась независимой от температуры и определялась с помощью уравнения DH для частоты релаксации $\omega_{p\text{DHth}}$ [12]:

$$\omega_{p\text{DHth}} = \nu_{0\text{DH}} \exp(-U_{\text{DHth}}^{\#}/kT) \times \text{ch}\left(\frac{B + kT_c M_c}{kT}\right) \left\{ 1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_c^2) \right\}, \quad (8)$$

где $U_{\text{DHth}}^{\#}$ – энергия активации процесса диэлектрической релаксации. Кроме того, учитывалось, что наблюдаемая экспериментально нелинейная зависимость времени релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_{p\text{DHth}}$ (табл. 1) 1,2,6-гексантриола от температуры может быть описана также эмпирическим уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана (FFT) [24, 25]:

$$\tau_{\text{FFTth}} = \tau_{0\text{FFT}} \exp(U_{\text{FFTth}}^{\#}/kT), \quad (9)$$

где

$$U_{\text{FFTth}}^{\#} = U_{\infty\text{FFT}}^{\#} T / (T - T_{\infty\text{FFT}}). \quad (10)$$

Кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{FFTth}}^{\#}$ равна [24]:

$$\Delta H_{\text{FFTth}}^{\#} = U_{\infty\text{FFTth}}^{\#} T^2 / (T - T_{\infty\text{FFT}})^2. \quad (11)$$

Для 1,2,6-гексантриола были найдены $\tau_{0\text{FFT}} = 3.77 \times 10^{-14} \text{ c}$, $U_{\infty\text{FFT}}^{\#} = 14.24 \text{ кДж/моль}$, $T_{\infty\text{FFT}} = 153.24 \text{ K}$ и соответствующие им значения $U_{\infty\text{FFTth}}^{\#}$ и $\Delta H_{\text{FFTth}}^{\#}$ (табл. 2).

В отличие от эмпирического уравнения FFT (9) в уравнении DH (8) зависимость энергии активации $U_{\text{DHth}}^{\#}$ от $1/T$ не задана в явном виде, как это сделано для $U_{\infty\text{FFTth}}^{\#}$ с помощью уравнения (10). В уравнении DH (8) в аналитической форме представлена нелинейная зависимость времени релаксации $\tau_{\text{DHth}} = 1/\omega_{p\text{DHth}}$ от высоты барьера B и единичного вектора продольной составляющей среднего дипольного момента кластеров M_c , которые определяются их молекулярной структурой. Со-

ответствующая модели Диссадо–Хилла кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{Dth}}^{\#}$ равна

$$\Delta H_{\text{Dth}}^{\#} = \Delta H_{\text{Dthexp}}^{\#} + M_e \left[(B + kT_c M_e) + k \frac{T_c}{T} \frac{dM}{d(1/T)} \right] + k \left[2M_e \frac{T_c}{T} \frac{dM_e}{d(1/T)} - T_c(1 - M_e^2) \right] / [1 - T_c(1 - M_e^2)/T], \quad (12)$$

где

$$\Delta H_{\text{Dthexp}}^{\#} = k \left[d(\ln \tau_{\text{Dthexp}}) / d(1/T) \right]. \quad (13)$$

При выборе величины B/kT_c учитывалось то обстоятельство, что при высоких температурах зависимость τ_{Dthexp} от $1/T$ для 1,2,6-гексантриола близка к линейной (аррениусовской), и поэтому энергия активации $U_{\text{Dth}}^{\#}$ и кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{Dth}}^{\#}$ слабо зависели от температуры (табл. 2). При решении данной обратной задачи учитывалось, что, как и в теории Фогеля–Фулчера–Таммана, при нелинейной температурной зависимости τ_{Dth} в уравнение (8) необходимо подставлять не кажущуюся энергию активации $\Delta H_{\text{Dth}}^{\#}$, рассчитанную по уравнению (12), а энергию активации $U_{\text{Dth}}^{\#}$ (табл. 2). Однако, как уже отмечалось выше, в теории Диссадо–Хилла зависимость энергии активации $U_{\text{Dth}}^{\#}$ от $1/T$ не задана в аналитической форме. В связи с этим выбор зависимости $U_{\text{Dth}}^{\#}$ от $1/T$ проводился следующим образом.

Сначала уравнение ДН (8) было преобразовано к виду, совпадающему с уравнением FFT (9):

$$\varphi \tau_{\text{Dth}} = \tau_{0\text{DH}} \exp(U_{\text{Dth}}^{\#}/kT), \quad (14)$$

где $\varphi = \text{ch}[(B + kT_c M_e)/kT] \{1 - T_c(1 - M_e^2)/T\}$. В этом случае энергия активации $U_{\text{Dth}}^{\#}$ равна

$$U_{\text{Dth}}^{\#} = kT[\ln(\varphi \tau_{\text{Dth}}) - \ln \tau_{0\text{DH}}] = U_{\infty\text{DH}}^{\#} T / (T - T_{\infty\text{DH}}). \quad (15)$$

Методом наименьших квадратов были подобраны новые значения $\tau_{0\text{DH}} = 1.63 \times 10^{-14}$ с, $U_{\infty\text{DH}}^{\#} = 15.08$ кДж/моль и $T_{\infty\text{DH}} = 152.75$ К. При этих значениях погрешность описания температурной зависимости τ_{Dthexp} с помощью уравнений (14), (15) возрастала до 28%. Чтобы повысить точность расчетов τ_{Dth} , была предпринята попытка представить $U_{\text{Dth}}^{\#}(1/T)$ с помощью полинома:

$$U_{\text{Dth}}^{\#} = a \left(\frac{T}{T - T_{\infty\text{DH}}} \right) + b \left(\frac{T}{T - T_{\infty\text{DH}}} \right)^2 + c \left(\frac{T}{T - T_{\infty\text{DH}}} \right)^3 + d \left(\frac{T}{T - T_{\infty\text{DH}}} \right)^4. \quad (16)$$

Найденные методом наименьших квадратов коэффициенты $a = -40632$, $b = 73012$, $c = -32158$, $d = 4688$ позволили повысить точность описания температурной зависимости τ_{Dth} с помощью уравнений (14), (16) до 7% (табл. 1). Соответствующие энергии активации $U_{\text{Dth}}^{\#}$, рассчитанные по уравнению (16), немного ниже величин $U_{\text{FFT}}^{\#}$ (табл. 2). При низких температурах они близки к величине энергетического барьера 54.06 кДж/моль (0.56 эВ), найденного Диссадо и Хиллом для керамического ферроэлектрика [12]. Значение $B = 812$ Дж/моль (841×10^{-5} эВ) для 1,2,6-гексантриола меньше энергии теплового движения RT . В то же время оно в 280 раз выше величины $B = 2.90$ Дж/моль (3×10^{-5} эВ), найденной Диссадо и Хиллом [12] для ферроэлектриков. Вероятно, такие высокие значения B обусловлены образованием ВВС и МВС, которые затрудняют либрации осей молекул 1,2,6-гексантриола внутри кластеров. Действительно, при высоких температурах (393–423 К), когда температурная зависимость времени релаксации τ_{Dthexp} близка к аррениусовской, кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{Dth}}^{\#}$ для 1,2,6-гексантриола (табл. 2) близка по величине к энтальпии активации низкочастотной области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ 1,2- и 1,3-пропандиолов (соответственно 35 и 32 кДж/моль [8]); эти величины обусловлены процессами перестройки сетчатой структуры диолов за счет разрыва и образования ВВС и МВС.

Данные факты позволяют с большой вероятностью предположить, что параметры T_c и B выбраны оптимально и могут быть использованы для расчета среднего дипольного момента кластеров $\bar{\mu}_c$ 1,2,6-гексантриола с помощью уравнения (3). Уменьшение с ростом температуры величин $\bar{\mu}_c$, найденных для наибольшего момента инерции I_c молекулы 1,2,6-гексантриола (табл. 1) обусловлено, по-видимому, разрушением структуры кластеров. Высокие значения фактора корреляции g_{exp} 1,2,6-гексантриола, рассчитанные с помощью уравнения (1) в [21], показывают, что сетчатая структура 1,2,6-гексантриола не разрушается полностью вплоть до 423 К. Так как модель расчета средних дипольных моментов сетчатых ассоциатов (кластеров) не разработана, то не представляется возможным определить среднее число молекул 1,2,6-гексантриола в кластере. В то же время, используя найденные значения $\bar{\mu}_c$, можно оценить наименьшее число молекул 1,2,6-гексантриола в кластере без учета взаимной ориентации μ_{vi} , как отношение $\bar{\mu}_c/\mu_v$. Поскольку дипольный момент молекулы μ_v 1,2,6-гексантриола неизвестен, то он, как и при расчетах g_{exp} [10, 21], выбирался равным $\mu_v = 2.67$ D для глицерина [26].

Несмотря на используемые приближения, значения $\bar{\mu}_c/\mu_v$ (табл. 1) для сетчатых ассоциатов 1,2,6-гексантриола больше среднего числа молекул \bar{p} в цепочечных ассоциатах *n*-гексанола [27]. Найденные Форсманом [10] отношения $\bar{\mu}_c/\mu_v = 1.30-1.25$ при 238–258 К для 1,2,4-бутантриола занижены, скорее всего, вследствие неточности используемого им уравнения, отличного от уравнения (3).

Следует отметить еще один факт. Сравнение поведения $\bar{\mu}_c$ и g_{exp} показывает, что при приближении к температуре стеклования T_g средний дипольный момент $\bar{\mu}_c$ более чувствителен к изменению молекулярной структуры кластеров, чем фактор корреляции g_{exp} . Например, при понижении температуры от 261 до 238 К значение $\bar{\mu}_c$ возрастало больше, чем в 3 раза, в то время как величина g_{exp} изменялась только от 2.50 до 2.58 (табл. 1).

Таким образом, данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ 1,2,6-гексантриола в широком интервале частот и температур позволили оценить средний дипольный момент $\bar{\mu}_c$ кластеров и энергетические характеристики процессов перестройки их структуры в ходе теплового движения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
2. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
3. Дуров В.А. // Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 35.
4. Левин В.В. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
5. Петросян В.Г. Диэлектрическая радиоспектроскопия жидких нитрилов и их строение: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1973.
6. Brot P.C. // Ann. Phys. 1957. V. 2. P. 714.
7. McDuffie G.E., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1699.
8. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
9. Forsman H. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1989. V. 22. P. 1528.
10. Forsman H., Andersson P., Backstrom G. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II. 1986. V. 82. P. 857.
11. Dissado L.A., Hill R.M. // Nature. 1979. V. 279. P. 685.
12. Dissado L.A., Hill R.M. // Philos. Mag. Part B. 1980. V. 41. P. 625.
13. Dissado L.A., Hill R.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1982. V. 78. P. 81.
14. Dissado L.A. // Chem. Physics. 1984. V. 91. № 2. P. 183.
15. Reid C.J., Evans M.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1980. V. 76. № 1–3. P. 286.
16. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 637.
17. Справочник по специальным функциям / Под ред. М.А. Абрамовича, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 370.
18. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. С. 197.
19. Tamari J. L., Perez-Jubindo M.A., Fuente M.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 5469.
20. Davidson D.W., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 12. P. 1484.
21. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1979.
22. Forsman H. // Mol. Phys. 1988. V. 63. P. 65.
23. Fransson N., Backstrom G. // Ibid. 1987. V. 61. P. 131.
24. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 536 с.
25. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 382 с.
26. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971.
27. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 537.226:547.42

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ
2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ПРОПАНДИОЛА В ДИОКСАНЕ**

© 2001 г. Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев, С. В. Шорунов

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

Поступила в редакцию 16.05.2000 г.

Изучена статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s растворов 2,2-диметил-1,3-пропандиола (ДМПД) в диоксане при концентрациях $x = 0.0203$ – 0.2917 мол. доли в интервале температур от 293 до 363 К на частоте 1 МГц. Показано, что $x = 0.0203$ – 0.0966 величина ϵ_s адекватно описывается моделями раствора, состоящего или из мономеров диоксана и ДМПД, или из мономеров диоксана и комплексов ДМПД–диоксан (1 : 2); при $x = 0.1877$ и 0.2917 образуются кластеры ДМПД. Установлено, что в рамках модели Диссадо–Хилла при 303 К и $x = 0.333$ средний дипольный момент кластера ($\bar{\mu}_c = 8.07$ D) ДМПД в растворе меньше, чем в пластической фазе ДМПД (21.72 D); в жидком ДМПД разрушение кластеров с ростом температуры от 408 до 423 К приводит к уменьшению $\bar{\mu}_c$ от 10.3 до 9.03 D. Энергии активации $U_{\text{ДНН}}^{\#}$ процесса перестройки структуры кластеров в жидком ДМПД (40.4 кДж/моль) и в переохлажденной пластической фазе (43.0 кДж/моль) обусловлены процессами разрыва и образования двух межмолекулярных водородных связей.

Данная работа – часть исследования сетчатой структуры многоатомных спиртов и их растворов, а также процессов ее перестройки в ходе теплового движения [1–4]. Теория Диссадо–Хилла [5–7] позволяет определять средние дипольные моменты кластеров (фрагментов сетчатых структур) и энергетические характеристики процессов их перестройки на основании данных о диэлектрических радиоспектрах (ДРС). Цель работы – проверить возможность таких расчетов, поскольку ранее при анализе ДРС диолов и триолов мы ограничились установлением корреляции между параметром внутрискластерной корреляции теории Диссадо–Хилла и фактором корреляции, характеризующим молекулярную структуру жидкой фазы.

Экспериментально перестройку сетчатой структуры диолов можно изучать, или изменяя температуру, или разбавляя их неполярными растворителями. Известно [8], что диолы ограниченно растворимы в углеводородах, но их растворимость повышается в слабополярном кислородсодержащем 1,4-диоксане [9, 10]. В случае 2,2-диметил-1,3-пропандиола (ДМПД) она достигает 0.333 мол. доли [9]. Поэтому указанные растворы были выбраны нами для исследования методом ДРС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксан кипятили 12 ч над едким натром, пропускали через колонку с силикагелем для удаления пероксидов, затем кипятили над металлическим натрием и перегоняли при $T_{\text{кип}} = 375$ К. Ста-

тическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s полученного таким образом диоксана отличалась от приведенных в [10] значений на 0.4–0.7%.

2,2-Диметил-1,3-пропандиол компании “Fluka Chemie AG” (чистота $\approx 98\%$ (ГХ), $T_{\text{пл}} = 401$ К) использовали без дополнительной очистки. Взвешиванием на аналитических весах готовили растворы, содержащие $x = 0.02036$, 0.03956 , 0.05506 , 0.07346 , 0.09666 , 0.1877 и 0.2917 мол. доли ДМПД в диоксане. Статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s определяли при помощи измерителя емкости E7-12 на частоте 1 МГц. Герметичность измерительной ячейки из нержавеющей стали исключала возможность изменения концентрации растворов за счет испарения диоксана. Измерительную ячейку термостатировали с точностью ± 0.1 К. Калибровка ячейки [11] с помощью бензола, о-ксилола, хлорбензола, хлористого метилена, амилацетата при учете температурной зависимости емкости ячейки позволила измерять ϵ_s растворов с погрешностью меньше 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В интервале температур от 293 до 363 К наблюдалась такая же нелинейная зависимость ϵ_s растворов с увеличением концентрации x от 0.0203 до 0.2917 в диоксане (табл. 1), как и в растворах 1,5-пентандиола в диоксане [10].

Анализ концентрационной зависимости ϵ_s растворов осложнялся тем обстоятельством, что при температурах эксперимента ДМПД находится в твердом состоянии. Измерения ϵ_s в интервале

Таблица 1. Статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ_s , ϵ_{sth}) и фактор корреляции (g_{ϕ}) растворов, деформационная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{\infty 1}$ и $\epsilon_{\infty 2}$) ДМПД и диоксана и величина $\epsilon_{\infty 1mon}$ ДМПД

x	Величина	293 К	303 К	313 К	323 К	333 К	343 К	353 К	363 К
(4)	$\epsilon_{\infty 2}$	2.220	2.202	2.183	2.164	2.148	2.130	2.113	2.095
0	ϵ_{s2}	2.237	2.216	2.200	2.182	2.164	2.147	2.128	2.111
0.0203	ϵ_s	2.428	2.402	2.374	2.347	2.323	2.297	2.272	2.247
(2)	g_{ϕ}	1.03	1.01	1.02	1.03	1.04	1.04	1.05	1.05
(5)	ϵ_{sth}	2.453	2.421	2.394	2.361	2.340	2.314	2.287	2.262
0.0395	ϵ_s	2.610	2.572	2.537	2.502	2.470	2.437	2.405	2.374
(2)	g_{ϕ}	1.01	0.99	0.98	1.01	1.00	1.00	1.00	1.01
(5)	ϵ_{sth}	2.656	2.614	2.577	2.541	2.505	2.471	2.437	2.405
0.0550	ϵ_s	2.785	2.741	2.697	2.655	2.614	2.574	2.535	2.497
(2)	g_{ϕ}	1.04	1.02	1.02	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
(5)	ϵ_{sth}	2.820	2.770	2.725	2.682	2.639	2.585	2.559	2.521
0.0734	ϵ_s	2.968	2.911	2.858	2.806	2.756	2.709	2.663	2.618
(2)	g_{ϕ}	1.03	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
(5)	ϵ_{sth}	3.016	2.955	2.900	2.848	2.797	2.748	2.702	2.658
0.0966	ϵ_s	3.278	3.203	3.132	3.067	3.003	2.942	2.884	2.834
(2)	g_{ϕ}	1.09	1.08	1.05	1.06	1.06	1.06	1.06	1.07
(5)	ϵ_{sth}	3.262	3.189	3.121	3.059	2.997	2.939	2.884	2.830
0.1877	ϵ_s	4.622	4.457	4.317	4.177	4.045	3.928	3.818	3.729
(2)	g_{ϕ}	1.21	1.17	1.15	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16
(5)	ϵ_{sth}	4.228	4.105	3.989	3.885	3.782	3.687	3.595	3.508
0.2917	ϵ_s	6.494	6.202	5.963	5.731	5.501	5.289	5.095	4.908
(2)	g_{ϕ}	1.34	1.29	1.27	1.28	1.27	1.26	1.26	1.25
(5)	ϵ_{sth}	5.330	5.152	4.980	4.828	4.678	4.540	4.407	4.282
1.00	$\epsilon_{\infty 1}$	2.295	2.278	2.260	2.245	2.228	2.212	2.195	2.178
(3)	$\epsilon_{\infty 1mon}$	12.84	12.28	11.73	11.25	10.78	10.35	9.94	9.55

температур от 293 до 473 К [12] показали, что при 293–313 К величина ϵ_{scr} кристаллической фазы остается постоянной и равной 2.6. Вследствие этого уже при $x = 0.055$ величина $\epsilon_s = 2.785$ –2.697 раствора больше значения кристаллической фазы ДМПД ($\epsilon_{scr} = 2.6$). При нагревании ДМПД выше 313 К происходил переход от кристаллической к пластической фазе, который характеризовался резким возрастанием от ϵ_{scr} к ϵ_{spl} при 316 К (табл. 2). При плавлении ДМПД (400 К) величина ϵ_{spl} не претерпевала резких изменений, как и ϵ_{sl} метанола [13]. Чтобы исключить скачок концентрационной зависимости ϵ_s в растворах ДМПД, необходимо, вероятно, вместо ϵ_{scr} и ϵ_{spl} использовать ϵ_{sl} ДМПД, соответствующее переохлажденному жидкому состоянию.

Проведенные нами расчеты показали, что различие между значениями, измеренными (ϵ_{sl}) и экстраполированными (ϵ_{sth}) ниже $T_{пл}$ с помощью уравнения

$$\epsilon_{sth} = A + B/T \quad (1)$$

для переохлажденных 1,2-пропандиола [14, 15] и глицерина [16, 17], не превышало 6%.

Найденные нами путем совместной обработки значений ϵ_{sl} жидкой (473–408 К) и ϵ_{spl} твердой пластической фазы (393–353 К) ДМПД параметры $A = -18.92183$ и $B = 13450.508$ уравнения (1) были использованы для экстраполяции ϵ_{sl} от 343 до 293 К (табл. 2). Различия между рассчитанными ϵ_{sth} и измеренными значениями ϵ_{spl} пластической фазы не превышали 3% при 343 К и 13% при 316 К. Использование экстраполированных значений ϵ_{sth} ДМПД позволило описать зависимость ϵ_s растворов от мольных (x) и объемных (ϕ) долей уравнением типа

$$\epsilon_s = a + bx + cx^2$$

с погрешностью 3.6 и 3.2% при 293 К и 2.0 и 2.6% при 363 К. При 303 К экстраполяция по этому уравнению к $x = 0.333$ значение $\epsilon_s = 6.97$ раствора совпало с приведенным в [9] (6.96).

Структура растворов ДМПД в диоксане характеризуется эффективным фактором корреляции g_{ϕ} , который рассчитывается по уравнению [18]:

Таблица 2. Величины ϵ_{sl} , ϵ_{slth} , g_{expl} , параметров $\epsilon_{\infty DH}$, τ_{DH} , m , n , $\bar{\mu}_c$ и отношения $\bar{\mu}_c/\mu_v$ для ДМПД в жидкой и пластической [25] (в скобках) фазах и в растворе [9], g_{exp} и \bar{p} изопентанола

T, K	ϵ_{sl} [12]	ϵ_{slth}	g_{expl} (3)	$\epsilon_{\infty DH}$ (8)	$\tau_{DH} \times 10^{11}, c$ (8)	m (8)	n (8)	μ_c (7)	$\bar{\mu}_c/\mu_v$	\bar{p} [32]	g_{exp} [32]
293	2.6	27.0	2.31							14	3.33
303	2.6	25.5	2.22							11	3.16
305	(12.1)			(2.2)	(200)	(1.0)	(0.3)	21.72	8.7	10.5	3.13
313	2.6	24.0	2.19							8.6	3.00
323	20.7	22.7	2.16							7.0	2.82
333	20.2	21.5	2.14							5.6	2.65
353	19.1	19.3	2.09							4.1	2.35
353	(9.6)			(2.2)	(20)	(1.0)	(0.29)	15.02	6.0		
373	17.2	17.2	2.03							3.2	2.08
393	15.5	15.3	1.99							2.5	1.85
403	14.4	14.5	1.91							2.4	1.74
408	14.1		1.90	2.60	2.71	0.998	0.280	10.30	4.12	2.3	1.69
413	13.7		1.89	2.56	2.34	0.975	0.268	9.72	3.89	2.1	1.63
423	12.8		1.87	2.48	1.78	0.947	0.265	9.03	3.61	2.0	1.57
433	12.1		1.79							1.75	1.50
453	10.7		1.70							1.60	1.39
473	9.5		1.60							1.45	1.30
303[9]	6.96		1.38	2.46	6.1	0.966	0.302	8.07	3.23		

$$g_{эф} = \frac{9kT xV_{m1}[(\epsilon_s - \epsilon_{\infty 1})/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 1})] + (1-x)V_{m2}[(\epsilon - \epsilon_{\infty 2})/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 2})]}{4\pi N_A x \mu_{v1}^2 [(\epsilon_{\infty 1} + 2)/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 1})]^2 + (1-x)\mu_{v2}^2 [(\epsilon_{\infty 2} + 2)/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 2})]^2}, \quad (2)$$

где x и $(1-x)$ – мол. доли ДМПД и диоксана в растворе, $\epsilon_{\infty 1}$ и $\epsilon_{\infty 2}$ – их деформационные диэлектрические проницаемости, V_{m1} и V_{m2} – молярные объемы, μ_{v1} и μ_{v2} – вакуумные дипольные моменты компонентов, k – константа Больцмана, N_A – число Авогадро, T – абсолютная температура.

Фактор корреляции g_{exp} чистых компонентов находился по уравнению Онсагера–Кирквуда–Фрëлиха [19–21]:

$$g_{exp} = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_{\infty def})(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty def})}{4\pi N_A \mu_v^2 \epsilon_s (\epsilon_{\infty def} + 2)^2}. \quad (3)$$

Для расчета фактора корреляции $g_{эф}$ растворов по уравнению (2) использовались найденные выше значения ϵ_{slth} (табл. 2). При определении плотности ρ_{lth} переохлажденного жидкого ДМПД учитывались следующие факты. Анализ данных о плотности переохлажденного глицерина [17] и плотностей 2-метил-2,4-пентандиола и 1,7-гептандиола [22] при $T > T_{пл}$ показал, что отклонения от линейной зависимости наблюдаются при температурах на 100 К выше $T_{пл}$. Поэтому плотность ρ_1 жидкого ДМПД в интервале температур от 408

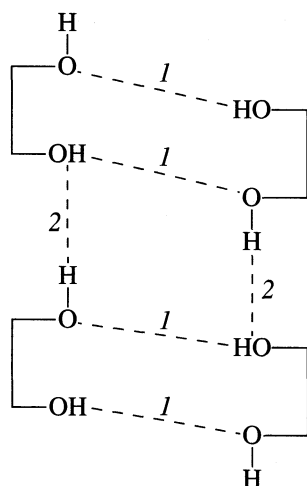
до 473 К [12] можно было описывать уравнением $\rho_{lth} = 1.088 - 9.258 \times 10^{-4}t$. Рассчитанная по этому уравнению величина $\rho_{lth} = 0.99956$ г/см³ при 293 К была ниже измеренной $\rho_{scr} = 1.047$ г/см³ в твердой фазе [23] на 4.5%.

Величины дипольных моментов μ_{v1} (ДМПД) и μ_{v2} (диоксана) в газовой фазе неизвестны. Поэтому при расчете фактора корреляции g_{expl} чистого ДМПД и $g_{эф}$ его растворов в диоксанах использовали значение $\mu_{v1} = 2.5$ D, измеренное в растворах диоксана [24] и практически совпадающее с рассчитанным $\mu_{v1} = 2.56$ D [25]. Для диоксана использовалось значение $\mu_{v2} = 0.1$ D, найденное из анализа его ДРС [26] и близкое к дипольным моментам μ_v n -пропана (0.083 D) и изобутана (0.132 D) в газовой фазе [27].

Для определения $\epsilon_{\infty 1}$ (ДМПД) и $\epsilon_{\infty 2}$ (диоксана) использовали уравнение Клаузиуса–Моссотти [28]:

$$\epsilon_{\infty} = (V_m + 2P_{\infty})/(V_m - P_{\infty}), \quad (4)$$

где деформационную поляризацию P_{∞} молекул рассчитывали по аддитивной схеме [28]: $P_{\infty 1} = 31.4$ см³ (для ДМПД), $P_{\infty 2} = 24.64$ см³ (для диоксана). Рас-



Водородные связи в высокотемпературной твердой фазе 2,2-диметил-1,3-пропандиола [31].

чет ϵ_∞ в интервале температур 293–363 К производили с учетом зависимости V_m от температуры.

Так как измеренные (ϵ_{s2}) и рассчитанные ($\epsilon_{\infty 2}$) по формуле (4) с помощью данных о плотности ρ_2 [10] значения практически совпадают (табл. 1), то невозможно рассчитать фактор корреляции диоксана $g_{\text{exp}2}$ по уравнению (3). Поэтому будем предполагать, что величина $g_{\text{exp}2} = 1$, т.е. молекулы диоксана не образуют ассоциатов.

Молекулы ДМПД могут образовывать внутри- (ВМС) и межмолекулярные водородные связи (МВС), которые были обнаружены при изучении ИК- и рамановских спектров твердой и жидкой фаз чистого ДМПД [29, 30]. Две CH_3 -группы во втором положении в молекуле ДМПД, по-видимому, не препятствуют образованию МВС, но уменьшают вероятность образования ВВС [24]. Сетчатая структура ДМПД изменяется при переходе от кристаллической к пластической и жидкой фазе [29, 30].

Низкие величины ϵ_{scr} кристаллической фазы ДМПД (табл. 2) обусловлены, по-видимому, преобладанием кольцевых фрагментов в сетчатых структурах (рисунок) [31]. Увеличение ϵ_{scr} в пластической фазе ДМПД происходит, вероятно, за счет возрастания вклада цепочечных фрагментов при разрыве связей типа 1 (рисунок). Значения $g_{\text{exp}1} = 1.91\text{--}1.84$ при $T > T_{\text{пл}}$ [12] свидетельствуют о сохранении такого типа структуры в жидком ДМПД. ИК- и рамановские спектры ДМПД подтверждают разрушение сетчатой структуры в пластической и жидкой фазах, так как кроме полос поглощения, обусловленных ассоциацией ДМПД, появляется полоса поглощения свободных ОН-групп [30]. Высокие значения фактора корреляции $g_{\text{exp}1}$ в переохлажденном модельном ДМПД (табл. 2) и его более слабая температурная зависимость по

сравнению с наблюдаемой для изопентанола, в котором преобладает цепочечная ассоциация [32], свидетельствуют об образовании сетчатых ассоциатов ДМПД – кластеров, где преобладают цепочечные фрагменты, как в глицерине [21, 33].

Фактор корреляции $g_{\text{эф}}$ растворов в диоксане (табл. 1) при x от 0.0203 до 0.0966 в пределах погрешности расчетов близок к 1. Поэтому можно предположить, что при данных концентрациях структура ДМПД разрушена, вероятно, до мономеров, как и в растворах 1,5-пентандиола [10]. Тогда, используя модель раствора, состоящего из мономеров диоксана и мономеров ДМПД, статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_{sth} раствора можно рассчитать по уравнению [34]:

$$\epsilon_{\text{sth}} = \epsilon_{s1\text{mon}}x + \epsilon_{s2}(1-x), \quad (5)$$

в которое необходимо подставлять не ϵ_{s1} для переохлажденного ДМПД (табл. 2), а найденное из уравнения (3) значение $\epsilon_{s1\text{mon}}$ в предположении о том, что $g_{\text{exp}1} = 1$ (табл. 1). Данная модель описывает ϵ_s растворов с точностью 1–1.8% (табл. 1). При $x = 0.1877$ и 0.2917 она приводит к заниженным значениям ϵ_{sth} раствора. Поэтому при указанных концентрациях величины $g_{\text{эф}} > 1$ (табл. 1) можно объяснить образованием или комплексов ДМПД–диоксан, или ассоциатов ДМПД.

По аналогии с растворами воды в диоксане [35] молекула ДМПД, содержащая две ОН-группы, может образовывать комплексы с одной или двумя молекулами диоксана, в которых связи $\text{S}\cdots\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ будут ориентированы под теми же углами и иметь ту же энергию образования, что и в чистом ДМПД. Из-за отсутствия теоретической модели расчета фактора корреляции g_{th} в случае сетчатой ассоциации для описания ϵ_s растворов мы использовали упрощенную модель раствора, состоящего из мономеров диоксана и комплексов ДМПД–диоксан (1 : 1 или 1 : 2), для которой [34]

$$\epsilon_{\text{sthcom}} = \epsilon_{\text{scom}}\Phi_{\text{com}} + \epsilon_{s2}\Phi_2, \quad (6)$$

где ϵ_{scom} , ϵ_{s2} и Φ_{com} , Φ_2 – статические диэлектрические проницаемости и объемные доли комплекса и диоксана. Объемные доли рассчитывались в предположении линейной зависимости плотности растворов от x , которая наблюдалась в растворах 1,5-пентандиола в диоксане [10].

Ввиду существования более четырех конформаций молекул ДМПД [24] и шести конформаций молекул диоксана [36] теоретический расчет дипольного момента комплекса μ_{com} по структурным параметрам молекул затруднен. Поэтому сначала по уравнению (6) рассчитывалась величина ϵ_{scom} , а затем по уравнению (3) находился дипольный момент μ_{com} при $g_{\text{com}} = 1$. Постоянство дипольного момента комплекса 1 : 2 ($\mu_{\text{com}} = 2.30\text{--}2.37$ D) при x , равном от 0.0203 до 0.0734, в пределах погрешности расчета означает, на наш взгляд, адекватность

описания экспериментальной величины ϵ_s раствора данной моделью. Образование комплекса 1 : 1 маловероятно вследствие заниженных значений μ_{com} (1.91–1.95 D). Возрастание при x от 0.0966 до 0.2917 величины μ_{com} (1 : 2) от 2.45 до 2.83 D вряд ли можно объяснить изменением молекулярной структуры комплекса. Поэтому при данных концентрациях была рассмотрена возможность образования ассоциатов ДМПД в растворах.

Средние дипольные моменты сетчатых ассоциатов $\bar{\mu}_c$ (кластеров) ДМПД в растворе (табл. 2) были рассчитаны на основании данных о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ при концентрации $x = 0.333$ и 303 К [9] с помощью теории Диссадо–Хилла [5]:

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}} = \left(\frac{\omega_p}{\zeta}\right)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{N_A \bar{\mu}_c^2 (1 - M_c^2)}{V_m kT} \times \left\{1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_c^2)\right\}^{-1} \frac{\Gamma(1-n)}{m} \quad (7)$$

где $\Gamma(1-n)$ – гауссовская функция (табл. 2). Характеристическая температура для раствора $T_c = 293$ К равна критической температуре расслаивания данного раствора. Высокочастотный предел области дисперсии $\epsilon_{\infty\text{DH}}$, частота релаксации ω_p , параметры внутри- (n) и межкластерной (m) корреляции определялись при описании дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ раствора уравнением Диссадо–Хилла [37]:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty\text{DH}}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}} = \left(1 + i\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n-1} \times \frac{{}_2F_1[1-n; 1-m; 2-n; (1+i\omega/\omega_p)^{-1}]}{{}_2F_1(1-n; 1-m; 2-n; 1)} \quad (8)$$

где ${}_2F_1[\dots]$ – гауссовские гипергеометрические функции [38] (табл. 2).

Средняя частота либраций ζ осей молекул ДМПД внутри кластера рассчитывалась по формуле [7]

$$\zeta = (kT/I_c)^{1/2}, \quad (9)$$

где I_c – один из главных моментов инерции, $I_a = 112.51$ а. е. м. \AA^2 , $I_b = 301.18$ а. е. м. \AA^2 , $I_c = 301.33$ а. е. м. \AA^2 , найденных нами для структурных параметров *транс*-конформации молекулы ДМПД.

Продольная компонента M_c единичного вектора среднего дипольного момента кластера определялась с помощью уравнения ДН [5–7]:

$$M_c = \text{th}((B + kT_c M_c)/kT). \quad (10)$$

Предполагалось, что энергетический барьер B , который преодолевается при либрации осей молекул ДМПД внутри кластера, не зависит от кон-

центрации ДМПД и от температуры. Величина $B = 0.567 \times 10^{-21}$ Дж (341.3 Дж/моль) принималась одной и той же для раствора и жидкого ДМПД. Она находилась из температурной зависимости частоты релаксации ω_p в интервале температур от 408 до 423 К с помощью уравнений Диссадо–Хилла [5]:

$$\omega_{p\text{DHth}} = \nu_{0\text{DH}} \exp(-U_{\text{DHth}}^\# / kT) \times \text{ch}\left(\frac{B + kT_c M_c}{kT}\right) \left\{1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_c^2)\right\} \quad (11)$$

для характеристической температуры $T_c = 316$ К (равной температуре фазового перехода между кристаллической и пластической фазами и [25]).

С помощью уравнения (7) были рассчитаны средние дипольные моменты кластеров $\bar{\mu}_c$ (табл. 2) не только в растворе и в жидком ДМПД, но и в переохлажденной пластической фазе при $T_c = 60$ К, равной температуре фазового перехода между двумя кристаллическими фазами [25]. Уменьшение $\bar{\mu}_c = 21.72$ D (в переохлажденной пластической фазе ДМПД при 305 К) до величины $\bar{\mu}_c = 8.07$ D (в растворе при 303 К и $x = 0.333$ [4] (табл. 2)) можно объяснить разрушением кластеров ДМПД при растворении в диоксане. При дальнейшем разбавлении диоксаном до $x = 0.1877$ этот процесс обуславливает понижение фактора корреляции растворов $g_{\text{эф}}$ от 1.38 до 1.1 (табл. 1, 2).

В первом приближении без учета взаимной ориентации дипольных моментов μ_{v1} число молекул ДМПД в кластере можно оценить по отношению $\bar{\mu}_c / \mu_{v1}$. В жидком ДМПД величина $\bar{\mu}_c / \mu_{v1}$ изменяется от 4.1 до 3.6 (табл. 2) и больше среднего числа молекул (2.5–2.3) в цепочечных ассоциатах изопентанола [32]. Для 303 К отношение $\bar{\mu}_c / \mu_{v1}$ при разбавлении диоксаном уменьшается от 8.7 до 3.23 (табл. 2).

Поскольку для раствора частота релаксации ω_p известна лишь при одной температуре, то с помощью уравнения (11) были найдены энергии активации $U_{\text{DHth}}^\#$ процесса перестройки структуры кластеров только в жидком ДМПД (40.4 кДж/моль) и в переохлажденной пластической фазе (43.0 кДж/моль [25]). Как и в растворах глицерина, в бутанолах [33] такая высокая величина $U_{\text{DHth}}^\#$ для чистого ДМПД обусловлена процессами разрыва и образования двух МВС. В рамках теории Диссадо–Хилла отличие параметра m от 1 дает основание предположить, что благодаря этим процессам в растворах и в жидком ДМПД может происходить синхронный обмен молекулами между соседними кластерами, в результате которого меняется фор-

ма и размер кластеров [25]. В растворе с $x = 0.333$ сохраняется та же локальная структура кластеров, что и в пластической фазе при 305 К, поскольку равны параметры $n = 0.3$ (табл. 2). Уменьшение n от 0.30 [25] до 0.265 (табл. 2) при переходе из пластической в жидкую фазу и с ростом температуры связано, вероятно, с тем, что за счет разрыва МВС локальная структура кластеров ДМПД становится менее упорядоченной, и уменьшается корреляция между переориентациями молекул внутри кластеров [5–7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
2. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Там же. 1997. Т. 71. С. 1971, 1979.
3. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Там же. 1998. Т. 72. С. 132, 637.
4. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И. и др. // Вестн. МГУ. Химия. 1998. Т. 39. С. 33.
5. Dissado L.A., Hill R.M. // Phil. Magaz. B. 1980. V. 41. № 6. P. 643.
6. Dissado L.A., Hill R.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1982. V. 78. P. 81.
7. Dissado L.A. // Chem. Physics. 1984. V. 91. № 2. P. 183.
8. Справочник по растворимости "Бинарные системы". М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 39.
9. Rajyam B.S., Rama-Sastry C.V.R., Murty C.R.K. // Z. Naturforsch. 1977. B. 32A. № 11. S. 1309.
10. Ketelaar J.A.A., Van Meurs N. // Recuil. 1957. V. 76. P. 437.
11. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов. 1972. 411 с.
12. Grineva O.V., Zhuravlev V.I. // Mol. Phys. In press.
13. Denney D.J., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1767.
14. Журавлев В.И. Диэлектрическая радиоспектроскопия некоторых одноатомных и двухатомных спиртов и их растворов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1989. 219 с.
15. Davidson D.W., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1484.
16. McDuffie G.E., Litovitz T.A. // Ibid. 1962. V. 37. № 8. P. 1699.
17. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
18. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
19. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486.
20. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 10. P. 175.
21. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
22. Grineva O.V., Zhuravlev V.I., Lifanova N.V. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 155.
23. Zannetti R. // Acta Crystallogr. 1961. V> 14. P. 203.
24. Urbanski T. // Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 1977. V. 25. P. 185.
25. Tamarit J., Perez-Jubindo M.A., Fuente N. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 5469.
26. Crossley J., Holt A., Walker S. // Tetrahedron. 1965. V. 21. P. 3141.
27. Справочник по дипольным моментам. / Под ред. О.А. Осипова, В.И. Минкина, А.Д. Гарновского. М.: Высш. школа, 1971. 414 с.
28. Левин В.В. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ. 1972. Вып. 1. С. 176.
29. Granzow B., Klaeboe P., Sablinskas V. // J. Mol. Struct. 1995. № 349. P. 153.
30. Granzow B. // Ibid. 1996. № 381. P. 127.
31. Nakano E., Hirotsu K., Shimada A. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. P. 3367.
32. Усачева Т.М., Шахпаронов М.И. Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 259.
33. Дуров В.А., Рабичев Э.О., Шахпаронов М.И. // Там же. С. 180.
34. Rizk H.A. // Z. Phys. Chem. 1969. B. 66. S. 257.
35. Шахпаронов М.И. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 977.
36. Le Fevre R.J.W., Sundaran A., Piereus R.K. // J. Chem. Soc. 1963. P. 479.
37. Forsman H. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1989. V. 22. P. 1528.
38. Справочник по специальным функциям / Под ред. М.А. Абрамовича, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 370.
39. Frank P., Krzemicki K. // Chem. Ztg. 1973. Jg. 97. № 4. S. 206.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

© 2001 г. В. М. Валяшко, М. А. Урусова

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

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Обобщен экспериментальный материал по критическим явлениям в водно-солевых системах, в которых вода выступает в качестве более летучего компонента, а твердые фазы солей устойчивы до сверхкритических температур. Приведена систематика основных типов полных фазовых диаграмм, описывающих все фазовые состояния вещества в широком интервале температур и давлений. Наряду с анализом экспериментальных данных по двойным и тройным системам, рассмотрены некоторые теоретические модели, используемые для описания высокотемпературных водных растворов электролитов.

В работе [1] представлены сведения о критических явлениях в системах вода–неэлектролиты, где вода может быть как более, так и менее летучим компонентом, а твердые фазы не участвуют в критических равновесиях. Переходя к рассмотрению водно-солевых систем, в которых температура плавления солей зачастую выше критической температуры чистой воды, нельзя игнорировать присутствие твердой фазы в критических и надкритических условиях, как это делается в систематике Скотта и Кониненбурга [2, 3]. Для обобщения данных по критическим явлениям в таких системах необходимо перейти от рассмотрения фазовых диаграмм газовой-жидких (флюидных) равновесий к полным фазовым диаграммам, которые описывают все равновесия с участием газовых (паровых), жидких и твердых фаз во всем интервале температур и давлений, где сохраняется гетерогенность некристаллических фаз.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ
ПОЛНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

Совершенно очевидно, что сами флюидные фазовые диаграммы и их систематика, построенные на основе анализа уравнений состояния флюидных смесей, включают и общее ограничение исходных моделей – отсутствие твердой фазы. Соответственно на схемах фазовых диаграмм появляются незавершенные моновариантные кривые (рис. 1 в работе [1]), хотя подразумевается, что в реальных системах эти моновариантные равновесия завершаются инвариантными фазовыми ассоциациями, включающими твердые фазы. Таким образом, систематика основных типов флюидных фазовых диаграмм включает версии диаграмм, которые фактически являются результатом взаимодействия газовой-жидких равновесий с твердой фазой и перехода части флюидных равновесий в ме-

тастабильное состояние. Так, диаграмма типа II получается из диаграммы типа VI в результате выделения твердой фазы из расщепившихся растворов при понижении температуры и возникновения инвариантных равновесий J_1-J_2-P-TB и $J_1 = J_2-TB$, которыми заканчиваются моновариантные кривые J_1-J_2-P и $J_1 = J_2$, исходящие из верхней критической точки расщепления $N(J_1 = J_2-P)$ (рис. 1 в [1]). Сходные фазовые превращения происходят с фазовой диаграммой типа V при пересечении области расщепления с поверхностью кристаллизации – кривая трехфазного расщепления J_1-J_2-P заканчивается при низких температурах инвариантным равновесием (J_1-J_2-P-TB), а критическая кривая, исходящая из критической точки менее летучего компонента, завершается конечной критической точкой ($J_1 = J_2-TB$)¹. В результате тип диаграммы меняется с V на III (рис. 1 в [1]).

Таким образом, на наш взгляд, следует рассматривать не шесть (семь), а четыре основных типа различного фазового поведения газовой-жидких смесей (рис. 1 в [1]):

– двойные системы, в которых отсутствует расщепление жидкости, а критические точки чистых компонентов соединяются критической кривой $J = P$ (тип I);

– двойные системы, в которых существуют замкнутые области расщепления, изобарические сечения которых в координатах $T-x$ имеют вид замкнутых кривых или кривых с температурным максимумом в критической точке (типы VI

¹ Согласно предположению [4], критическая кривая, исходящая из критической точки менее летучего компонента, может уходить в область недоступных эксперименту высоких давлений и температур, где флюидные фазы превращаются в плазму.

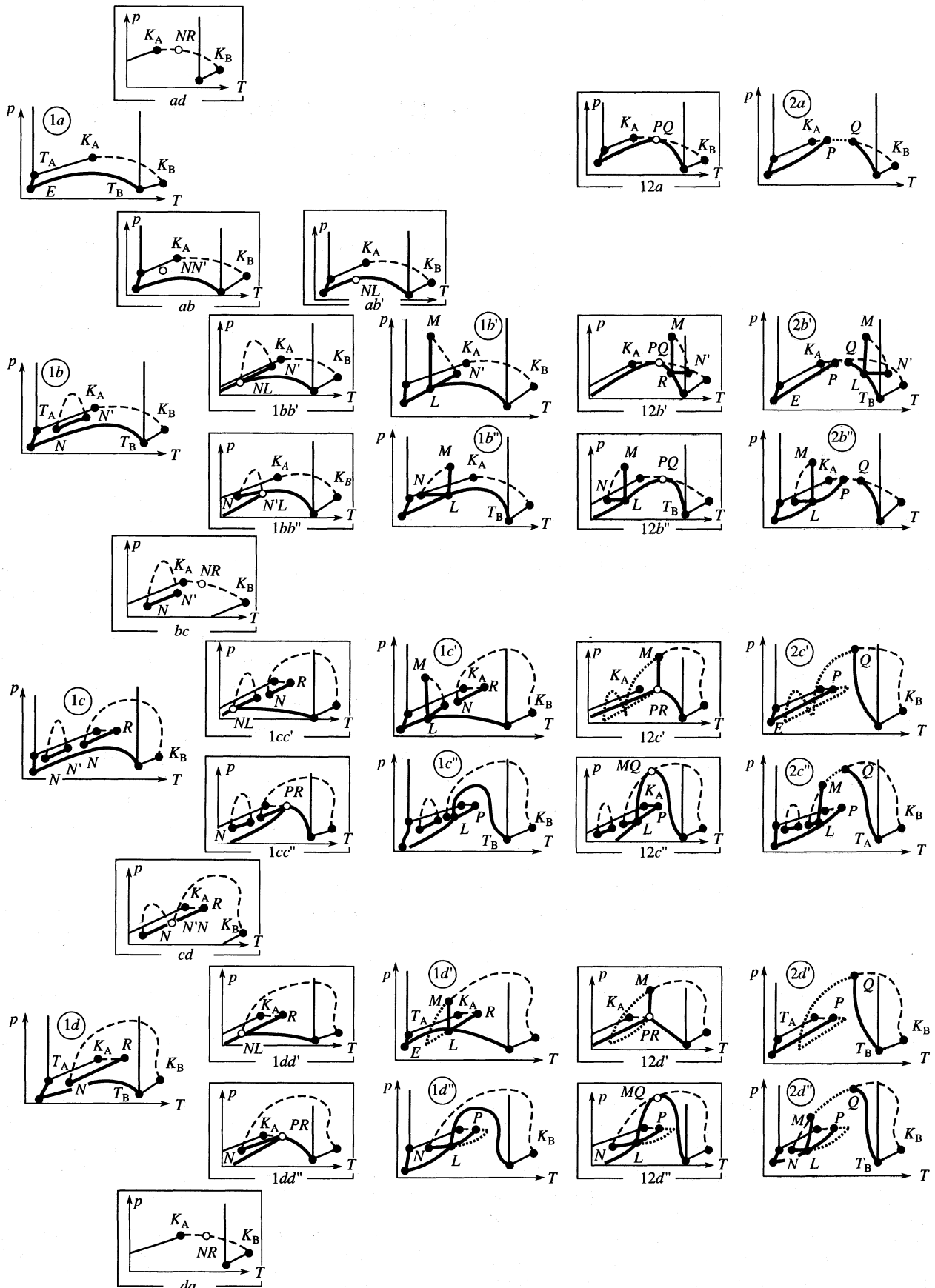


Рис. 1.

(основной) и II (результат взаимодействия области несмесимости с твердой фазой));

– двойные системы, в которых трехфазная область расслаивания $Ж_1$ – $Ж_2$ –II завершается конечной критической точкой R ($Ж_1 = \text{II}$ – $Ж_2$), а двухфазное расслаивание $Ж_1$ – $Ж_2$ непрерывно переходит в равновесие $Ж$ –II при увеличении температуры (типы V (основной) и III (результат взаимодействия области несмесимости данного типа с твердой фазой));

– двойные системы с двумя (тремя) трехфазными областями расслаивания различных типов, разделенными областями смесимости при промежуточных температурах (типы IV, VII (результаты взаимодействия наиболее низкотемпературной области расслаивания с твердой фазой)).

Такой подход позволяет обратиться к рассмотрению систематики полных фазовых диаграмм (рис. 1), которая построена методом непрерывной топологической трансформации полных фазовых диаграмм [5, 6] в пределах определенных ограничений. С целью упрощения схем полных фазовых диаграмм и приближения их строения к особенностям фазового поведения реальных водно-солевых систем приняты следующие ограничения:

– температура плавления менее летучего (солевого) компонента выше критической температуры более летучего компонента (воды);

– полиморфизм, образование твердых растворов и промежуточных соединений, а также явления азеотропии в системах отсутствуют;

– все области расслаивания ограничены со стороны высоких давлений критической кривой $Ж_1 = Ж_2$;

– все геометрические элементы фазовых диаграмм, их взаимодействие и форма (но не набор этих элементов!) имеют экспериментальное подтверждение.

Систематика (рис. 1) состоит из четырех рядов (a, b, c, d), соответствующих приведенным выше четырем основным типам фазового поведения газозо-жидких смесей, и трех столбцов ($I, I'/I''$ и $2'/2''$), отвечающих различному характеру взаимодействия критических равновесий с твердыми фазами. Левая колонка (I) объединяет фазовые

диаграммы, где это взаимодействие отсутствует. В средней колонке (I'/I'') находятся диаграммы, где присутствуют инвариантные точки, в которых критические явления происходят в равновесии с твердыми фазами, но отсутствуют надкритические флюидные равновесия. Правая колонка ($2'/2''$) состоит из диаграмм, в которых присутствуют как критические явления в растворах, насыщенных твердой фазой, так и надкритические флюидные равновесия. Надкритическими флюидными равновесиями в двойных системах называются равновесия, существующие в ограниченном интервале температур (вблизи критической температуры летучего компонента), в которых присутствует лишь одна флюидная фаза, и никакие изменения давления не приводят к ее гетерогенизации.

Диаграммы в рамках (рис. 1) являются граничными вариантами фазовых диаграмм, которые содержат особые точки, отвечающие инвариантным равновесиям трехкомпонентных систем, и демонстрируют непрерывность топологической трансформации одного типа полной фазовой диаграммы в другой.

Очевидно, что все типы флюидных фазовых диаграмм систематики Скотта и Кониненбурга [2, 3] присутствуют на рис. 1 как часть схемы полной фазовой диаграммы: тип \longleftrightarrow тип $1a$, тип II \longleftrightarrow тип $1b'$, тип III \longleftrightarrow тип $1d'$, тип IV \longleftrightarrow тип $1c'$, тип V \longleftrightarrow тип $1d$, тип VI \longleftrightarrow тип $1b$. Целый ряд схем полных фазовых диаграмм, приведенных в систематике, не имеет экспериментального подтверждения (типы $1b''$, $2b'$, $2b''$, $1c$, $1c''$, $2c'$, $2c''$). Среди водно-солевых систем, экспериментально изученных при высоких параметрах состояния, встречены следующие типы полных фазовых диаграмм: $1a$ (например, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$), $1b'$ (например, $\text{HgI}_2\text{-H}_2\text{O}$), $1d$ (например, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$), $1d'$ (например, $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$), $1d''$ (например, $\text{UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$), $2d'$ (например, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$), $2d''$ (например, $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$).

Рассмотрим особенности поведения различных критических кривых в двухкомпонентных водно-солевых системах.

Рис. 1. Систематика основных типов полных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем [6]. Диаграммы в рамках – граничные варианты, соответствующие моменту трансформации диаграммы одного типа в другой. Тонкие сплошные линии – моновариантные кривые $Ж$ –II и $Ж$ –ТВ однокомпонентных систем, жирные сплошные линии – моновариантные кривые двойных систем, пунктирные линии – моновариантные критические кривые, точечные линии – метастабильные продолжения моновариантных кривых двойных систем.

Критические и тройные точки компонентов А и В – K_A, K_B и T_A, T_B . Инвариантные точки двойных систем – E ($Ж$ –II–ТВ_A–ТВ_B), P ($Ж = \text{II}$ –ТВ_B), Q ($Ж = \text{II}$ –ТВ_B или $Ж_1 = Ж_2$ –ТВ_B), L ($Ж_1$ – $Ж_2$ –II–ТВ_B), R ($Ж_1 = \text{II}$ – $Ж_2$), N, N' ($Ж_1 = Ж_2$ –II), M ($Ж_1 = Ж_2$ –ТВ_B). Особые точки граничных вариантов (инвариантные точки тройных систем) – NR ($Ж_1 = Ж_2 = \text{II}$), NN' ($Ж_1 = Ж_2$ –II), PQ ($Ж = \text{II}$ –ТВ_B), PR ($Ж_1 = \text{II}$ – $Ж_2$ –ТВ_B), MQ ($Ж_1 = Ж_2$ –ТВ_B), $NL, N'L$ ($Ж_1 = Ж_2$ –II–ТВ_B).

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОДНО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ

На рис. 2, 3 в координатах T - x и p - T представлены экспериментально изученные участки критических кривых $Ж = П$, соединяющих критическую точку воды с критическими точками соответствующих электролитов, в системах с NaCl [7–16], KCl [7, 12, 15–17], LiCl [7], CsCl [18], KBr [7], KI [7], CsNO₃ [7], NH₄Cl [7], (NH₄)₂SO₄ [7], (NH₄)₂CO₃ [7], NH₄HCO₃ [7], CaCl₂ [15, 19], MgCl₂ [15], H₂SO₄ [7], H₃PO₄ [7], H₃BO₄ [7], HgI₂ [20], NaOH [10, 16]. Критические параметры для подавляющего большинства неорганических солевых компонентов не исследовались (экспериментальные данные известны лишь для критических точек NH₄Cl (872°C, 1635 бар), BiCl₃ (903°C, 119 бар) [21] и HgI₂ (800°C, 84 бар) [22], параметры критических точек NaCl (3127 ± 200°C, 350 ± 130 атм) и KCl (2927 ± 200°C, 220 ± 100 атм) получены расчетным методом [23]) и практически весь объем экспериментальных сведений о критических явлениях $Ж = П$ в водно-солевых системах ограни-

чен температурами (450–500°C), ненамного превышающими критическую температуру воды. Лишь в системе NaCl–H₂O критические явления прослежены до 800°C. Как можно видеть из рис. 3, критические кривые $Ж = П$ большинства систем лежат вблизи критической изохоры чистой воды, все больше расходясь по давлению при увеличении температуры и концентрации электролита. Все системы, указанные на рис. 2, не имеют расслаивания жидких фаз и принадлежат к типу $1a$, кроме системы HgI₂–H₂O, относящейся к типу $1b'$ с замкнутой областью несмесимости жидких фаз, для которой известны лишь параметры ее существования при давлениях пара [20].

Поведение критических кривых расслаивания $Ж_1 = Ж_2$ в системах типа $1d$ можно проследить на примере систем Na₂B₄O₇–H₂O [24], Na₂HPO₄–H₂O [25], UO₂SO₄–H₂O [26, 27], Na₂WO₄–H₂O, Na₂MoO₄–H₂O [28] (рис. 3). Эти критические кривые ($Ж_1 = Ж_2$), начинаясь в конечных критических точках N ($Ж_1 = Ж_2$ -П) при давлении пара, устремляются в область высоких давлений (рис. 3, кривые 6–10) и во всем интервале исследованных параметров находятся в области достаточно концентрированных растворов (рис. 4, кривые 9–13).

Системы типа 2, в которых всегда имеет место пересечение критической кривой $Ж = П$ с трехфазной кривой растворимости ($Ж$ -П-ТВ), так же как и системы типа 1, могут быть осложнены явлениями расслаивания (рис. 1). Однако определить наличие расслаивания в системах типа 2 существенно сложнее, чем в системах типа 1, так как в системах типа $2d'$ вся (а в системах типа $2d''$ – частично) трехфазная область расслаивания $Ж_1$ - $Ж_2$ -П находится в метастабильном состоянии, а стабильные равновесия очень похожи на равновесия в системе типа $2a$ (без расслаивания). Однако, если сравнить высокотемпературные участки критических кривых (около второй критической точки Q) в водно-солевых системах типа 2 с критическими кривыми $Ж = Г$ и $Ж_1 = Ж_2$ в системах типа 1 (рис. 3, 4), то станет очевидно, что все экспериментально исследованные водно-солевые системы типа 2 осложнены явлениями несмесимости жидких фаз и относится либо к типу $2d'$ (системы Li₂SO₄–H₂O [29], Na₂SO₄–H₂O [30], K₂SO₄–H₂O [31], KLiSO₄–H₂O [32], Na₂CO₃–H₂O [33], Na₂SiO₃–H₂O, Na₂Si₂O₅–H₂O [34, 35], SiO₂–H₂O [36, 37], Na₃PO₄–H₂O [25], а также водные системы с альбитом, ортоклазом, жадеитом, диопсидом и другими алюмосиликатами [5]) либо к типу $2d''$ (BaCl₂–H₂O [38, 39]).

Как видно из рис. 3, в системах типа $2d$ гетерогенные флюидные равновесия при высоких температурах сохраняются при давлениях, существенно более высоких, чем для критической изохоры воды и всех критических кривых $Ж = П$. Стабильные участки критических кривых $Ж_1 = Ж_2$, заканчивающиеся второй критической точкой Q ($Ж_1 = Ж_2$ -ТВ),

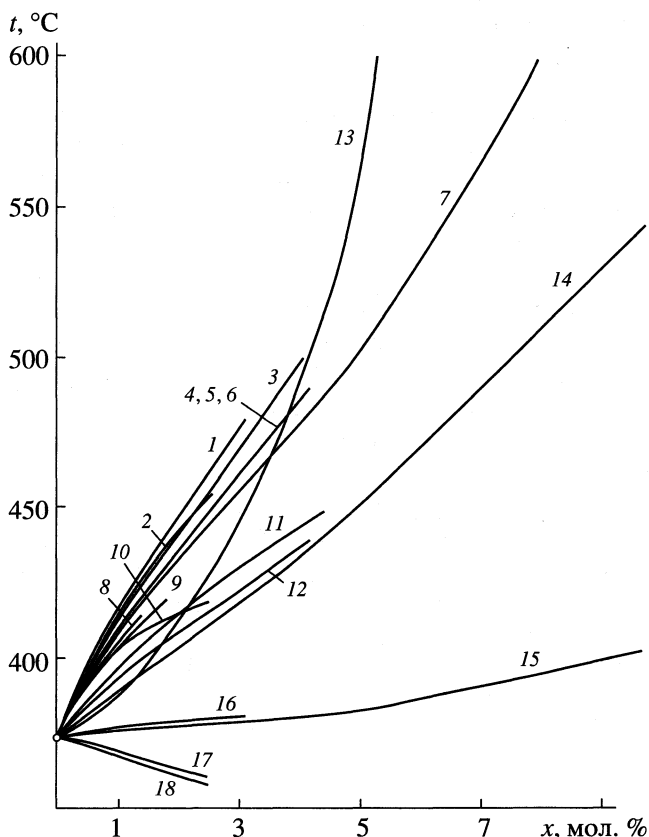


Рис. 2. Проекция T - x критических кривых $Ж = П$, исходящих из критической точки воды, в водных системах $1a$ типа с KBr (1), KI (2), CsCl (3), KCl (4), LiCl (5), KHSO₄ (6), NaCl (7), CsNO₃ (8), NH₄Cl (9), (NH₄)₂SO₄ (10), H₂SO₄ (11), H₃PO₄ (12), CaCl₂ (13), NaOH (14), HgI₂ (система типа $1b'$) (15), H₃BO₃ (16), (NH₄)₂CO₃ (17), NH₄HCO₃ (18) [7–20].

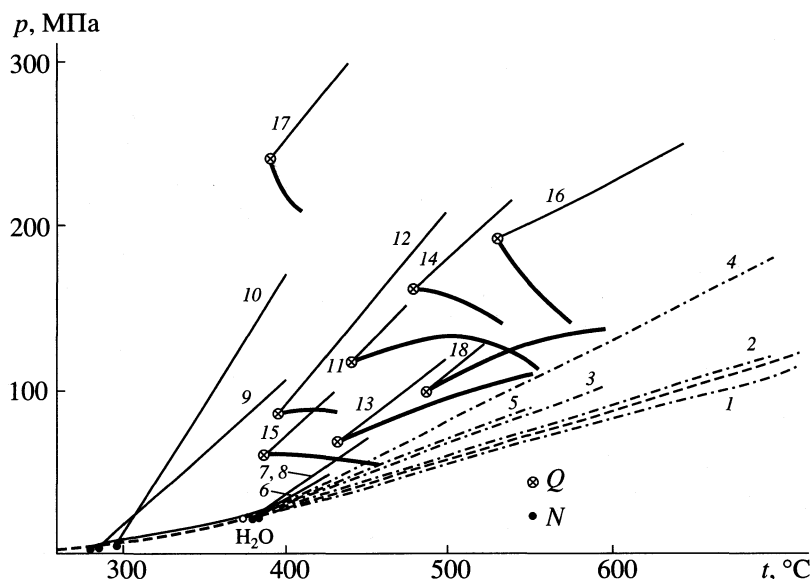


Рис. 3. Проекция p - T критических кривых $J = \Pi$ (штрихпунктирные линии), исходящих из критической точки воды, в водно-солевых системах типа $1a$ с NaCl (1), KCl и CsCl (2), MgCl_2 (3), CaCl_2 (4), NaOH (5) [7–19], критических кривых $J_1 = J_2$ (тонкие линии), исходящих из нижних критических точек распада N ($J_1 = J_2 - \Pi$) (черные точки), в водно-солевых системах типа $1d$ с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (6), Na_2WO_4 (7), Na_2MoO_4 (8), Na_2HPO_4 (9), UO_2SO_4 (10) [24–28], критических кривых $J_1 = J_2$, исходящих из второй критической точки Q ($J_1 = J_2 - \text{TB}$) (тонкие линии), и трехфазных кривых ($J_1 - J_2 - \text{TB}$) (жирные линии) в водно-солевых системах типа $2d'$ с Na_2SO_4 (11), Li_2SO_4 (12), K_2SO_4 (13), Na_2CO_3 (14), KLiSO_4 (15), Na_2SiO_3 (16), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (17), BaCl_2 – система типа $2d''$ (18) [29–35, 38, 39], а также проекции моновариантной кривой $J - \Pi$ (жирная пунктирная линия) и критической изохоры (тонкая пунктирная линия) чистой воды (H_2O).

лежат в области концентрированных растворов и не направлены в сторону критической точки воды, как должно быть в случае систем типа $2a$ (о чем можно судить по критической кривой системы типа $1a$ $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$) (рис. 4). Характерной особенностью высокотемпературного участка трехфазной кривой ($J - \Pi - \text{TB}$, $J_1 - J_2 - \text{TB}$), начинающегося в тройной точке соли и заканчивающегося в конечной критической точке Q ($J_1 = J_2 - \text{TB}$), является перегиб (а иногда даже температурный минимум) на p - T -проекции, приводящей к почти вертикальному подъему в область высоких давлений при приближении к точке Q [5].

Сведения о параметрах первой критической точки P ($J = \Gamma - \text{TB}$) в водно-солевых системах типа $2d'$ и $2d''$ очень ограничены. Обычно отмечается, что параметры точки P близки к параметрам критической точки чистой воды. Численные данные приведены лишь для систем $\text{BaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($383.5 \pm 0.4^\circ\text{C}$; 3 – 3.5 мас. % BaCl_2) [38, 39], $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ($375.75 \pm 0.2^\circ\text{C}$), $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($375.05 \pm 0.2^\circ\text{C}$) [40].

Серьезность проблемы отнесения конкретной двойной системы к типу $2a$ или $2d'$ обнаруживается при рассмотрении фазовых диаграмм тройных систем. Метастабильные области трехфазного распада могут переходить в стабильные равновесия трехкомпонентной смеси, кардинально меняя характер фазового поведения тройной системы по сравнению с пограничными двойными системами, тогда как ожидать появления распада, если пограничными системами явля-

ются системы типа $2a$, не следует. Фактически единственными экспериментальными данными о параметрах критической поверхности тройной водно-солевой системы являются результаты на-

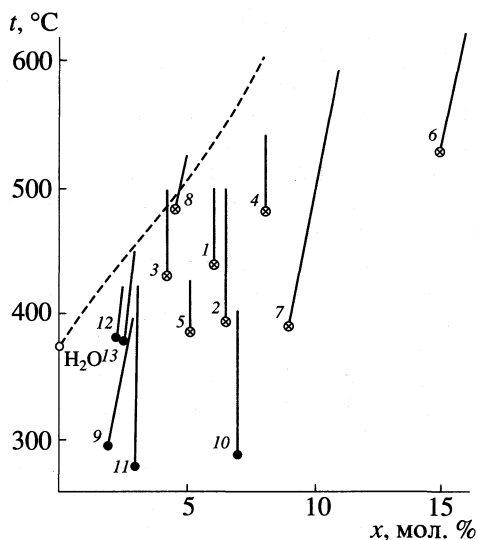


Рис. 4. Проекция T - x критических кривых $J_1 = J_2$ (сплошные линии) в водно-солевых системах типа $2d'$ (с Na_2SO_4 (1), Li_2SO_4 (2), K_2SO_4 (3), Na_2CO_3 (4), KLiSO_4 (5), Na_2SiO_3 (6), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (7), BaCl_2 (система типа $2d''$) (8)) и типа $1d$ (с UO_2SO_4 (9), Na_2HPO_4 (10), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (11), Na_2MoO_4 (12), Na_2WO_4 (13)), а также критической кривой $J = \Pi$ (пунктирная линия) в системе типа $1a$ $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ [14, 24–35, 38, 39].

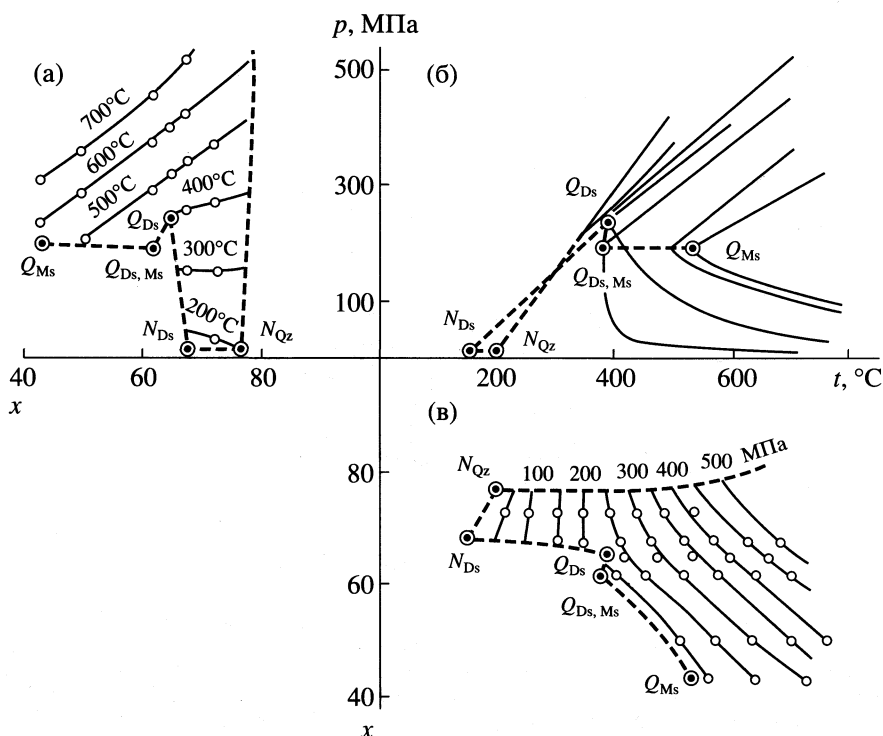


Рис. 5. Проекция p - x (а), p - T (б) и T - x (в) критической поверхности $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ в системе SiO_2 - Na_2SiO_3 - H_2O , в которой разрезы SiO_2 - H_2O , Na_2SiO_3 - H_2O и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - H_2O являются двойными системами типа $2d'$ [34, 35]; x – содержание SiO_2 в сухом остатке. Проекция p - x и T - x : пунктирные линии – моновариантные критические кривые тройной системы, линии с кружками – изотермические и изобарические сечения критической поверхности. Проекция p - T : прямые линии – сечения критической поверхности при постоянном соотношении солевых компонентов, кривые – сечения поверхности ликвидуса тройной системы, пунктирные линии – моновариантные критические кривые тройной системы; Q_{Ms} , Q_{Ds} – конечные критические точки $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -ТВ двойных систем; $Q_{Ds, Ms}$ и N_{Ms} ; N_{Ds} – конечные критические точки ($\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -ТВ $_{Ms}$ -ТВ $_{Ds}$ и $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -П-ТВ) тройных систем.

ших исследований системы SiO_2 - Na_2SiO_3 - H_2O [34, 35], включающей три двойные системы типа $2d'$ (с метастабильными областями расслаивания) Na_2SiO_3 (Ms) – H_2O , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Ds) – H_2O и SiO_2 (Qz) – H_2O . Как можно видеть из трех проекций на рис. 5, при переходе от двойной системы Na_2SiO_3 - H_2O к системе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - H_2O параметры критических явлений меняются плавно, т.е. существенных изменений в фазовом поведении тройной системы не происходит, лишь на моновариантной критической кривой $Q_{Ms}Q_{Ds}$ ($\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -ТВ) имеется небольшой экстремум, отвечающий критическим явлениям в эвтонических растворах $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -ТВ $_{Ms}$ -ТВ $_{Ds}$ ($Q_{Ms, Ds}$). В области составов $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - SiO_2 - H_2O , несмотря на тот же тип фазовых равновесий в пограничных двойных системах, форма критической поверхности $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ в тройной системе совершенно иная. Критические явления в эвтонических растворах отсутствуют.

Распространение критической поверхности $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ в область низких температур и давлений и возникновение новых инвариантных критических точек N_{Ds} ($\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -П-ТВ $_{Ds}$) и N_{Qz} ($\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -П-ТВ $_{Qz}$) связано с переходом метастабильного расслаивания в стабильные равновесия

трехкомпонентной системы. При этом фазовое поведение псевдобинарных разрезов при переходе от одной пограничной водно-солевой системы к другой сопровождается следующими изменениями типов полных фазовых диаграмм: $2d' \rightarrow 1d' \rightarrow 1d \rightarrow 1d' \rightarrow 2d'$. Если обратиться к рис. 1, то эту последовательность можно увидеть в горизонтальном ряду (d) систематики полных фазовых диаграмм, где указаны также и граничные варианты диаграмм (г.в.) с инвариантными точками тройной системы: $2d' \rightarrow$ г.в. $12b'$ с равновесием pR ($\mathcal{J}_1 = \text{П-}\mathcal{J}_2$ -ТВ) $\rightarrow 1d' \rightarrow$ г.в. $1dd'$ с равновесием LN ($\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -П-ТВ) $\rightarrow 1d$. Трансформация фазовой диаграммы типа $1d$ в тип $1d'$ происходит через граничный вариант диаграммы $1dd'$, где присутствует инвариантная критическая точка LN ($\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ -П-ТВ). На рис. 5 эти инвариантные равновесия осуществляются в точках N_{Ds} и N_{Qz} . Параметры инвариантного равновесия pR ($\mathcal{J}_1 = \text{П-}\mathcal{J}_2$ -ТВ), возникающего в граничном варианте диаграммы $12b'$ при превращении типа $1d'$ в тип $2d'$, практически совпадают с параметрами критической точки воды и не показаны на рис. 5.

Таким образом, систематика основных типов полных фазовых диаграмм двойных систем мо-

жет быть использована для прогнозирования фазового поведения тройных систем, если известны диаграммы состояния пограничных двойных систем [5, 6].

Используя данные рис. 1, можно предсказать, что тройная система с пограничными двойными системами типов $1a$ и $1d$ может характеризоваться следующей последовательностью фазовых диаграмм псевдобинарных разрезов: $1d' \rightarrow$ г.в. da с трикритической точкой $Ж_1 = Ж_2 = П$ (NR) $\rightarrow 1a$. Следовательно, трехфазная область расслаивания $Ж_1-Ж_2-П$ в трехкомпонентных растворах обязательно завершится трикритической точкой $Ж_1 = Ж_2 = П$, в которой пересекаются две моновариантные критические кривые ($Ж_1 = П-Ж_2$ и $Ж_1 = Ж_2-П$) и одновременно исчезают две границы раздела фаз. Примером водно-солевой системы такого типа является система $NaCl-Na_2B_4O_7-H_2O$, где были определены параметры трикритической точки ($408 \pm 2^\circ C$; 295 ± 5 кг/см²; 2.2 ± 0.2 мол. % $NaCl$; 2.2 ± 0.2 мол. % $Na_2B_4O_7$) [6]. На рис. 6а показана проекция двух критических кривых $Ж_1 = П-Ж_2$ ($R-NR$) и $Ж_1 = Ж_2-П$ ($N-NR$), пересекающихся в трикритической точке NR ($Ж_1 = Ж_2 = П$), на плоскости температура-состав (содержание $Na_2B_4O_7$ в смеси солей (сухом остатке)).

Выше уже обсуждалась последовательность трансформации флюидных фазовых диаграмм типа II в тип III через тип IV. Для полных фазовых диаграмм эта последовательность соответствует движению по вертикальной колонке систематики на рис. 1 и может быть записана следующим образом: $1b' \rightarrow$ г.в. bc с трикритической точкой $Ж_1 = Ж_2 = П$ (NR) $\rightarrow 1c' \rightarrow$ г.в. $1cd'$ с двойной конечной критической точкой $Ж_1 = Ж_2-П$ ($N'N$) $\rightarrow 1d'$.

Такая последовательность действительно обнаружена при экспериментальном исследовании высокотемпературных равновесий в системе $HgI_2-PbI_2-H_2O$ [20]. Как можно видеть из $T-x$ -проекции фазовой диаграммы (рис. 6б), при соотношении солевых компонентов между значениями, отвечающими трикритической точке RN ($Ж_1 = Ж_2 = П$) и инвариантной точке LN ($Ж_1 = Ж_2-П-TB_{HgI_2}$), псевдобинарные водно-солевые сечения характеризуются фазовыми диаграммами с двумя областями трехфазного расслаивания и отвечают типу $1c'$ (по нашей классификации (см. рис. 1)) или типу IV по классификации Скотта и Кониненбурга [2, 3]. Такой набор фазовых равновесий для водно-солевых смесей был установлен впервые. Эта же система оказалась первой водно-солевой системой, в которой была экспериментально обнаружена трикритическая точка при $401 \pm 2^\circ C$; 65 ± 2 мас. % HgI_2 ; 10 ± 2 мас. % PbI_2 [20].

Завершая рассмотрение сведений о критических явлениях в водных растворах электролитов, остановимся кратко на современных теоретических моделях, используемых для термодинамичес-

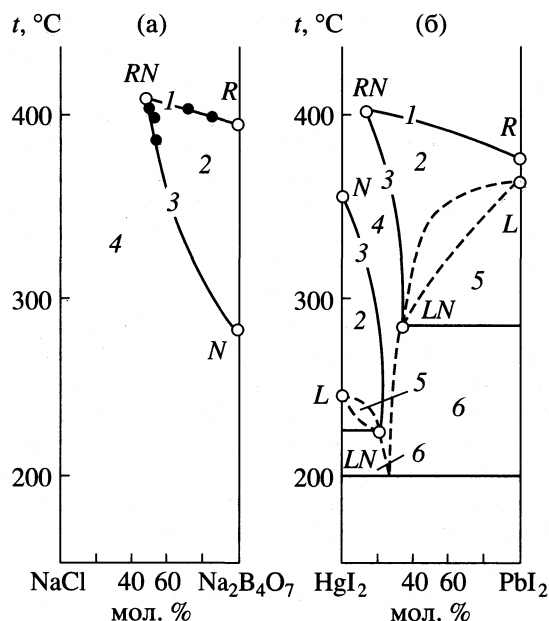


Рис. 6. Проекция $T-x$ областей расслаивания в системах $NaCl-Na_2B_4O_7-H_2O$ (а) и $HgI_2-PbI_2-H_2O$ (б) на координатную плоскость безводной системы. Состав растворов выражен в концентрации одной из солей в сухом остатке (сумме солей) [6, 20]. Инвариантные точки: N ($Ж_1 = Ж_2-П$), L ($Ж_1-Ж_2-П-TB$), R ($Ж_1 = П-Ж_2$) в пограничных двойных системах; RN ($Ж_1 = Ж_2 = П$), LN ($Ж_1 = Ж_2-П-TB$) – в тройных системах. Сплошные линии – кривые составов критических фаз в моновариантных критических равновесиях $Ж_1 = П-Ж_2$ (1) и $Ж_1 = Ж_2-П$ (3); пунктирные линии – приближенно оцененные составы жидких фаз в равновесиях $Ж_1-Ж_2-П-TB$ (5) и $Ж-П-TB$ (6). Область трехфазного расслаивания $Ж_1-Ж_2-П$ (2); область двухфазного равновесия $Ж-П$ (4).

кого описания равновесий в этих системах при высоких значениях параметров состояния.

МОДЕЛИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Разнообразие межчастичных взаимодействий (ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, ион-квадрупольные и т.д.) и природы действующих между ними сил (кулоновские, индукционные, дисперсионные силы, силы отталкивания и др.), такие явления, как ассоциация, образование ионных пар, полимолекулярных кластеров и расплавоподобных структур, делают водно-электролитные системы чрезвычайно сложными для модельного описания. Дополнительные сложности при высоких температурах возникают вследствие многообразия флюидных равновесий, близости области критического состояния системы с ее аномальными флуктуациями, существенных вариаций в формах нахождения частиц в растворах при изменении параметров.

Исходным положением всех наиболее простых моделей является рассмотрение в первом приближении водных растворов электролитов как системы электрических зарядов (ионов) в диэлектрической среде (растворителе), подчиняющихся предельному закону Дебая–Хюккеля [41]. Так как это приближение, строгое для бесконечно разбавленных растворов электролитов, описывает свойства лишь очень разбавленных растворов, то предельный закон дополняется членами, которые должны учитывать все существующие взаимодействия в растворах реальных концентраций. В качестве примеров модельных подходов этой группы следует отметить работы Литцке, Стоугтона [42, 43] по созданию расширенного уравнения Дебая–Хюккеля для расчета коэффициентов активности электролитов при повышенных температурах (до 250–300°C), исследования Питцера с сотр., создавшими систему уравнений для расчета среднеионных коэффициентов активности электролитов при температурах до 300 и 450°C, используя форму вириального разложения для записи избыточной энергии Гиббса раствора [44], и, наконец, модель Хельгесона–Киркхама–Фловера [45], которая включает дебай-хюккелевский член, описывающий ион-ионные взаимодействия, борновский член, ответственный за ион-дипольные взаимодействия, и терм, учитывающий короткодействующие взаимодействия между катионами и анионами.

В более сложных моделях растворитель уже рассматривается как смесь взаимодействующих частиц, а не как диэлектрическая среда. Модель Львова [46], рассматривающая взаимодействие твердосферных ионов и диполей в приближении среднего поля, дает аналитическое описание ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий и позволяет исследовать фазовое поведение различных модельных смесей [47], осуществлять количественное описание газовой-жидких фазовых равновесий [48] и объемных свойств водных растворов NaCl в широком интервале температур (до 850°C) и давлений (до 10 кбар) [49].

В модели Андерко–Питцера водные растворы NaCl при температурах выше 300°C описываются как смесь твердосферных диполей [50]. Тот же подход использован для описания давления пара и плотности растворов в системе CaCl₂–H₂O при 250–350°C [51]. Модель последовательных ассоциаций в смеси твердосферных диполей (АРАСТ) [52], соответствующих воде и молекуле (ионной паре) электролита, использована для моделирования газовой-жидких равновесий в водных растворах KF, KCl, KI, LiBr, LiCl, LiI, NaBr, NaCl, NaI при температурах 150–500°C [53]. Так же как и все выше перечисленные модели, данная модель содержит ряд подгоночных параметров, значения которых оцениваются (в отличие от большинства других моделей) не по экспериментальным дан-

ными для растворов, а из свойств чистых компонентов в заданной области параметров состояния. В то же время качество описания экспериментальных данных для водных растворов NaCl заметно уступает более сложному и многопараметрическому уравнению состояния [50]. Сравнение параметров критической кривой, полученной модельным расчетом [53] в приближении среднего поля, с экспериментальными данными и с расчетами по кроссоверным моделям [54, 55] также оказывается не в пользу данного классического уравнения состояния [52].

Резюмируя этот краткий обзор исследований в области уравнений состояния водноэлектролитных систем при повышенных параметрах, следует заметить, что сложные многопараметрические уравнения в большей степени являются выражениями, хорошо аппроксимирующими конкретные экспериментальные данные, чем количественными моделями, позволяющими прогнозировать поведение не исследованных ранее систем. В то же время совершенно очевидно, что примитивные модели типа уравнения Дебая–Хюккеля или простейшие кубические уравнения состояния (типа уравнения Ван-дер-Ваальса), которые могут быть использованы для вывода топологических схем флюидных фазовых диаграмм или для описания бесконечно разбавленных растворов, бесперспективны с точки зрения количественного прогнозирования фазового поведения и свойств водных растворов в близкритических условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валяшко В.М., Урусова М.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1000.
2. *Scott R.L., van Konynenburg P.N.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1970. V. 49. P. 87.
3. *Van Konynenburg P.H., Scott R.L.* // Phyl. Trans. Royal Soc. 1980. V. 298A. № 1442. P. 495.
4. *Streett W.B.* // Canad. J. Chem. Eng. 1974. V. 52. P. 92.
5. *Валяшко В.М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
6. *Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. С. 1034.
7. *Marshall W.L., Jones E.V.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 2313.
8. *Sourirajan S., Kennedy G.C.* // Amer. J. Sci. 1962. V. 260. P. 115.
9. *Ölander A., Liander H.* // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. P. 1437.
10. *Урусова М.А.* // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 828.
11. *Bischoff J.L., Rosenbauer R.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 2121.
12. *Хайбуллин И.Х., Борисов Н.М.* // ТВТ. 1966. Т. 4. С. 518.
13. *Knight P.L., Bodnar R.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 3.

14. *Povodyrev A.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. et al.* // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. P. 1529.
15. *Ткаченко С.И., Шмулович К.И.* // Докл. РАН. 1992. Т. 326. С. 1055.
16. *Abdulagatov I.M., Dvoryanchikov V.I., Mursalov B.A., Katalov A.N.* // Fluid Phase Equil. 1998. V. 143. P. 213.
17. *Potter R.W., Babcock R.S., Szatanske G.K.* // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. P. 223.
18. *Урусова М.А., Валяшко В.М., Петренко С.В., Бычков Д.А.* // Журн. неорганической химии. 1994. V. 39. С. 2068.
19. *Oakes C.S., Bondar R.J., Simonson J.M., Pitzer K.S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 2412.
20. *Валяшко В.М., Урусова М.А.* // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. С. 1355.
21. *Franck E.U.* // Pure & Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 449.
22. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie.* Quecksilber. B. 34. Tl. B. Lfg. 2. Verlag Chemie GmbH, 1967. S. 855.
23. *Kirshenbaum A.D., Cahill J.A., McGonigal P.J., Grosse A.V.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. P. 1287.
24. *Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. С. 1273.
25. *Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Там же. 2001. Т. 46. № 5.
26. *Secoy C.H.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 3343.
27. *Marshall W.L., Gill J.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 1033.
28. *Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. С. 1834.
29. *Равич М.И., Боровая Ф.Е.* // Там же. 1964. Т. 9. С. 1960.
30. *Равич М.И., Боровая Ф.Е.* // Там же. 1964. Т. 9. С. 952.
31. *Равич М.И., Боровая Ф.Е.* // Там же. 1968. Т. 13. С. 1418.
32. *Валяшко В.М., Равич М.И.* // Там же. 1968. Т. 13. С. 1426.
33. *Равич М.И., Боровая Ф.Е.* // Там же. 1969. Т. 14. С. 1644.
34. *Валяшко В.М., Кравчук К.Г.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. С. 1104.
35. *Кравчук К.Г., Валяшко В.М.* // 1978. Деп. ВИНТИТИ. № 3116-78.
36. *Kennedy G.C., Wasserburg G., Heard M. et al.* // Amer. J. Sci. 1962. V. 260. P. 501.
37. *Steward D.B.* // Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. 1967. V. 47. P. 35.
38. *Валяшко В.М., Урусова М.А., Кравчук К.Г.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. С. 390.
39. *Валяшко В.М., Урусова М.А., Кравчук К.Г.* // 1982. Деп. ВИНТИТИ. № 3286-82.
40. *Valyashko V.M., Abdulagatov I.M., Levelt Sengers J.M.H.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 1139.
41. *Debye P., Hukkel E.* // Z. Physik. 1923. B. 24. S. 185. 305.
42. *Lietzke M.H., Stoughton R.W., Young T.F.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 2247.
43. *Lietzke M.H., Stoughton R.W.* // Ibid. 1963. V. 67. P. 652.
44. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions / Ed. by K.S. Pitzer.* 2nd ed. N.Y.: CRC Press. 1991. 530 p.
45. *Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C.* // Amer. J. Sci. 1981. V. 287. P. 1249.
46. *Львов С.Н., Долбунов В.Н., Трохимчук А.Д. и др.* Термодинамические свойства растворов электролитов. Простая ион-дипольная модель. Препринт ИТР-88-83Е. Киев, 1988. 32 с.
47. *Thiery R., Lvov S.N., Dubessy J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 214.
48. *Thiery R., Dubessy J.* // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 1151.
49. *Lvov S.N., Wood R.H.* // Fluid Phase Equil. 1990. V. 60. P. 273.
50. *Anderko A., Pitzer K.S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 1657.
51. *Jiang Sh., Pitzer K.S.* // Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1996. V. 42. P. 585.
52. *Economou I.G., Donobue M.D.* // Ibid. 1986. V. 32. P. 1716.
53. *Economou I.G., Peters C.J., de Swaan Arons J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6182.
54. *Povodirev A.A., Anisimov M.A., Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H.* // Physica. 1997. V. A244. P. 298.
55. *Belykov M.Yu., Kiselev S.B., Rainwater J.C.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 3085.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛА NO_2

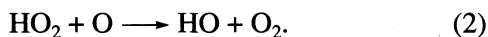
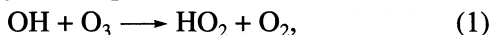
© 2001 г. Б. Ф. Минаев, Е. М. Хоменко, А. А. Лобода

Черкасский инженерно-технологический институт

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

На основе результатов расчета методом МПДП с учетом конфигурационного взаимодействия построены сечения поверхностей потенциальной энергии для основного и ряда возбужденных состояний пероксидного радикала, которые коррелируют с нижними пределами диссоциации. Показано, что расчет сечений поверхностей потенциальной энергии для возбужденных термов дает качественную корреляцию электронных состояний реагента и продукта, что позволяет объяснить механизм хемиллюминесценции NO_2 при рекомбинации $\text{N}(^2S) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$.

В последние годы химия атмосферы является объектом многочисленных научных исследований. Такой интерес объясняется, в первую очередь, фотокаталитическим процессом распада озона в атмосфере. В этой связи в ходе исследования фотохимии молекулы озона было показано, что в каталитическом цикле разрушения озона принимают участие радикалы



Распад озона в атмосфере происходит и в каталитических реакциях с участием пероксидных радикалов [1]. В таком цикле участвуют много водородосодержащих соединений, которые условно объединяют в "семейство" NO_x . Активные радикалы OH и HO_2 (1, 2) поступают в атмосферу в виде продуктов естественных процессов, промышленных или бытовых отходов, загрязняющих окружающую среду. Важными источниками поступления в атмосферу водорода являются метан и вода. В результате перемещения тропосферного газа со всеми содержащимися в нем примесями непосредственно в стратосферу регулярно поступают молекулы H_2O , которые затем разрушаются под действием солнечного УФ-излучения или в результате химических реакций образуют HO и HO_2 .

Окисление в атмосфере углеводородов также приводит к образованию пероксидных радикалов, исследованию которых посвящен ряд работ [1–3]. Взаимодействие молекулярного атмосферного кислорода с атомами водорода, которое приводит к образованию активных промежуточных радикалов, представляет большой интерес не только с точки зрения классической кинетики, но и квантовой химии. Это объясняется наличием открытых оболочек взаимодействующих частиц, в частности, особенностью открытой оболочки основного триплетного состояния $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ и спе-

цифическим обменным взаимодействием двух неспаренных электронов на двух вырожденных ортогональных молекулярных орбиталях (МО) $\pi_{g,x}$ и $\pi_{g,z}$ [4]. В молекуле O_2 это обменное взаимодействие порождает два низколежащих синглетных состояния $^1\Sigma_g^+$ и $^1\Delta_g$. При взаимодействии с атомом водорода дважды вырожденный терм кислорода $^1\Delta_g$ расщепляется: $\pi_{g,x}$ -молекулярная орбиталь участвует в связывании с атомной орбиталью водорода, а $\pi_{g,z}$ -МО остается ортогональной и не смешивается с водородом. При такой деформации орбиталей обменное взаимодействие в системе трех активных электронов ($\pi_{g,x}$, $\pi_{g,z}$ и $1s$) приобретает характерное отличие от обменного взаимодействия в молекуле кислорода. В реакциях с радикалами кислород ведет себя как эффективный ингибитор, превращая высокоактивные радикалы R в менее активные пероксидные радикалы R-O-O .

Основное состояние этих радикалов $\tilde{X}^2 A''$ имеет спаренные электроны на МО типа $\pi_{g,x}$, а ортогональная орбиталь $\pi_{g,z}$ остается с неспаренным электроном, так же как и в молекуле кислорода, которая является сравнительно инертной.

Переход электрона с деформированной орбитали $\pi_{g,x}$ на $\pi_{g,z}$ дает возбужденное состояние $\tilde{A}^2 A'$ радикалов R-O-O , которое также является сравнительно мало реакционноспособным, как и основное. Важно отметить, что обменное взаимодействие электронов на этих двух орбиталях мало отличается от такого для молекулы кислорода, т.е. энергия перехода $X^3\Sigma_g^- - ^1\Delta_g$ (0.98 эВ) в молекуле кислорода близка к энергии перехода $\tilde{X}^2 A'' - \tilde{A}^2 A'$ (0.87 эВ) в радикале. Однако в области переходного состояния различные термы молекулы кислорода имеют разные барьеры активации в реак-

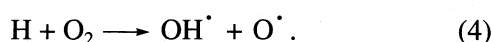
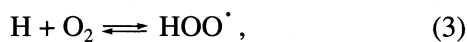
Таблица 1. Экспериментальные значения геометрических и спектроскопических характеристик для основного ($\tilde{X}^2 A''$) и возбужденных ($\tilde{A}^2 A'$ и $\tilde{B}^2 A''$) состояний HO_2 [11]

$R_{\text{OH}}, \text{Å}$	$\theta, \text{град}$	$R_{\text{OO}}, \text{Å}$	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$E_{\perp}, \text{эВ}$
$\tilde{X}^2 A''$						
0.975	104.02	1.329	3436.20	1391.75	1097.63	0.00
$\tilde{A}^2 A'$						
0.965	102.69	1.3933	3268.5	1285	929.068	0.87

Примечание. Энергия вертикального возбуждения (E_{\perp}) для $\tilde{B}^2 A''$ равна 4.4–6.2 эВ; ν_1 – частота симметричного валентного колебания, ν_2 – частота деформационного колебания, ν_3 – частота асимметричного валентного колебания.

ции рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$. Синглетные и триплетные состояния кислорода в ходе реакции переходят в дублетные и квартетные состояния системы реагентов. Исследование поведения различных термов в ходе реакции рекомбинации позволяет понять характер спаривания спинов в процессе образования связи O–H для состояний различной орбитальной и спиновой симметрии, а также объяснить известные кинетические закономерности данной реакции [3], включая механизм хемилюминесценции.

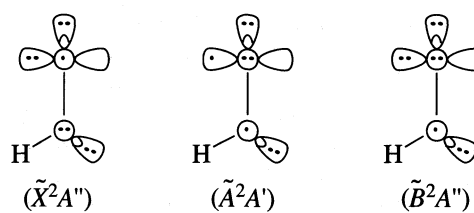
В данной работе проведено исследование простейшего пероксидного радикала HO_2 , который выступает важным промежуточным соединением во многих радикально-цепных процессах окисления. В частности, он является одним из главных интермедиатов в процессах горения, полимеризации и фотохимии атмосферы. Исследование кинетики окисления большого ряда органических и неорганических соединений, а также влияния ингибиторов на скорость этих реакций указывают на цепной свободно-радикальный механизм данных процессов. Начальная стадия таких реакций заключается в зарождении цепи, т.е. образовании радикала R или атома водорода. Далее проходит одна из важных стадий – реакция взаимодействия радикала R или атома H с молекулой кислорода. В случае атома водорода имеем



Стадия (4) является важной реакцией разветвления цепей в окислении молекул водорода и большинства углеводородных топлив.

Расчетам пероксидного радикала HO_2 посвящен ряд работ [2, 5–8], однако главное внимание в них уделено основному дублетному состоянию $\tilde{X}^2 A''$. Поведение потенциальных кривых электронно-возбужденных состояний в ходе реакции распада пероксидного радикала, а также реакции рекомбинации (3) не рассматривалось. Электрон-

ная структура гидропероксидного радикала обусловлена в основном электронной структурой молекулы кислорода [9], поэтому основное и два низколежащих возбужденных состояния HO_2 могут быть представлены с помощью следующих валентных схем:



Два нижних возбужденных $\tilde{A}^2 A'$ - и $\tilde{B}^2 A''$ -состояния представляют значительный интерес для фотохимии HO_2 , поскольку, как следует из дальнейшего, поведение их термов в процессе рекомбинации принципиально важно для понимания механизма хемилюминесценции пероксидного и подобных ему радикалов. В табл. 1 представлены некоторые экспериментальные характеристики для основного и первых двух возбужденных термов пероксидного радикала. Геометрические параметры включают данные по длинам O–H- и O–O-связей, а также спектроскопические параметры – значения гармонических колебательных частот и энергий вертикальных переходов.

В данной работе предпринята попытка теоретического исследования реакции разложения пероксидного радикала и установления корреляционной диаграммы состояний, образующихся в процессе разрыва связи O–H. Одной из задач данного исследования была возможность выяснения образования синглетного кислорода в ходе такой реакции, а также рекомбинации H и O_2 с образованием основного дублетного и возбужденного $\tilde{A}^2 A'$ -состояний HO_2 . Хотя в нашей работе используется полуэмпирический метод, однако качественные результаты расчета не вызывают сомнения, поскольку согласуются с широким кругом на-

Таблица 2. Рассчитанные значения геометрических параметров и теплот образования для основного состояния HO_2

Метод	$R_{\text{OO}}, \text{Å}$	$R_{\text{OH}}, \text{Å}$	$\theta, \text{град}$	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{ккал/моль}$
МПДП КВ	1.3041	0.976	112.5	3.4
Ab initio [8]	1.332	0.976	105.21	2.8
Ab initio (6-311 G-базис) [2]	1.328	0.976	105.5	4.0
Эксперимент [11]	1.329	0.975	104.02	3.8 ± 1.2

блюдаемых фотохимических и кинетических свойств данной системы.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет кривых сечений поверхностей потенциальной энергии проведен методом МПДП с учетом конфигурационного взаимодействия. В расчете учтены одно- и двухкратные возбужденные конфигурации, а также часть трехкратновозбужденных. Основное дублетное состояние $\tilde{X}^2 A''$ радикала получено методом полуэлектронов Дьюара [10]. Отбор конфигураций проводился с использованием полного активного пространства (ПАП), построенного из шести молекулярных орбиталей (четыре занятых в основном состоянии и две свободные МО), заселенных семью электронами. После расчета энергий всех конфигураций в полном активном пространстве отбирались 100 нижних по энергии детерминантов, в базисе которых диагонализацией матрицы гамильтониана были получены энергии основного

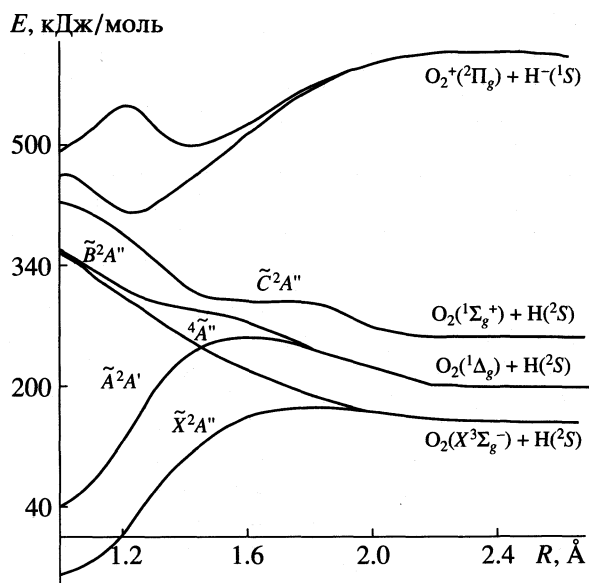
и ряда возбужденных состояний рассчитываемой системы реагентов.

Расчеты ППЭ для основного $\tilde{X}^2 A''$ и ряда возбужденных состояний HO_2 вдоль координаты реакции распада проводились путем фиксирования длины связи O–H на каждом этапе расчета. Расчеты повторялись для ряда точек, для которых длина связи O–H менялась с шагом 0.2 Å (от 0.98 до 3 Å).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены результаты расчета методом МПДП КВ геометрии и теплоты образования для основного $\tilde{X}^2 A''$ -состояния HO_2 по сравнению с результатами расчетов методами ab initio [2, 8] и экспериментом [11]. Несмотря на то, что значение угла связи OOH переоценено, остальные геометрические параметры и теплота образования пероксидного радикала находятся в хорошем согласии с экспериментом и расчетами методами ab initio.

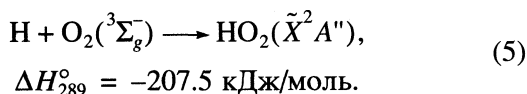
На рисунке представлены сечения ППЭ для основного и ряда возбужденных термов радикала HO_2 вдоль координаты реакции (3), коррелирующие с нижними пределами диссоциации. При начальных смещениях от равновесной геометрии в радикале HO_2 координата реакции напоминает правую ветвь асимметричного валентного колебания возрастающей амплитуды и представляет собой растяжение связи O–H при сокращении связи O–O. Как видно из рисунка, рассчитанный методом МПДП КВ энергетический барьер реакции невелик, что находится в хорошем согласии с расчетом ab initio [8], который дает значение барьера реакции разложения 9.43 кДж/моль в точке 2.0 Å. В седловой точке реакционная система близка к разделенным фрагментам H и O_2 , а не к исходному радикалу HO_2 . Если рассмотреть обратную реакцию рекомбинации, то ранее переходное состояние согласно принципу Поляни соответствует высокой экзотермичности данной реакции. Интересно, что рекомбинация молекулярного кислорода в первом возбужденном ${}^1\Delta_g$ состоянии с атомом водорода имеет значительно больший барьер активации, что находится в хорошем согласии с экспериментом [3]. Два верхних терма на рисунке, диссоциирующие к пределу $\text{H}^+ + \text{O}_2^-$,



Сечения ППЭ для основного и ряда низших возбужденных состояний HO_2 вдоль координаты реакции распада.

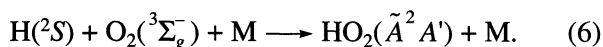
соответствуют связанным состояниям пероксидного радикала и включают большие вклады переноса заряда.

Реакция рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ является специфичной реакцией, что обусловлено особенностью обменного взаимодействия в системе $\text{H}(^2S) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ с двумя открытыми оболочками, которое порождает несколько входных каналов рекомбинации. Основной канал рекомбинации связан с $\tilde{X}^2 A''$ -термом и относится к экзотермическому процессу



Результаты расчета методом МК ССП с использованием расширенного базисного набора [8] указывают на отсутствие барьера потенциальной энергии для рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$. Выполненный нами расчет методом МПДП КВ дает небольшой энергетический барьер, что является артефактом используемого метода. Из расчета следует, что кривая потенциальной энергии для основного $\tilde{X}^2 A''$ -состояния пероксидного радикала возникает путем избегания пересечения двух адиабатических термов, которые в левой части рисунка совпадают с потенциальными кривыми $\tilde{X}^2 A''$ - и $\tilde{C}^2 A''$ -состояний. Последний терм соответствует высоковозбужденному состоянию HO_2 и в адиабатической картине с учетом КВ (рисунок) переходит в $^1\Sigma_g^+$ -состояние молекулы кислорода, которое адиабатически коррелирует с основным состоянием HO_2 -радикала. Под адиабатическим поведением термов здесь следует понимать расчет энергий чистых конфигураций без учета КВ.

Хемилюминесценцию первого возбужденного состояния $\tilde{A}^2 A'$ пероксидного радикала между 800 и 1200 нм в различных газофазных системах обнаружили Финк и др. [3]. Короткоживущий возбужденный терм $\tilde{A}^2 A'$ был получен в реакторах быстрого действия при термическом столкновении H и O_2



Необходимо отметить, что возбужденное $\tilde{A}^2 A'$ -состояние коррелирует с пределом $\text{H}(^2S) + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ во входном канале рекомбинации и это затрудняет объяснение механизма возникновения хемилюминесценции при рекомбинации невозбужденных частиц (6). Как следует из рисунка, барьер для рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ сравнительно велик. Вторая компонента $^1\Delta_g$ -состояния коррели-

рует с высоковозбужденным отталкивательным $\tilde{B}^2 A''$ -термом HO_2 и не может быть ответственной за хемилюминесценцию. Таким образом, возбуждение в реакции рекомбинации (3) могло бы быть достигнуто за счет участия синглетного возбужденного кислорода, рекомбинирующего из нижней компоненты $^1\Delta_g$ -терма. Это предположение, однако, было отвергнуто в [3] – концентрация $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ в системе $\text{H} + \text{O}_2$ возросла в 10 раз за счет включения микроволнового разряда в потоке кислорода, в то время как хемилюминесценция HO_2 в области 800–1200 нм увеличилась только лишь на 20%.

Простая корреляционная диаграмма дублетных состояний не может объяснить механизм возникновения интенсивной хемилюминесценции при рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2$. Поэтому авторы [3] предположили, что электронно-возбужденные молекулы HO_2 заселяются при столкновении H и O_2 из верхних колебательно-возбужденных уровней основного состояния пероксидного радикала. Наш расчет позволяет предсказать новый механизм данного явления. В реакции рекомбинации $\text{H}(^2S) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ имеются как дублетные, так и квартетные каналы. По статистике на каждые шесть столкновений приходится четыре квартетных и два дублетных. Поскольку квартетных столкновений всегда больше, чем дублетных, то очень важно проследить поведение ППЭ в ходе рекомбинации по этим двум каналам. При расстоянии $\text{O}-\text{H}$ меньшем, чем то, что соответствует активационному барьеру в основном $\tilde{X}^2 A''$ -состоянии, наблюдается пересечение $^4 A''$ - и $\tilde{A}^2 A'$ -термов (рисунок). Предполагаем, что хемилюминесценция в процессе рекомбинации $\text{H}(^2S) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ возникает за счет неадиабатического перехода между $^4 A''$ - и $\tilde{A}^2 A'$ -состояниями в точке пересечения ППЭ данных термов. С целью подтверждения изложенного механизма был проведен расчет спин-орбитального взаимодействия (СОВ), что дает возможность полуколичественно интерпретировать заселение $\tilde{A}^2 A'$ -терма в реакции (6). Расчет СОВ проведен в одноцентровом одноэлектронном приближении

$$H_{so} = \sum_A \zeta_A \sum_i l_{iA} S_i = \sum_i B_i S_i, \quad (7)$$

где l_{iA} и S_i – операторы орбитального и спинового угловых моментов i -го электрона, ζ_A – константа СОВ для основного состояния атома A . В этом приближении орбитальные интегралы вычисляются простым способом через коэффициенты МО ЛКАО и параметры ζ_A (для атома кислорода

константа СОВ равна 153 см^{-1} [4]. Матричные элементы оператора СОВ рассчитаны с помощью волновых функций, полученных при оптимизации координаты реакции для основного состояния. В точке кватрет-дублетного пересечения термов матричный элемент $\langle {}^4A'' | H_{\text{so}} | \tilde{A}^2 A' \rangle$ имеет ненулевое значение (25.638 см^{-1}), что указывает на достаточно большую вероятность данного перехода. Таким образом, при рекомбинации $\text{N}(^2S) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ во входном кватретном (${}^4A''$) канале возможен кватрет-дублетный переход ${}^4A'' \rightarrow \tilde{A}^2 A'$ в точке пересечения ППЭ соответствующих состояний с образованием NO_2 в возбужденном дублетном $\tilde{A}^2 A'$ -состоянии. Данный неадиабатический переход и приводит к хемиллюминесценции $\tilde{A}^2 A' \rightarrow \tilde{X}^2 A''$ в описанном выше канале рекомбинации.

Рассмотренная реакция играет важную роль в фотохимии атмосферы, в исследовании химических и биологических процессов окисления. Знание электронных механизмов фотодиссоциации и синтеза NO_2 с учетом спиновых эффектов поможет разобраться в механизме данных реакций, а

также в выяснении их связи с проблемой фотодеструкции озона в атмосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leghtfoot P.D., Cox R.A., Crowley J.N. et al. // Atmos. Environ. 1992. Pt. A26. P. 1805.
2. Clifford E.P., Wenthold P.G., Gareyev R. et al. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 10293.
3. Holstein K.J., Fink E.H., Wildt J. et al. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3943.
4. Минаев Б.Ф. Теоретический анализ и прогнозирование эффектов спин-орбитального взаимодействия в молекулярной спектроскопии и химической кинетике: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1983.
5. Valle C.P., Valdemoro C., Novoa J.J. // J. Mol. Structure (Theochem). 1996. V. 371. P. 143.
6. Минаев Б.Ф. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. С. 17.
7. Walsh S.P. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 215. P. 81.
8. Barone V. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 10666.
9. Bair R.A., Goddard W.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2719.
10. Dewar M.J.S., Thiel W. // Ibid. 1977. V. 99. P. 4899.
11. Jacox M.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph № 3. 1994.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.219.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

© 2001 г. И. И. Гайнутдинов, Ю. Т. Павлюхин, В. В. Болдырев

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*

Поступила в редакцию 29.08.2000 г.

Методом молекулярной динамики исследованы структурные изменения в условиях интенсивной сдвиговой деформации в двух- и трехмерных моделях твердых тел с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса и ионным потенциалом. При помощи разбиения Вороного–Делоне изучены структурные состояния трехмерных моделей. Проанализировано пространственное распределение дефектов, определены макроскопические характеристики моделей. Показано, что пластическое течение протекает путем разбиения вещества на блоки, разделенные в той или иной степени разупорядоченной прослойкой.

Механохимия – одно из интенсивно развивающихся направлений химии твердого тела. Это обусловлено возможностями ее практического использования для задач модифицирования физических и химических свойств индивидуальных веществ интенсификации твердофазных химических процессов. Важной научной проблемой в механохимии является выяснение механизма возникающих в твердом теле изменений при интенсивном механическом воздействии (механической активации – МА). При МА реальных твердых тел хорошо прослеживаются процессы двух типов. Во-первых, измельчение и агломерация частиц. Во-вторых, изменения в объеме твердого тела – образование структурных дефектов различной природы и, как следствие, изменение структуры в целом, приводящее в ряде случаев к формированию метастабильных состояний. При этом химические свойства обрабатываемого вещества могут претерпеть глубокие изменения [1].

Основные изменения при обработке веществ в современных механохимических аппаратах происходят в течение $\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} с, в пространственных областях размером ~ 100 – 1000 Å. Эти обстоятельства затрудняют как экспериментальное, так и теоретическое исследование структурных изменений в момент механической обработки. Методы компьютерного моделирования твердых тел, и в частности метод молекулярной динамики, предоставляют возможности для исследования атомных процессов на наноразмерных масштабах. Такой подход может существенно дополнить эксперимент и получить качественные, а в отдельных случаях и количественные характеристики процессов изменения структуры при МА.

В настоящей работе методом молекулярной динамики проведено исследование структурных изменений в модельном веществе, находящемся под воздействием сдвигового механического воздействия высокой интенсивности, с использованием двух- и трехмерных моделей твердого тела на основе частиц, взаимодействующих парными потенциалами типа Леннард-Джонса и двумерных многокомпонентных ионных систем с кулоновским потенциалом взаимодействия.

В физике пластичности, наиболее полно разработанной для металлов, различают несколько уровней структурной организации вещества – микроструктуру (кристаллическую структуру), мезоструктуру (как структуру, образуемую дислокационными скоплениями, границами зерен) и макроструктуру (агломераты частиц порошка) [2]. Пластическая деформация затрагивает все структурные уровни, приводя к уменьшению характерных размеров структурных единиц (частиц, зерен, микроструктурных блоков). Превращения, связанные с изменением микроструктуры и объемных свойств материала, начинаются после завершения эволюции макро- и мезоструктуры. При этом формируется критическое структурное состояние, характеризующееся некоторым минимально достижимым (для данного вещества и данной интенсивности воздействия) размером микроструктурных блоков – порядка десятков нанометров.

Применительно к металлам глубокая пластическая деформация рассмотрена в [2]. При ее развитии образуются дислокации, которые упорядочиваясь формируют дислокационные скопления. Их дальнейшая эволюция приводит к формированию дислокационных границ, возникновению де-

формаций дисклинационного типа, ротаций фрагментов кристалла и, в конечном состоянии, фрагментации исходно целостного объема металла. Одновременно идут процессы рекристаллизации, т.е. укрупнения зерен, вызванные движением большеугловых границ. На скорость рекристаллизации оказывает влияние насыщенность вещества дефектами и интенсивность пластического деформирования. Критическое состояние определяется динамическим равновесием между процессами, ведущими к уменьшению характерных размеров, и процессами рекристаллизации.

Применимость полученных результатов для задач механохимии ограничена. Главные приближения теории – низкие скорости механической деформации. Эксперимент ограничен металлами с простейшей кристаллической структурой – гранцентрированной кубической (ГЦК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Основной круг понятий теории – дислокации, зерна, границы зерен фактически рассматриваются в приближении непрерывной среды. Все эти допущения полностью или частично не имеют места для МА.

Приведем некоторые экспериментальные результаты МА металлов. Во-первых, это полное “разрушение топологического и химического порядка” в упорядоченных сплавах Y-Co и образование аморфных материалов [3]. Во-вторых – образование твердых растворов при обработке смесей металлов Fe и Cr [4]. Степень протекания процесса – полная. МА в металлических системах затрагивает все атомы и наблюдается их полное перемешивание на атомном уровне. В этом случае необходим подход, основанный на анализе движения индивидуальных атомов. Анализ следствий МА в системах с близким к металлам мотивом строения (плотнупакованным, но с более сложным составом, как, например, сложные оксиды – ферриты) показывает ряд характерных только для МА особенностей. В случае ферритов-шпинелей [5] наблюдается образование дефектов упаковки в плотноупакованной анионной подрешетке и перераспределение малоразмерных катионов по тетра- и окта-позициям. В результате МА образуется термодинамически неравновесная, метастабильная структура. В случае перовскитов [5] плотноупакованная подрешетка состоит из анионов и катионов. МА таких ферритов ведет к образованию аморфного материала. В этих примерах также наблюдается полная степень превращения исходного вещества в новое конечное состояние, перестройка структуры затрагивает весь объем вещества. Таким образом, вне зависимости от природы химической связи и особенностей структуры, процесс МА имеет общие черты и затрагивает все атомы в системе. Величины эффективных коэффициентов диффузии превышают аналогичные в жидкостях.

Один из возможных способов объяснения эксперимента – предположение о возникновении в зоне механического воздействия высоких температур. Анализ литературных данных указывает на некоторый разброс в оценках температуры, достигаемой при МА. Если предположить выделение запасенной упругой энергии в виде тепла во всем объеме обрабатываемого вещества, то разогрев во время МА оценивается в 200 К. В случае выделения тепла только на поверхности, в месте контакта двух частиц, оценки разогрева дают величину ~800–1000 К. При допущении того, что на контакте обрабатываемых частиц вещество плавится, интенсивный массоперенос можно объяснить диффузией через жидкую фазу. Более того, стадии фазообразования при механическом сплавлении имеют много общего со сплавлением, проводимым через расплав, что указывает на наличие структурно разупорядоченных промежуточных фаз [6].

Существует необходимость в модельных экспериментах, которые могли бы дать общее, качественное представление о процессах, происходящих в объеме вещества подвергаемого интенсивному механическому воздействию. Важно оценить как локальные, так и макроскопические характеристики обрабатываемого вещества, получить данные о его структурном состоянии в процессе обработки.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Для выяснения общих черт процессов изменения структуры и объемных свойств при механическом воздействии была разработана молекулярно-динамическая модель, в которой максимально устранены эффекты, связанные с поверхностью. Это осуществлялось путем применения периодических граничных условий. Сдвиговая деформация задавалась путем смещения соседних по оси u периодических копий расчетной области с постоянной скоростью вдоль оси x . При этом в модели появлялся новый параметр периодичности – $L_{xy} = Vt$, где V – скорость сдвига, t – время. Данный параметр описывает относительное смещение двух соседних ячеек, расположенных перпендикулярно направлению сдвига. Одноосные деформации задавались также изменением параметров периодичности вдоль соответствующих направлений – L_x, L_y, L_z .

В модели поддерживали изобарические условия по некоторым направлениям, рассчитывали силу, действующую на атомы расчетной области через границу ячейки, сравнивали с заданным значением давления и пропорционально разнице изменяли соответствующий параметр периодич-

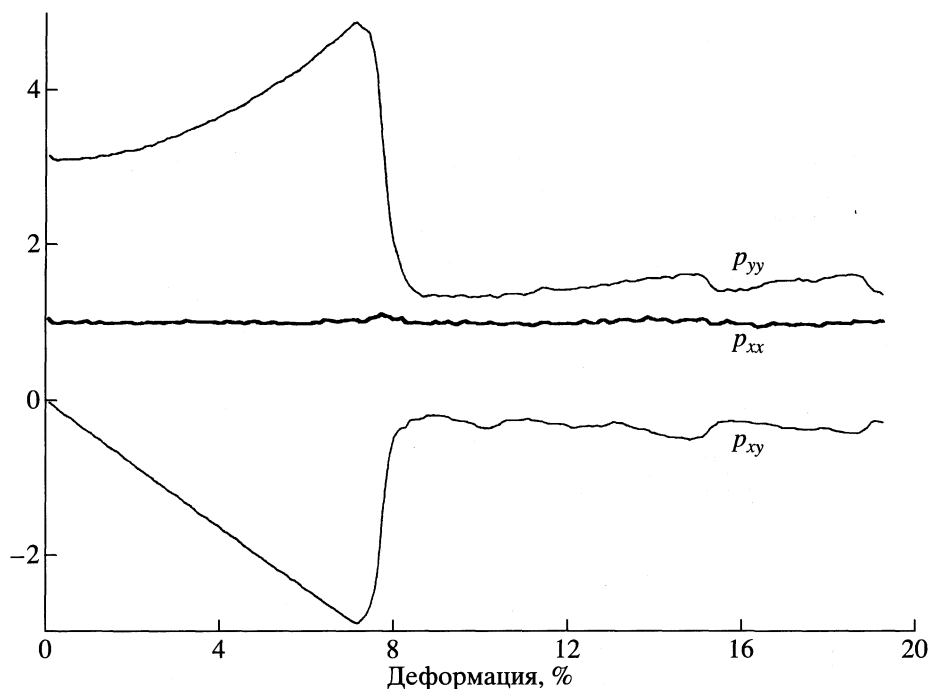


Рис. 1. Зависимости компонент тензора напряжений от деформации.

ности. Изотермические условия поддерживали путем перенормировки скоростей частиц, лежащих в некоторой области вблизи той границы, вдоль которой осуществлялся сдвиг. Перенормировка приводила к тому, что температура (точнее, средняя кинетическая энергия) приграничных частиц в процессе развития деформации оставалась постоянной. Подобная модель с небольшими изменениями использовалась во всех расчетах как двумерных, так и трехмерных систем.

Основные результаты моделирования получены с использованием потенциала Леннард-Джонса

$$\varphi_{ij} = 4\epsilon[(r_{ij}/\sigma)^{-12} - (r_{ij}/\sigma)^{-6}].$$

Этот потенциал содержит два размерных параметра – расстояния (σ – радиус на котором потенциал равен нулю) и энергии (ϵ – минимум потенциала на расстоянии $2^{1/6}\sigma$). Например, для аргона $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ и $\epsilon = 119 \text{ К}$. В безразмерных единицах энергия и температура, расстояние, время, скорость и давление выражаются соответственно как ϵ , σ , $\sigma(\epsilon/m)^{-1/2}$, $(2\epsilon/m)^{1/2}$ и ϵ/σ^3 (m – масса атома). Тогда для аргона единицы времени, скорости и давления равны $2.09 \times 10^{-12} \text{ с}$, 156 м/с , $4.18 \times 10^7 \text{ Н/м}^2$ соответственно.

Двумерная система частиц Леннард-Джонса. Система содержала 1600 частиц, уравнения движения решались с помощью метода Эйлера с шагом второго порядка точности. В системе поддерживались изобарическо-изотермические условия, сдвиговая деформация задавалась путем

смещения периодических копий расчетной области с постоянной скоростью.

Предварительно система была одноосно сжата перпендикулярно направлению сдвига на 1–3%. После упругой деформации ~10% в системе гомогенно рождались дислокации и модель приходила в состояние квазистационарного пластического течения, во время которого характеристики системы – плотность, энергия, температура, сдвиговые напряжения оставались постоянными (рис. 1). В системе определялось число структурных нарушений как число атомов в неправильном кристаллическом окружении (число ближайших соседей не равно шести), оценивалась плотность дислокаций (10^{16} м^{-2}) на этапе пластического течения. В модели реализуется динамическое равновесие между внешним разупорядочивающим воздействием и процессами структурной релаксации (рис. 2), концентрация структурных нарушений во время пластического течения зависит от интенсивности воздействия. Во время пластического течения система разбивается на блоки, атомы в которых движутся коррелированно (рис. 3). Пластическое течение осуществляется путем взаимного смещения и разворотов подобных блоков. Разбиение на блоки не постоянно, оно эволюционирует во времени, блоки могут объединяться, в системе формируются новые границы. Движение блоков обеспечивается проходящими по их границам дислокациями. Смещение блоков как целых (без деформирования) имеет следствием коррелированное движение дислокаций по их границам,

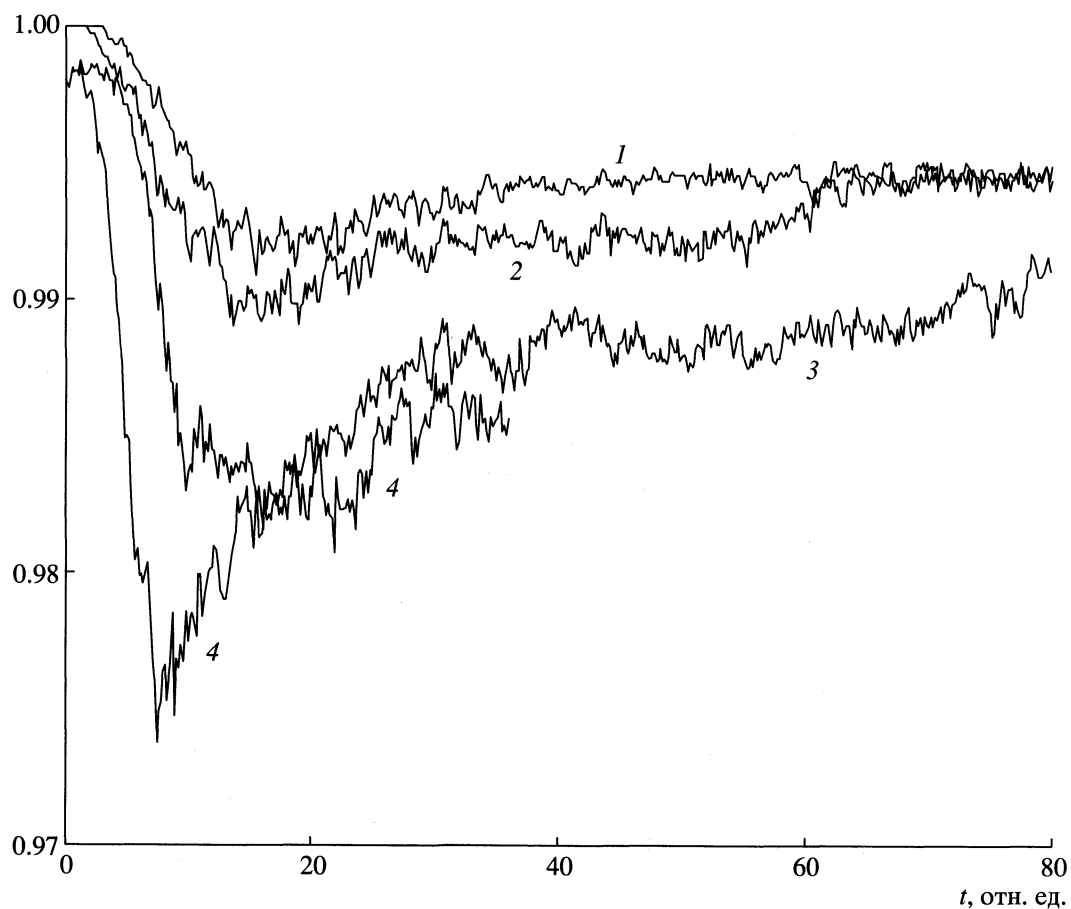


Рис. 2. Доля частиц, имеющих ровно шесть ближайших соседей, в зависимости от времени для скоростей деформирования 0.21×10^8 (1), 0.42×10^8 (2), 1.59×10^8 (3) и $3.19 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ (4) начиная с момента рождения дислокаций.

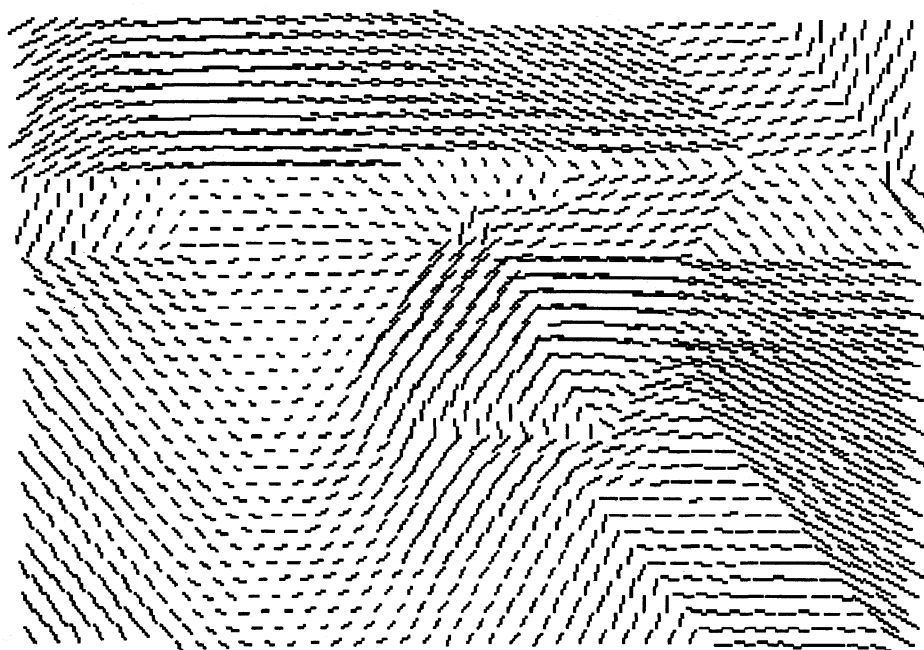


Рис. 3. Смещение частиц на этапе пластического течения, усредненное за время ~ 20 межатомных колебаний.

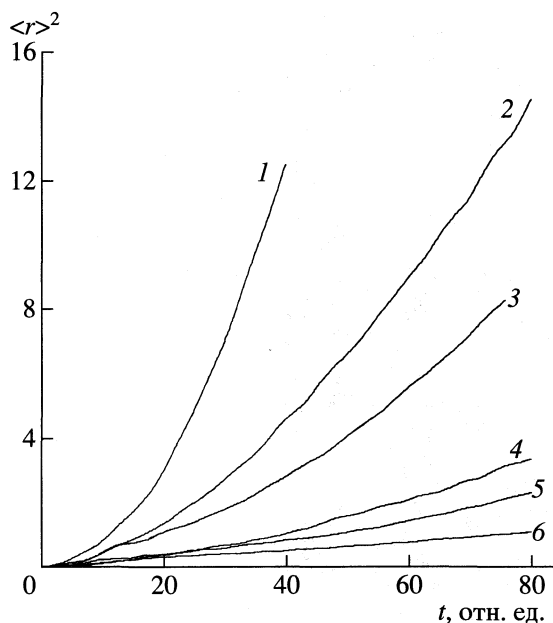


Рис. 4. Среднеквадратичное смещение частиц для различных скоростей деформирования; $\epsilon = 3.19 \times 10^8$ (1), 1.59×10^8 (2), 1.28×10^8 (3), 0.53×10^8 (4), 0.42×10^8 (5), 0.21×10^8 (6).

среднее расстояние между двумя произвольными дислокациями на границе блока во время их движения остается постоянным. Поточковый характер смещения атомов приводит к параболической зависимости среднеквадратичного смещения ато-

мов от времени (в противоположность линейной зависимости в случае диффузии) (рис. 4), что свидетельствует о коренном отличии атомных движений, инициированных деформацией от, например, диффузионного массопереноса. (На рис. 4 из смещений вычтено перемещение, связанное со сдвиговым течением.) Данный момент принципиально важен, поскольку иллюстрирует отличие характера атомных движений при МА, т.е. общей траектории системы в фазовом пространстве, получаемых при этом состояний вещества от состояний, которые могут быть получены расплавлением системы и ее последующей закалки.

Двумерная ионная система AB_2O_3 . Разработанная для двумерной системы частиц Леннарда-Джонса расчетная схема использовалась далее для моделирования пластической деформации двумерной ионной системы AB_2O_3 (рис. 5). Система состояла из большеразмерных катионов (А), малоразмерных катионов (В) и большеразмерных анионов (О) и содержала 1536 атомов (16×16 элементарных ячеек). Потенциал взаимодействия был выбран в виде

$$\Phi_{ij} = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) + \text{erfc}(Gr_{ij})Z_i Z_j / r_{ij}.$$

Величины А и ρ выбирались таким образом, чтобы минимум потенциала соответствовал расстоянию между большеразмерными ионами $R_0 = 2.4 \text{ \AA}$, величина потенциала в минимуме была не меньше 75% от величины кулоновского взаимодействия. Задавалась одноосная деформация по оси у, температура поддерживалась постоянной путем перенормировки скоростей всех частиц и состав-

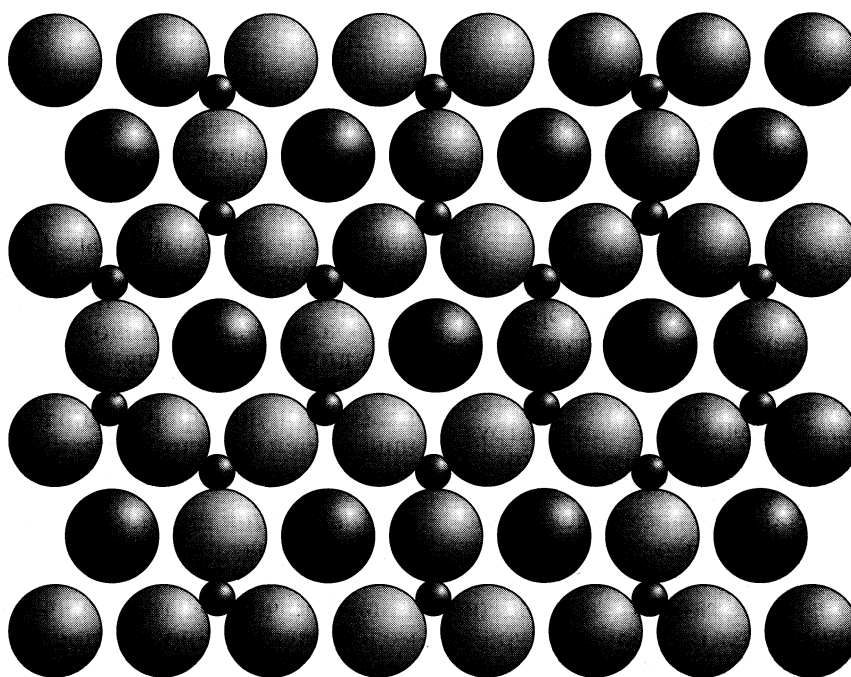


Рис. 5. Фрагмент системы AB_2O_3 .

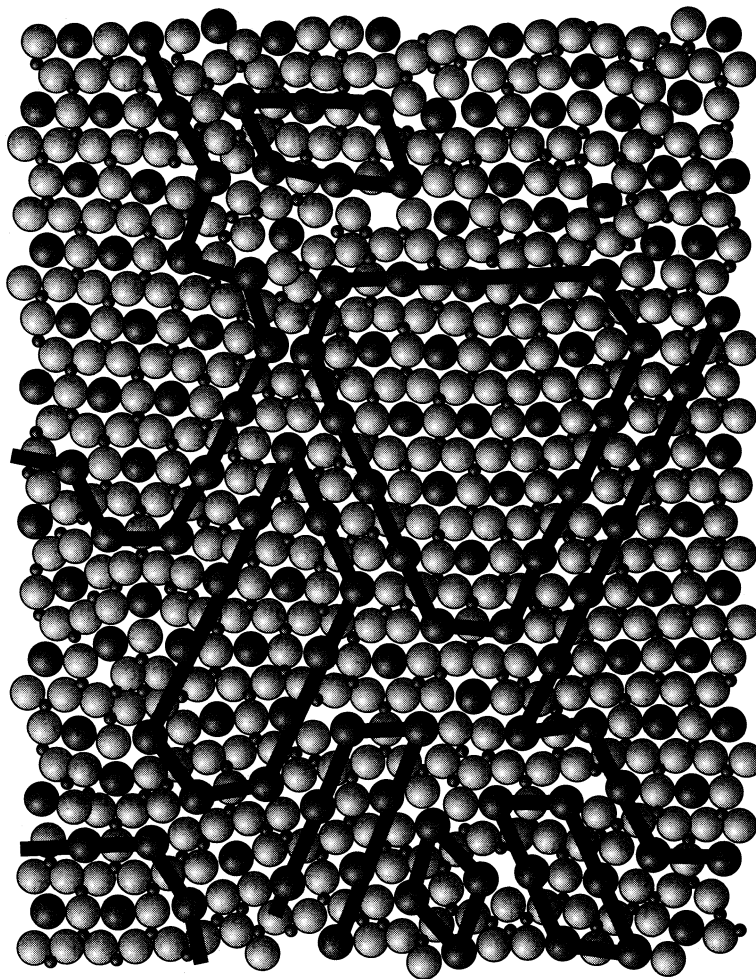


Рис. 6. Система на стадии пластического течения для зарядового соотношения (1). Выделены области, сохраняющие в процессе деформирования исходную структуру.

ляла 0.04 отн. ед. (400 К). Были рассмотрены два случая с различным зарядовым соотношением между ионами:

$$Z_A = +1, \quad Z_B = +2.5, \quad Z_0 = -2, \quad (1)$$

$$Z_A = +4, \quad Z_B = +1, \quad Z_0 = -2. \quad (2)$$

На начальном этапе развития деформации происходит локальное изменение структуры. Дислокация, проходя по кристаллу, оставляет за собой разупорядоченный "след". Это вызвано тем, что исходное строение модельной системы затрудняет прямой сдвиг двух соседних плотноупакованных слоев из-за отталкивания большего размера катионов. Чтобы осуществить прохождение дислокации, требуется локальная перестройка структуры в ее ядре. Возникающие нарушения структуры накапливаются, и в результате на этапе пластического течения формируется особое структурное состояние (рис. 6). В модельной системе можно выделить области, сохраняющие исходную структуру. Такие области отделены друг от друга

аморфной прослойкой. В зависимости от зарядового соотношения между мало- и большего размера катионами структурные мотивы в разупорядоченных областях различны: в случае (1) мы наблюдаем сближение большего размера катионов, в (2) – меньшего размера. Основная характеристика разупорядоченных областей – их неоднородность, т.е. наличие плотных групп анионов и меньшего размера катионов. Эти группы, содержащие до десяти атомов, слабо связаны между собой. Подобное атомное расположение облегчает пластическую деформацию и приводит к понижению общей энергии системы в результате уменьшения упругих напряжений.

Трехмерная система частиц Леннард-Джонса. Модельная система содержала 5324 ($11 \times 11 \times 11$ элементарных ячеек ГЦК структуры, содержащих по четыре атома в ячейке) частицы, взаимодействующие посредством парного потенциала Леннард-Джонса. Классические уравнения движения частиц решались с помощью метода Рунге-Кутты, основанного на формулах Дормана

и Принса шестого (седьмого) порядка точности с оценкой ошибки по седьмому порядку точности. Исследовалась сдвиговая деформация системы с использованием алгоритма, разработанного для двумерных моделей. Основные результаты получены для скорости движения границы 0.45 отн. ед. В системе поддерживалась постоянная температура 0.15 отн. ед., на границах x и z поддерживалось постоянное давление 1.0 отн. ед. Аналогично двумерной модели, трехмерная система также после зарождения дислокаций переходила в квазистационарное состояние пластического течения.

С использованием методов анализа многогранников Вороного атомов системы [7] можно получить количественные характеристики, описывающие структурное состояние системы. Например, на рис. 7 приведено распределение многогранников по сферичности. Сферичность – отношение объема многогранника к его поверхности, нормированное так, чтобы для сферы данная мера равнялась единице. Сферичность отражает деформационные искажения структуры, зависит от числа и расположения атомов в ближайшем окружении, т.е. от количества и формы граней. На рис. 7 представлены распределения многогранников Вороного по сферичности на этапе пластического течения, для расплава при $T = 3.0$, стекла замороженного от температуры расплава до $T = 0.0$ и кристаллического состояния системы при $T = 0.15$ отн. ед. (температура моделирования пластического течения). Расчет для всех четырех случаев проводился при одной и той же плотности $\rho = 1.01864$ (равновесная плотность, полученная на этапе пластического течения). Расплав, стекло и кристалл радикально различаются по степени сферичности многогранников Вороного.

Распределение для случая пластического течения – суперпозиция распределений для кристалла, стекла и расплава. Оценочно, распределение по сферичности многогранников для пластически деформируемой системы содержит 55% распределения для стекла, 6% жидкостного и 39% кристаллического. Анализ расположения областей с различной структурой возможен с использованием построения Делоне [8]. Если рассматривать разбиение Делоне атомов системы на симплексы, т.е. на четверки атомов, являющихся ближайшими соседями и не содержащими внутри иных атомов системы, то можно ввести условные меры тетраэдричности (α_T) и октаэдричности (α_O) подобных симплексов [7, 8].

$$\alpha_T = \sum_{i < j} (l_i - l_j)^2 / 15 \langle l \rangle^2,$$

$$\alpha_O = \sum_{i < j; i, j \neq m} (l_i - l_j)^2 / 10 \langle l \rangle^2 + \sum_{i \neq m} (l_i - l_m / \sqrt{2})^2 / 5 \langle l \rangle^2.$$

Здесь l_i – длины ребер данного симплекса, $\langle l \rangle$ – средняя длина ребер, l_m – длина максимального реб-

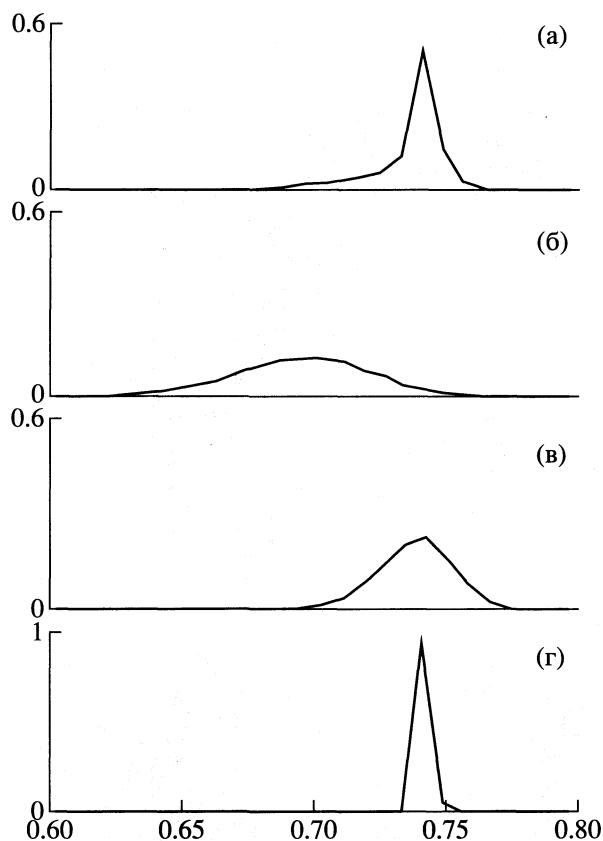


Рис. 7. Распределение многогранников Вороного по сферичности. Пластическое течение (а), жидкость (б), стекло (в), кристалл (г).

ра симплекса с учетом того, что одно ребро идеального квартоктаэдра в $\sqrt{2}$ раз длиннее остальных.

Данные меры отражают близость формы симплекса к правильному тетраэдру или правильному квартоктаэдру (четверть правильного октаэдра), т.е. близость локальной структуры к идеальной кристаллической. Возможно отсортировать либо наиболее совершенные симплексы, либо несовершенные и выделить их на графике. На рис. 8 изображены центры симплексов Делоне, а сопряженные общей гранью симплексы показаны в виде линии, соединяющей их центры. Наиболее совершенную форму (тетраэдрическую или квартоктаэдрическую) имеют 20% симплексов Делоне (рис. 8б). Области с наиболее совершенной структурой характеризуются компактным видом и отделены друг от друга прослойкой, с менее совершенной структурой (рис. 8). Зерно не имеет хорошо оформленной двумерной границы, структура границы – фрактальной природы.

На рис. 8а представлено 10% симплексов с наиболее несовершенной структурой. Области с несовершенной структурой находятся в промежутке между кристаллическими областями. Выделяется одна или две цепи “плохих” симплексов,

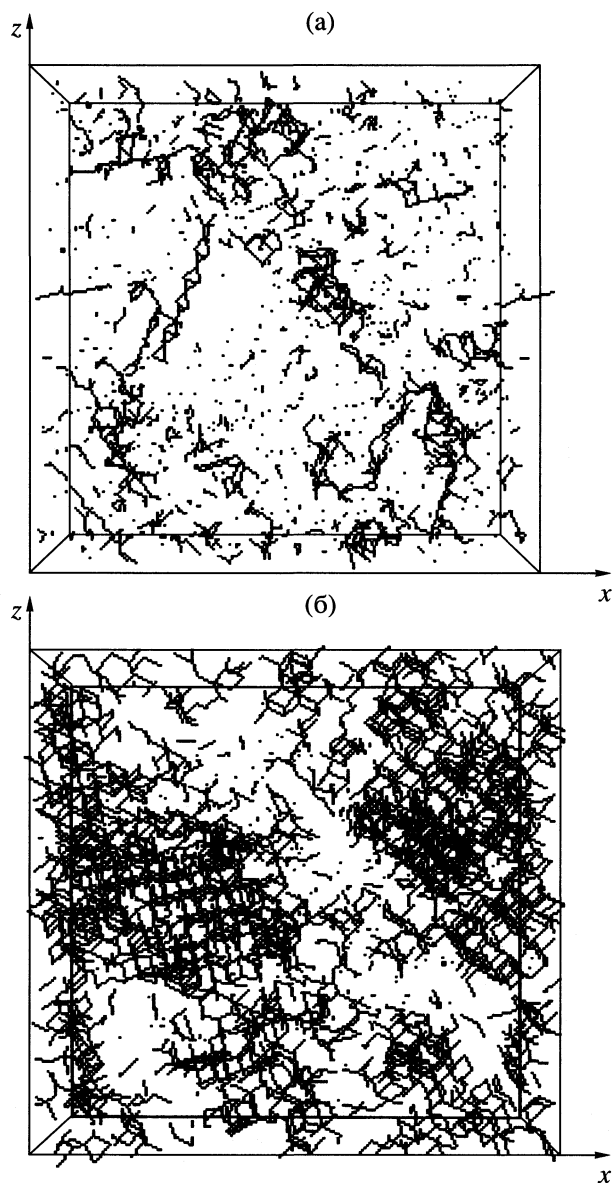


Рис. 8. Наименее совершенные (а) и наиболее совершенные (б) симплексы Делоне для системы на этапе пластического течения.

пронизывающих области с совершенной структурой. Эти цепи можно идентифицировать как дислокации, начинающиеся и кончающиеся на “границах” кристаллических зерен. Деформация исходного бездислокационного бесконечного трехмерного кристалла приводит к образованию дислокаций. Этот процесс становится возможным благодаря образованию между блоками областей с несовершенной структурой.

Конфигурация атомов, являвшаяся исходной для построения рис. 8, была выдержана при $T = 0.15$ (температура, поддерживаемая в системе во время деформации) в течение реального времени системы $\sim 1.0\text{--}2.0 \times 10^{-9}$ с. Структура системы при

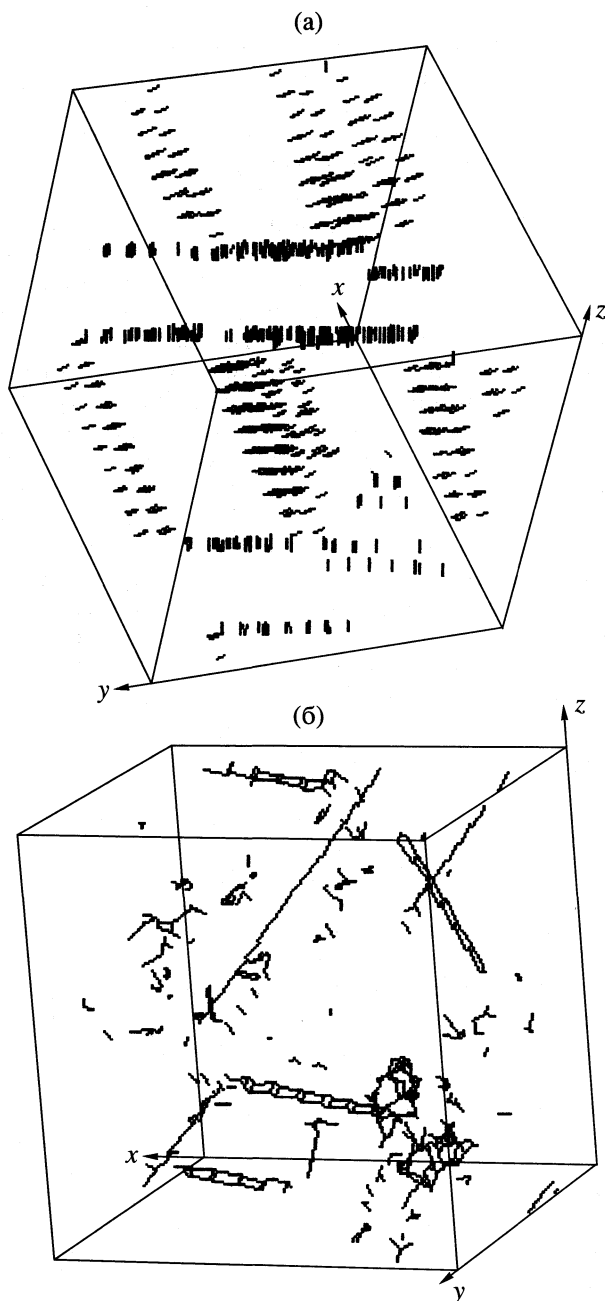


Рис. 9. Наиболее тетраэдричные (а) симплексы Делоне, симплексы, имеющие наименьшую совершенность (как октаэдричность, так и тетраэдричность) (б) для отрелаксированной системы.

этом претерпела радикальные изменения (рис. 9). Смежные по граням “хорошие” симплексы образуют ряд плоскостей, расположенных под разными углами друг относительно друга, что идентифицируется как плоскости нарушения чередования слоев плотной упаковки в ГЦК-структуре (дефекты кристаллографического сдвига).

На рис. 9б изображены наименее совершенные тетраэдры и квартоктаэдры, смежные по

граням между собой. По сравнению с рис. 8а, области с несовершенной структурой после релаксации имеют иное строение, чем на этапе пластического течения. В модели сформировались четко выраженные линейные дефекты двух типов: “лесенка” и “линия”, в системе остались точечные дефекты и их ассоциаты. Можно предположить, что линейные дефекты – ядра дислокаций, однако вопрос о соотношении наблюдающихся нами с помощью методов разбиения Вороного–Делоне дефектов с известными типами дислокаций остается пока открытым.

Моделирование структурных последствий механической активации трехмерных г.ц.к.-кристаллов Леннард-Джонса показывает, что описанные дефекты должны являться основным конечным результатом таких воздействий в эксперименте. Таким образом, МА простейшей одноатомной кристаллической структуры с последующей релаксацией в течении короткого времени дает кристаллический конечный продукт. Это полностью соответствует экспериментальным результатам МА простых металлов [4]. Основными дефектами являются двухмерные (границы блоков и плоскости кристаллографического сдвига) и одномерные дислокации. Однако собственно процесс механической активации не сводится только к образованию таких дефектов и их эволюции во времени. Высокую скорость массопереноса могут обеспечить прослойки между блоками со структурой подобной жидкости на этапе пластического течения.

Наличие в веществе при интенсивной пластической деформации областей со структурой, близкой к структуре жидкости, может объяснять близость некоторых химических изменений в обрабатываемых веществах тем изменениям, которые происходят при плавлении. Однако следует понимать, что в условиях движения блоков, ограничивающих данные квазижидкостные прослойки, характер атомных перемещений в них может существенно отличаться от подобного в реальной жидкости. В частности, это различие заключается в том, что перемещения атомов активируются полем механических напряжений, а не термическими факторами.

Работа была посвящена целиком рассмотрению последствий МА индивидуальных веществ. Для механохимических задач важным является понимание процессов, протекающих при совместной механической обработке различных веществ. В этом смысле полученные нами результаты в той части, в которой они иллюстрируют структуру вещества на контакте между различными кристаллическими блоками, могут оказаться полезными и понимания механохимических процессов. Отсутствие четко определенных границ между кристаллитами, наличие аморфной прослойки между ними, недостаточно высокая для плавления температура в межзеренной области заставляют искать иные, отличающиеся от классических, представ-

ления о процессах на межзеренном контакте в условиях протекания там химических реакций.

Таким образом, вещество во время пластического течения структурно организовано особым образом – в нем существуют кристаллические области, отделенные друг от друга разупорядоченной прослойкой. Для всех проанализированных двухмерных и трехмерных систем процессы качественно подобны. Пластическое течение осуществляется путем взаимных смещений и разворотов блоков, размером 10–20 межатомных расстояний. Разбиение системы на блоки эволюционирует во времени. Средние смещения атомов в блоке за времена порядка десятков атомных колебаний носят коррелированный характер. Связанный с этим массоперенос принципиально отличается от термически активированной диффузии.

Метод Вороного–Делоне при анализе структурного состояния деформируемой модели твердого тела позволяет математически строго выделять блочное строение при пластическом течении. Для межблочных прослоек установлено, что особенности геометрического расположения атомов в них подобны случаю жидкости при эффективной температуре порядка 30% от температуры плавления. Релаксация метастабильного состояния, наблюдающегося на этапе пластического течения, после снятия внешнего механического воздействия приводит к исчезновению наименее совершенных областей. Метод разбиения Вороного–Делоне позволяет также выявить и разделить различные структурные дефекты: дислокации, дефекты упаковки, ассоциаты точечных дефектов.

Работа выполнена в рамках гранта № REC–008 US Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32523а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Болдырев В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 2228.
2. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986.
3. *Ермаков А.Е., Юрчиков Е.Е., Баринов В.А.* // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 52. Вып. 6. С. 1184.
4. *Павлюхин Ю.Т., Манзанов Ю.Е., Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В.* // Изв. СО РАН. Сер. хим. наук. 1981. № 14. С. 84.
5. *Pavlukhin Yu.T., Boldyrev V.V.* // Reviews of Solid State Science. 1988. V. 4. P. 603.
6. *Gerasimov K.B., Boldyrev V.V.* // Int. J. Mechanochemistry and Mechanical Alloying. 1994. № 3. P. 135.
7. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск, 1994.
8. *Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Лучников В.А.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 1. С. 53.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 543.544.547.583.5

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ЦИСТЕИНА
НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ КУ-2-8**

© 2001 г. Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина

Воронежский государственный университет

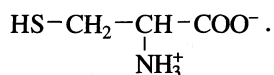
Поступила в редакцию 03.04.2000 г.

Изучены закономерности сорбции биополярного иона цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме. Получены термокинетические кривые поглощения аминокислоты. Дана оценка термодинамическим функциям сорбции цистеина. Установлено, что процесс сорбции аминокислоты экзотермичен. Показано, что на начальном этапе взаимодействие цистеина с катионитом определяется энтальпийной составляющей, а в последующем преобладает энтропийный вид сорбции.

Сорбция аминокислот ионообменниками имеет специфический характер, что обусловлено размерами и строением аминокислот, а также поведением их в водных растворах. Представленные в литературе сведения указывают на исключительную роль дополнительного взаимодействия, проявляющегося в избирательности ионного обмена [1–3]. Сделанные на основе этих результатов выводы указывают, что максимальная сорбция аминокислот ионитами достигается в области существования цвиттер-иона, и избирательность ионного обмена возрастает при переходе к более сложным по структуре цвиттер-ионам. Рассматривая влияние на сорбционную способность структуры аминокислот, нельзя не учитывать эффектов их ассоциации в растворе. В зависимости от механизма образования ассоциатов это взаимодействие может иметь энтальпийный или энтропийный характер [4, 5]. Оценка термодинамических характеристик сорбции аминокислот различного строения позволит внести ясность в понимание природы взаимодействий в системе ионит–аминокислота и установить влияние на них структуры аминокислоты. Представляет интерес рассмотреть закономерности сорбции цистеина, имеющего в боковом радикале дополнительную тиольную группу, которая придает ему ряд характерных свойств [6]. Задачей настоящей работы является определение термодинамических характеристик сорбции цвиттер-иона цистеина на сульфокатионите КУ-2-8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию цистеина проводили из растворов, в которых аминокислота присутствовала в виде биополярного иона



Сорбционное равновесие изучали на сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме в статических условиях методом переменных концентраций при температуре 293 К. Анализ цистеина в равновесном растворе осуществляли спектрофотометрическим методом при длине волны 193 нм [7]. Для контроля поглощенного количества цистеина последний десорбировали с ионита после отделения его от равновесного раствора. В равновесном растворе потенциометрически определяли содержание ионов H^+ .

Для разбавленных растворов представляется обоснованным определять концентрационную константу ионного обмена как коэффициент избирательности ионного обмена K , который при заданном составе системы рассчитывался по экспериментальным данным. Эта величина в системе катионит–цвиттерион аминокислоты будет описываться формулой (1), когда аминокислота поглощается из разбавленных растворов, и предполагается преимущественно ионообменный механизм сорбции [8, 9]

$$K = \bar{q} c_{\text{H}^+} \bar{V} / (E - \bar{q}) c, \quad (1)$$

где q – количество поглощенных ионов цистеина в фазе ионита, ммоль/г а.с.с. (а.с.с. – абсолютно сухой сорбент); \bar{V} – удельный объем ионита, $\text{см}^3/\text{г}$; c_{H^+} – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, ммоль/ см^3 ; c – концентрация аминокислоты в равновесном растворе, ммоль/ см^3 ; E – полная обменная емкость ионита, ммоль/г.

Расчет коэффициента ионного обмена по формуле (1) оправдан, так как концентрация аминокислот в растворе мала, и активность воды в ходе реакции остается практически постоянной.

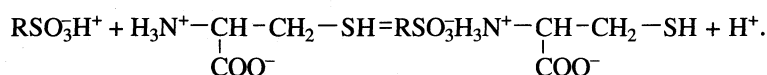
Измерение тепловых эффектов в процессе взаимодействия сульфокатионита с аминокислотой проводили на дифференциальном микрокалориметре МИД-200 при 293 К [10]. Энтальпия

ионообменного процесса определялась отношением выделившегося количества теплоты к количеству сорбированных цвиттер-ионов аминокислоты [11]. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2%. Энергию Гиббса ионного обмена и энтропийный фактор рассчитывали согласно данным [1, 2]. Для получения информации о взаимодействии аминокислоты с ионитом применяли метод инфракрасной спектроскопии. Спектры снимали на приборе Specord-75-IR. Интерпретацию спектров осуществляли, используя [12, 13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

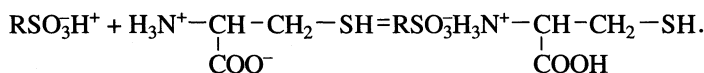
На рис. 1 приведена изотерма сорбции цвиттер-иона цистеина на сульфокатионе КУ-2-8 в Н-

форме при 293 К. Изотерма в исследуемой области концентраций внешнего раствора цистеина имеет сложный вид, что предполагает кооперативный характер взаимодействия в рассматриваемой системе [1–3]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в области концентраций аминокислоты от 0.002 до 0.02 моль/дм³ сорбция цистеина протекает преимущественно по ионообменному механизму. Присутствие на спектрограмме сульфокатионита в аминокислотной форме полосы поглощения (1600–1560 см⁻¹), соответствующей валентным колебаниям COO⁻-группы, свидетельствует о протекании сорбции с выделением ионов Н⁺ в равновесный раствор:



Методом потенциометрического титрования установлено увеличение концентрации ионов Н⁺ в равновесном растворе по мере сорбции аминокислоты (рис. 2). Наличие полосы поглощения для сульфокатионита в области 1755–1700 см⁻¹,

характерной для протонированной карбоксильной группы, проявляется для концентрации цистеина во внешнем растворе более 0.015 моль/дм³. Данный факт указывает на возможность следующего механизма сорбции аминокислоты



Взаимодействие цистеина с сульфокатионитом характеризуется значительными величинами констант ионного обмена (рис. 3). В рассматриваемой области концентраций аминокислоты зависимость константы ионного обмена от концентрации цистеина выражается кривой с максимумом.

Избирательность сорбции цистеина возрастает, а затем падает с увеличением мольной доли аминокислоты в фазе сорбента.

Рассмотрены термодинамические закономерности сорбции цвиттер-иона цистеина по мере увеличения концентрации аминокислоты во

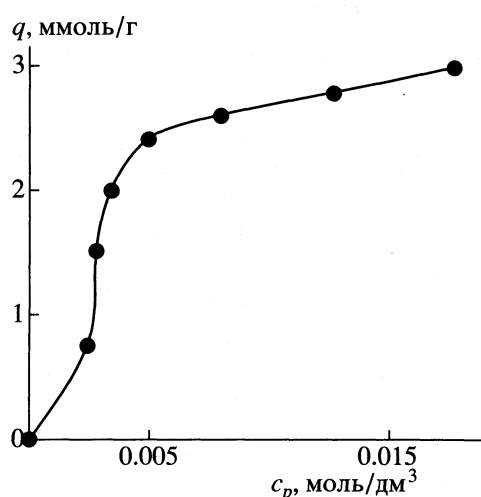


Рис. 1. Изотерма сорбции цвиттер-ионов цистеина на сульфокатионите КУ-2-8.

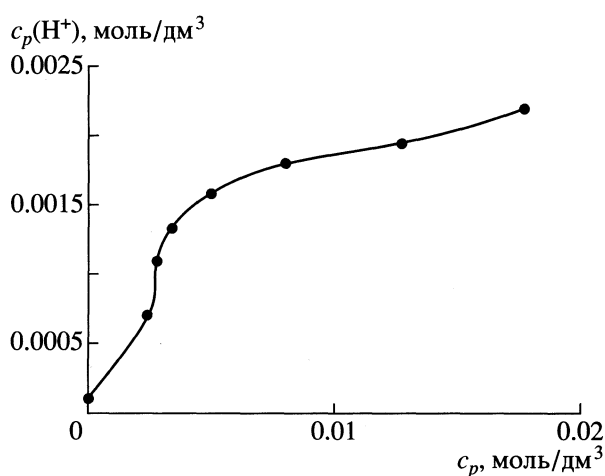


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации ионов водорода от концентрации цистеина в равновесном растворе.

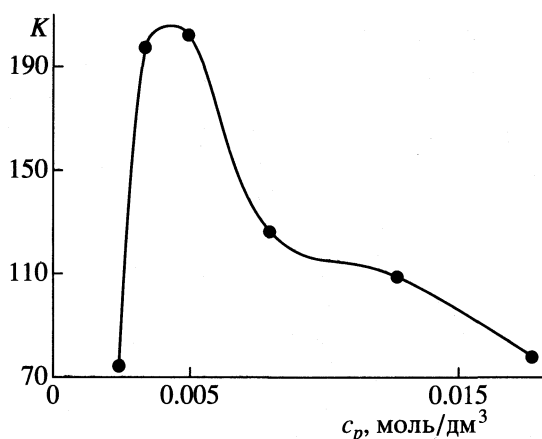


Рис. 3. Зависимость констант ионного обмена цвиттер-ионов цистеина от концентрации цистеина в равновесном растворе.

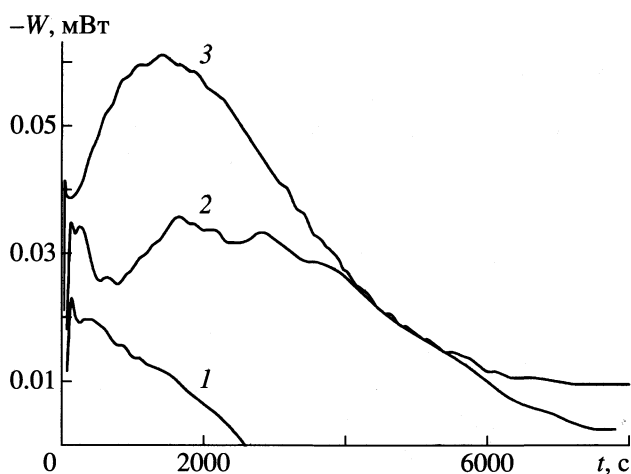


Рис. 4. Термокинетические кривые сорбции цвиттер-ионов цистеина на КУ-2-8 из растворов с различной концентрацией: 1 - 0.010, 2 - 0.015; 3 - 0.020 моль/дм³.

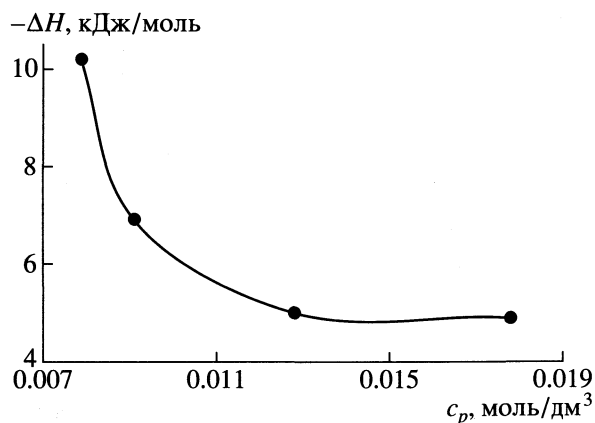
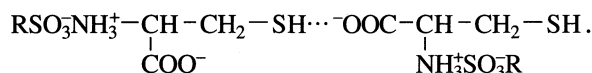


Рис. 5. Зависимость энтальпии сорбции цистеина на КУ-2-8 от концентрации цистеина в равновесном растворе.

внешнем растворе. Получены термокинетические кривые сорбции аминокислоты на сульфокатионите в области концентраций, где предполагается, что сорбция в основном протекает по ионообменному механизму. На термокинетических кривых наблюдается два максимума, которые проявляются в начальный период процесса и указывают на стадийный характер сорбции аминокислоты (рис. 4). Интенсивность максимумов и длительность процесса изменяются с ростом концентрации цистеина во внешнем растворе. Увеличение концентрации аминокислоты в растворе в 2 раза приводит к возрастанию интенсивности второго максимума в ~3 раза, а длительности процесса - в 4 раза. Это различие может быть обусловлено проявлением эффектов дегидратации ионита и образования ассоциатов аминокислоты, которые увеличиваются с ростом концентрации цвиттер-иона в фазе сорбента [3-5].

Процесс поглощения цистеина в исследуемом интервале концентраций экзотермичен и характеризуется падением экзотермичности по мере поглощения аминокислоты (рис. 5). Резкое изменение энтальпии в области малых концентраций цистеина и незначительное уменьшение экзотермичности с последующим ростом содержания аминокислоты показывают, что поглощение первых ионов отличается от связывания последующих. Можно полагать, что экзоэффект взаимодействия ионов компенсируется эндотермическим эффектом, обусловленным дегидратацией ионита и изменением структуры воды под влиянием аминокислоты. О влиянии аминокислоты на структуру воды свидетельствуют данные [4, 14]. По мере заполнения сорбента аминокислотой наблюдается возрастание положительной величины энтропийного фактора (рис. 6), что может быть обусловлено слабыми взаимодействиями между сорбентом и сорбатом, а также дополнительными взаимодействиями между сорбированными ионами цистеина



Колебания SH-групп сорбированных ионов цистеина проявляются в области 2600-2550 см⁻¹. Подтверждением образования водородных связей между сорбированными молекулами аминокислоты является наличие полос поглощения при 1632 см⁻¹, 3005 см⁻¹ (колебания NH₃⁺-групп, связанных с COO⁻-группами), увеличение интенсивности полосы, характерной для SH-группы и смещение ее в сторону меньших частот на 92 см⁻¹. Приведенные выше формулы не учитывают образование гидратных структур, входящих в состав комплексов "сорбат-вода-сорбат".

Энтропийные характеристики сорбции аминокислот являются сложными функциями и содер-

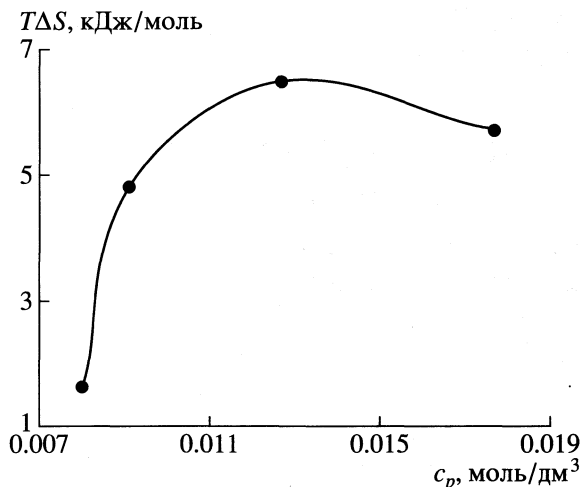


Рис. 6. Зависимость энтропийного фактора сорбции цистеина на КУ-2-8 от концентрации цистеина в равновесном растворе.

жат в первом приближении две составляющие. Одна из них отражает изменение структурных характеристик ионита под влиянием образующихся ассоциатов аминокислоты. Другая составляющая связана с компенсацией разрушающего действия цвиттер-ионной части молекулы аминокислоты стабилизирующим воздействием на структуру воды ее гидрофобного радикала.

Направление изменения термодинамических характеристик показало, что на начальном этапе взаимодействие цистеина с ионитом определяется энтальпией процесса, а в последующем преобладает энтропийная составляющая энергии Гиббса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
2. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.
3. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
4. Абросимов В.К., Сибрина Г.В. // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 3. С. 60.
5. Lilley T.H. Chemistry and Biochemistry of amino acids. N.Y.: Chapman Hall, 1985. 684 p.
6. Дюга Г., Пенни К. Биоорганическая химия. М.: Мир, 1983. 512 с.
7. Рожнова О.И., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1265.
8. Савицкая Е.М., Яхонтова А.Ф., Ныс П.С. Ионнообменная технология биологически активных веществ и ионный обмен. М., 1981. С. 229.
9. Селеменев В.Ф., Чиканов В.П., Фрелих П. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3330.
10. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1991. 102 с.
11. Гаджиев С.Н., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н., Керман С.В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2848.
12. Чиргадзе Ю.Ч. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М.: Наука, 1985. 135 с.
13. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
14. Букин В.А., Сарвазян А.П., Харакоз Д.П. // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 45.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЙНОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ**

© 2001 г. Л. А. Белякова, Н. Н. Власова, Л. П. Головка,
А. М. Варварин, Д. Ю. Ляшенко, Н. Г. Стукалина

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 11.04.2000 г.

Предложено использовать для повышения сорбционной способности кремнезема по отношению к монокарбоновым кислотам химическое модифицирование его поверхности азотсодержащими органическими реагентами. Разработаны методы химического закрепления имидазола и N-винил-2-пирролидона на поверхности кремнезема, а также способы получения монофункциональных кремнеземных сорбентов. С помощью программы GRFIT с использованием модели диффузного слоя выполнен расчет содержания протонированных и депротонированных групп на поверхности синтезированных органо кремнеземов с отличающейся основностью функциональных групп. Изучена сорбция бензойной и салициловой кислот в зависимости от pH раствора на поверхности гидроксильированных аморфных кремнеземов и кремнеземов, модифицированных основными N-винил-2-пирролидил-, имидазол- или аминопропильными группами. Выявлен вклад гидрофобных и электростатических взаимодействий в адсорбцию органических кислот. Установлено, что максимальная адсорбция органических кислот совпадает со значением pH, при котором пересекаются кривые нарастающей концентрации аниона органической кислоты и убывающей концентрации протонированных функциональных групп аминопропил кремнезема.

Разработка новых методов синтеза сорбентов, обладающих высокой селективностью по отношению к органическим кислотам, является важной научной и практической задачей. Неорганические носители, прежде всего кремнеземные, представляются наиболее перспективными для получения сорбентов органических кислот, так как они имеют высокую химическую устойчивость, не набухают при контакте с растворами, обладают достаточной термической и бактериальной устойчивостью. Поверхность гидроксильированного аморфного кремнезема содержит в качестве функциональных групп силанолы, имеющие слабокислотный характер (константа ионизации силанольных групп составляет 10^{-7} – 10^{-9}). Поэтому сорбция органических кислот на поверхности гидроксильированного кремнезема невелика.

Химическое модифицирование поверхности кремнезема является удобным методом направленного изменения его сорбционной избирательности. Повышение сорбционной способности кремнезема по отношению к органическим кислотам может быть достигнуто введением в поверхностный слой кремнезема (в качестве функциональных групп) групп основного характера.

В настоящей работе изучена сорбция органических кислот на поверхности монофункциональных органо кремнеземов с отличающейся основностью привитых азотсодержащих групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве исходных гидроксильированных аморфных кремнеземов использовали пирогенный непористый диоксид кремния – аэросил А-300 и А-380 и макропористый кремнезем – силохром марки С-120 (табл. 1, 2). Химические реактивы (трихлорсилан, γ -аминопропилтриэтоксисилан, 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин, имидазол, N-винил-2-пирролидон, салициловая и бензойная кислоты) использовались без дополнительной очистки. Удельную поверхность изучаемых кремнеземных сорбентов определяли двумя способами: 1) по тепловой десорбции азота на газометре ГХ-1 и 2) на основании данных по адсорбции метанола, полученных в весовой адсорбционной установке с пружинными кварцевыми весами [1].

Концентрацию функциональных групп гидроксильированных и модифицированных основными группами кремнеземов определяли потенциометрическим титрованием отдельных навесок [2]. Навески 0.1 г; раствор-титрант 0.1 М NaOH (или 0.1 М HCl) + 0.1 М NaCl; объем раствора 30 мл; время контакта для модифицированных основными группами кремнеземов 4, для гидроксильированных кремнеземов 24 ч; при pH равновесного раствора более 9 вводили поправку на растворение кремнезема [3]. В случае гидроксильированных кремнеземов титрование проводили в абсолютном этиловом спирте [4]. Константы ионизации функциональных групп кремнеземов рассчитывали из результатов потенциометрического тит-

Таблица 1. Физико-химические параметры гидроксильированных и модифицированных основными группами кремнеземов

Сорбент	Исходный кремнезем	$s_{уд}$, м ² /г	Функциональная группа	Содержание функциональных групп, ммоль/г		pK_a
				pH-титрование	ДТГ-анализ	
1	Аэросил А-300	300	силанольная	1.00	0.97	8.68
2	Силохром С-120	118	силанольная	0.40	0.43	7.85
3	Аэросил А-300	161	N-винил-2-пирролидоновая	0.98	1.13	3.75
4	Силохром С-120	112	имидазольная	0.25	0.22	4.55
5	Силохром С-120	116	аминопропильная	0.25	0.24	6.90
6	Аэросил А-380	375	аминопропильная	1.52	1.28	6.80

Таблица 2. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектре и их отнесение

Сорбент	ν , см ⁻¹	Отнесение	Сорбент	ν , см ⁻¹	Отнесение
1	3750	$\nu(\text{SiO-H})$	4	1570	$\nu(\text{C=C})$
2	3750	$\nu(\text{SiO-H})$		1445, 1545	$\nu(\text{C-N})$ имидазольного кольца
3	2990, 2995, 2930, 2885	$\nu(\text{C-H})$		1470	$\delta(\text{N-H})$ вторичных аминогрупп
	1670	$\nu(\text{C=O})$	5	3375, 3315	$\nu(\text{N-H})$
	1490, 1460	$\nu(\text{лактадного кольца})$		2983, 2940, 2880	$\nu(\text{C-H})$
	1420, 1365	$\delta(\text{C-H})$		1590	$\delta(\text{N-H})$
				1460, 1425, 1380	$\delta(\text{C-H})$

рования по уравнению Гендерсона–Гассельбаха $pK = pH + \lg(1 - \alpha)/\alpha$ для разных степеней ионизации поверхности α [2, 3, 5]. Кажущиеся константы кислотности pK_a определяли экстраполяцией для $\alpha \rightarrow 0$.

ИК-спектры гидроксильированных и модифицированных кремнеземов записывали в виде спрессованных пластинок в вакуумируемой кварцевой кювете с флюоритовыми стеклами на двухлучевом спектрофотометре ИКС-29 в интервале 4000–1200 см⁻¹. Термодеструкцию модифицированных кремнеземов изучали с помощью термогравиметрического анализа (дериватограф “Q-1500 D”, $T = 25\text{--}1000^\circ\text{C}$, ДТА = 100 мВ, ДТГ = 250 мВ, ТГ = 20–50 мг, скорость нагрева 10 К/мин). Точность определения концентрации функциональных групп 5% [6, 7].

Адсорбцию органических кислот изучали в статических условиях при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. К 10 мл раствора кислоты (1 мМ бензойной кислоты и 0.5 мМ салициловой кислоты) добавляли навеску кремнезема (0.05 г). Устанавливали необходимое значение pH (в интервале от 2 до 8), выдерживали суспензию при перемешивании 1 ч при использовании аэросила и полученных на его основе модифицированных сорбентов. В случае использования модифицированных силохромов суспензию выдерживали в течение 24 ч. Предварительно было установлено, что этого времени

достаточно для достижения равновесия. Измеряли значение pH раствора с помощью иономера универсального ЭВ-74. Суспензию кремнезема центрифугировали (2000 об/мин, 5 мин), отделяли равновесный раствор и определяли в нем концентрацию органической кислоты спектрофотометрически (спектрофотометр Спекорд М-40). Величины адсорбции кислот определяли по разности концентраций исходного и равновесного растворов.

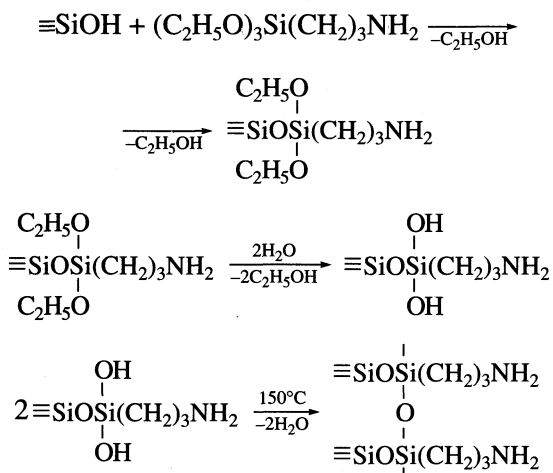
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Органические амины относятся к соединениям с ярко выраженными основными свойствами. Основность аминов зависит от структурных факторов и электронных эффектов заместителей. По протонакцепторной способности алифатические амины располагаются в ряд: первичные амины < вторичные амины < третичные амины. Основность гетероциклических соединений, содержащих азот в цикле, меньше, чем основность алифатических аминов. Амиды кислот являются очень слабыми основаниями. Присоединение протона к амидам происходит, как правило, по атому кислорода [8]. Можно было ожидать, что привитые к поверхности кремнезема азотсодержащие группы различного строения будут не только увеличивать сродство органических кислот к поверхности кремнезема, но и определять

величину и рН-интервал сорбции в зависимости от их строения.

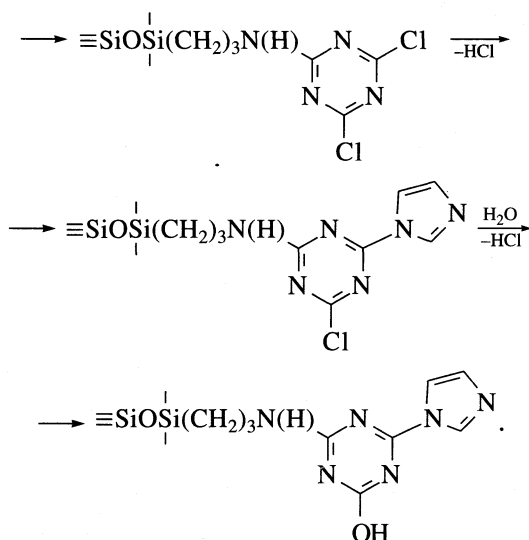
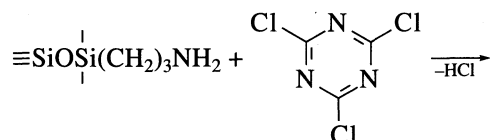
Для проверки этого предположения нами были синтезированы три кремнезема, химически модифицированные алифатическими первичными аминогруппами; функциональными группами, содержащими пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота; амидными группами, присутствующими в пятичленных гетероциклических соединениях. Протекание химических реакций в поверхностном слое было доказано с помощью ИК-спектрального контроля всех стадий модифицирования кремнезема, а также термогравиметрического и химического анализа поверхностных соединений.

Химическое закрепление аминопропильных групп на поверхности кремнезема, предварительно термовакуумированного при 700°C в течение 8 ч (концентрация изолированных силанольных групп составляла 2.15–2.20 мкмоль/м², что согласуется с данными [9]), было осуществлено в условиях, исключающих образование олигомеров γ -аминопропилтриэтоксисилана [10]. Последующий гидролиз эфирных групп и термообработка модифицированного кремнезема при 150°C обеспечивали образование дополнительных силиксановых связей на поверхности кремнезема:



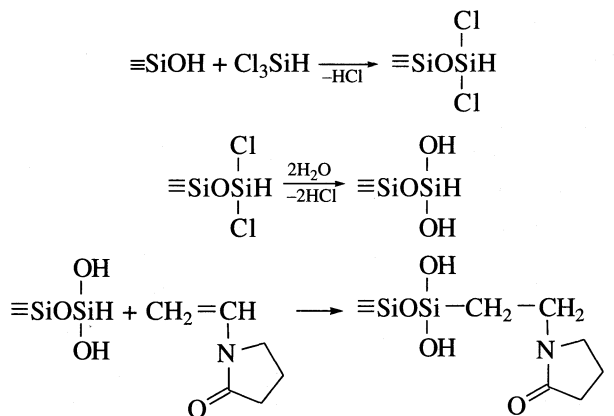
Полученный кремнезем не содержит никаких других функциональных групп, кроме аминопропильных. Основные физико-химические характеристики для исходных и модифицированных кремнезёмов приведены в табл. 1.

Синтез кремнезема, модифицированного функциональными группами, содержащими пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота (имидазол), был осуществлен с использованием метода химической сборки:



Все реакции в поверхностном слое кремнезема протекали со 100% выходом [11]. Таким образом, в результате химической сборки поверхность модифицированного кремнезема содержала только имидазолильные группы (табл. 1, 2).

Для закрепления амидных групп на поверхности кремнезема использовали метод твердофазного гидросилилирования [12], а в качестве азотсодержащего реагента N-винил-2-пирролидон:



Синтезированные модифицированные кремнеземы с основными азотсодержащими группами имеют высокую гидролитическую, химическую и термическую устойчивость. Они выдерживают длительный контакт с водой и органическими растворителями (толуол, диоксан, бензол) в аппарате Сокслета, не разрушаются при контакте с минеральными кислотами. Термодеструкция модифицирующего слоя кремнезема на воздухе начинается при 250°C, в вакууме при 400°C. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики кремнезёмов, модифицированных основными группами. Удельная поверхность кремнезёмов в процессе модифицирования закономерно уменьшается. Величины констант ионизации силанольных групп исходных кремнезёмов согласуются с литературными данными [13].

Константы ионизации азотсодержащих основных групп модифицированных кремнезёмов увеличиваются (а константы протонирования соответственно уменьшаются) в ряду: аминопропильная группа > имидазольная группа > N-винил-2-пирролидоновая группа. Как и предполагалось, амидные группы, закрепленные на поверхности кремнезема, имеют наименьшую основность. Вместе с тем основность амидных групп, химически иммобилизованных на поверхности кремнезема, выше, чем у алифатических амидов, и несколько выше, чем у индивидуального N-винил-2-пирролидона. Известно, что усиления основных свойств амидного азота можно добиться, замещая атомы водорода аминогруппы на метильные [8]. Кроме того, основность циклических амидов выше, чем алифатических. Повышение основности привитых амидных групп по сравнению с основностью исходного модификатора (N-винил-2-пирролидона), по-видимому, связано с тем, что в результате реакции твердофазного гидросилилирования N-винил-2-пирролидона на поверхности кремнезема в качестве одного из заместителей у атома азота вместо непредельной винильной группы в N-винил-2-пирролидоне выступает $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ группа поверхности кремнезема.

Основность привитых аминопропильных ($\text{p}K_a = 6.90$) и имидазольных ($\text{p}K_a = 4.55$) групп ниже, чем основность алифатических аминов ($\text{p}K_a = 10.7$) и индивидуального имидазола ($\text{p}K_a = 7.03$). Снижение основности характерно для функциональных органических групп, закрепляемых на поверхности кремнезема. Уменьшение основности привитых к поверхности кремнезема функциональных групп связано с перераспределением электронной плотности в поверхностном слое сорбентов за счет ($\text{p}\pi\text{-d}\pi$)-сопряжения в связях Si-O массивного заместителя (кремнезема) [14, 15].

Синтезированные модифицированные кремнезёмы с различной основностью функциональных азотсодержащих групп, а также гидросилированные кремнезёмы были исследованы в сорбции двух органических кислот – бензойной и салициловой. Для этого предварительно была изучена зависимость спектров поглощения растворов кислот от pH. Для бензойной кислоты было установлено, что в интервале pH от 2 до 8 изменяется положение и интенсивность максимума полосы поглощения от 230 нм ($\epsilon = 11600$) до 224 нм ($\epsilon = 9000$). В спектре поглощения салициловой кислоты наблюдается изменение положения максимума от 303 нм (pH 2) до 296 нм (pH 4–8). При этом интенсивность полосы поглощения остается практически постоянной, $\epsilon = 3500$. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [16].

Была изучена адсорбция бензойной и салициловой кислот на исходном гидросилированном и

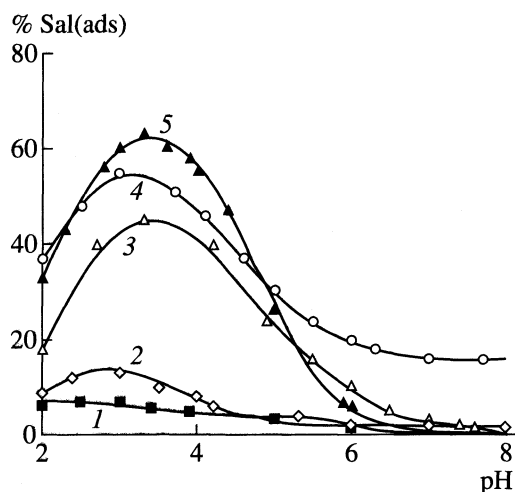


Рис. 1. Зависимости адсорбции салициловой кислоты от pH на поверхности различных кремнезёмов: гидросилированного исходного аэросила (1), аэросила, модифицированного N-винил-2-пирролидоном (2), имидазолсилохрома (3), аминопропилсилохрома (4) и аминопропилаэросила (5).

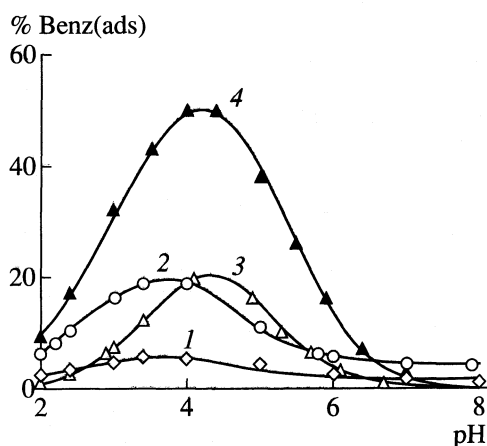


Рис. 2. Зависимости адсорбции бензойной кислоты от pH на поверхности различных кремнезёмов: аэросила (1), модифицированного N-винил-2-пирролидоном (2), имидазолсилохрома (3) и аминопропилаэросила (4).

модифицированных кремнезёмах из водных растворов в зависимости от pH. Полученные данные представлены на рис. 1 и 2. Адсорбция салициловой кислоты на гидросилированном кремнеземе незначительна (до 8% от исходной концентрации) и практически не зависит от pH исходного раствора. В исходном растворе кислоты при $\text{pH} > 2$ увеличивается концентрация аниона и уменьшается концентрация нейтральной формы. При более высоких значениях pH, когда начинается диссоциация силанольных групп поверхности, адсорбция салициловой кислоты уменьшается практически до нуля. Электростатическое отталкивание препятст-

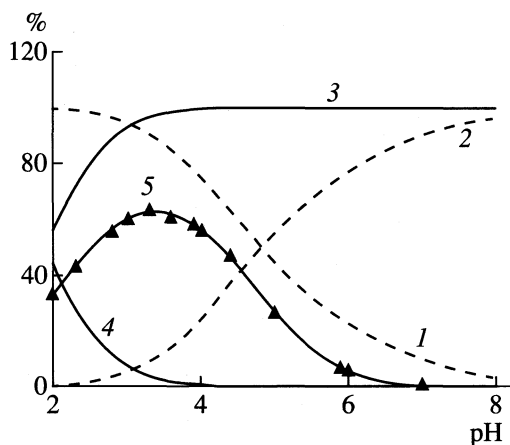


Рис. 3. Диаграммы распределения протонированных и депротонированных аминокислот на поверхности аминопропилаэросила (1 — $\text{SiO}_2\text{NH}_3^+$, 2 — $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$); кислотно-основных форм салициловой кислоты в растворе HSal^- (3), H_2Sal (4) и адсорбция салициловой кислоты на поверхности аминопропилаэросила в зависимости от pH (5).

вует адсорбции. По-видимому, адсорбция салициловой кислоты определяется гидрофобными взаимодействиями. Степень гидрофобности молекулы может быть охарактеризована константой распределения между неполярным растворителем (наиболее часто для исследования распределения используется *n*-октанол) и водой [17]. Салициловая кислота в результате образования внутримолекулярной водородной связи характеризуется небольшой растворимостью в воде и большой константой распределения в системе октанол/вода, $P_{o/w} = 172$, по сравнению с родственными соединениями [18]. Можно предположить, что при адсорбции из водного раствора происходит так называемое “гидрофобное выталкивание” молекул салициловой кислоты: адсорбция на поверхности твердого тела оказывается предпочтительнее энергетически невыгодной сольватации.

Бензойная кислота не адсорбируется на поверхности кремнезема, несмотря на то, что до pH 4 она остается практически полностью в молекулярной форме. Изменение ее концентрации в растворе после адсорбции не превышает ошибки определения спектрофотометрическим методом. По-видимому, молекулы бензойной кислоты “предпочитают” водное окружение адсорбции. Растворимость бензойной кислоты выше растворимости салициловой, константа распределения октанол/вода, $P_{o/w} = 74$, что значительно ниже [19].

Несколько большее количество обеих кислот адсорбируется на поверхности кремнезема, модифицированного *N*-винил-2-пирролидоном. Основные свойства амидных групп иммобилизованного *N*-винил-2-пирролидона невысоки. Расчет содер-

жания протонированных и депротонированных групп на поверхности, выполненный по программе GRFIT [20] с использованием модели диффузного слоя [21], показал, что при pH > 2 практически все группы депротонированы и нейтральны. Поэтому мы предположили, что адсорбция аниона салициловой кислоты, который преобладает в растворе при pH > 2, а также адсорбция нейтральной формы и аниона бензойной кислоты определяются не электростатическими, а, по-видимому, гидрофобными взаимодействиями, как и в случае исходного кремнезема, тем более, что гидрофобность кремнезема, модифицированного *N*-винил-2-пирролидоном, выше, чем у исходного гидроксилированного диоксида кремния.

Адсорбция обеих кислот значительно увеличивается на поверхности кремнезема, содержащих электронодонорные (амино- или имидазольные) группы. Следует отметить, что адсорбция обеих кислот на поверхности силохрома, содержащего аминопропильные группы, несколько меньше, чем на поверхности аминопропилаэросила. Однако это может быть объяснено меньшей концентрацией аминопропильных групп на единицу поверхности и меньшей величиной удельной поверхности силохрома по сравнению с аэросилом.

Зависимость адсорбции от pH имеет форму кривой с максимумом, положение которого зависит как от природы электронодонорных групп адсорбента, так и от исследуемой органической кислоты. Это связано с различием констант кислотной диссоциации бензойной и салициловой кислот ($pK = 4.0$ и 2.9 соответственно [16]), а также констант протонирования функциональных групп аминопропилкремнезема и кремнезема, модифицированного имидазолом (табл. 1, 2). Выполненный нами расчет показал, что протонированные атомы азота имидазола — до pH 3.5. При этих значениях pH обе кислоты (бензойная и салициловая) существуют в растворе преимущественно в виде анионов. Поэтому возможность электростатического притяжения облегчает адсорбцию анионов кислот на поверхности кремнезема, модифицированных электронодонорными функциональными группами. В качестве примера на рис. 3 представлены кривые распределения кислотно-основных форм салициловой кислоты и распределения протонированных и депротонированных аминопропильных групп поверхности аминопропилаэросила в зависимости от pH. На этом же рисунке приведена кривая pH-зависимости адсорбции салициловой кислоты на аминопропилаэросиле. Видно, что максимум адсорбции салициловой кислоты практически совпадает со значением pH, при котором пересекаются кривые нарастающей концентрации анионов и убывающей концентрации протонированных аминопропильных групп

поверхности. Это свидетельствует об определяющей роли электростатического вклада в адсорбционное взаимодействие.

Таким образом, выявлена роль гидрофобных и электростатических взаимодействий в адсорбции органических кислот на поверхности гидроксидированных кремнеземов и кремнеземов, модифицированных азотсодержащими основными группами. Установлено, что с увеличением основности функциональных групп растет вклад в адсорбцию электростатических взаимодействий между анионами органических кислот и протонированными функциональными группами поверхности органо кремнеземов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 490 с.
3. Белякова Л.А., Ильин В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. № 3. С. 337.
4. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 413 с.
5. Schindler P., Kamber G.R. // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. № 9. P. 1781.
6. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.
7. Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортун А.И. // Хим. технология. 1987. Т. 3. № 2. С. 3.
8. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Ленинград: Химия, 1968. 1006 с.
9. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
10. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 262 с.
11. Тертых В.А., Белякова Л.А., Колотуша Т.П. и др. // Адсорбция и сорбенты. 1983. Вып. 11. С. 18.
12. Белякова Л.А., Варварин А.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1999. Т. 35. № 4. С. 236.
13. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127 с.
14. Воронков М.Г., Южелевский Ю.А., Милешкевич В.П. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 4. С. 715.
15. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Атомиздат, 1977. 304 с.
16. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. С. 39, 314.
17. Schindler P.W. // Rev. Mineralogy. 1990. V. 23. P. 283.
18. Коренман Я.И., Королева Т.П. // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 6. С. 1413.
19. Fujita T., Iwasa J., Hansch C. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 23. P. 5175.
20. Chr. Ludwig. GRFIT, A program for solving speciation problems: evaluation of equilibrium constants, concentrations and other physical parameters. Internal Report University of Berne, 1992.
21. Westall J., Hohl H. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. P. 265.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.614.2

РАСПЫЛЕНИЕ ПЛЕНОК ИНДИЯ В СРЕДЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

© 2001 г. В. М. Матюшин, М. В. Матюшин, В. В. Савин

Запорожский государственный технический университет

Поступила в редакцию 19.04.2000 г.

Экспериментально обнаружено, что под воздействием атомарного водорода пленки индия, термически нанесенные на различные подложки, распыляются с образованием летучих гидридов. Отмечено, что молекулы InH в газовой фазе и на поверхности обрабатываемого образца находятся в возбужденных состояниях. Их переход в невозбужденное состояние сопровождается интенсивным свечением над пленками в видимой области оптического спектра. Указанное свечение не наблюдается над образцами в виде массивных кристаллов индия. Это связывается с различием каталитической активности и теплофизических параметров пленок и “монокристаллов” кристаллов индия. Отмечено, что распыление пленок индия при воздействии атомарного водорода из-за образования летучих гидридных соединений протекает значительно более интенсивно по сравнению с распылением пленок меди и никеля в аналогичных условиях. Выполненные исследования уточняют механизм протекания гетерогенных химических реакций на границе раздела газ–твердое тело в случае активной газовой среды. Механизм подобных процессов необходимо учитывать при исследовании воздействия атомарного водорода на структуры In-Ge и In-Si , имеющие практическое значение в области полупроводниковой электроники.

Исследование особенностей химического воздействия водорода на поверхность металлов вызывает большой научный и практический интерес уже на протяжении десятков лет, начиная с исследований Ленгмюра [1]. В последние годы интерес к взаимодействию водорода с металлами возрос в связи с задачами водородной энергетики [2] и разработкой конструкционных и функциональных материалов [3–6]. В настоящей работе исследованы некоторые химические особенности и термодинамические аспекты взаимодействия атомарного водорода с индием, напыленным на различные подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Атомы водорода поступали к образцу диффузионным путем из области высокочастотного (ВЧ) разряда, возбуждаемого в молекулярном водороде при давлениях 10–20 Па. Для диссоциации молекулярного водорода в ВЧ-разряде использовался генератор УВЧ-66 с рабочей частотой 40 МГц и максимальной выходной мощностью 70 Вт. Реакционный объем находился на расстоянии 25 см от области разряда. К образцу поступала атомарно-молекулярная смесь. Радикалы гидроксила, H^+ , а также другие ионы, образующиеся в области разряда, “гибли” на расстоянии 5–7 см от области разряда [7] или улавливались магнитной ловушкой, размещенной перед входом в рабочий объем камеры. Это позволило исключить попадание ионов на образец в процессе эксперимента, что и подтвердили измерения ионного тока над образцом с помощью двух зондов, изготовленных

из алюминия. Концентрация атомов водородов в рабочей камере определялась калориметрическим методом [8] и составляла в разных экспериментах величину порядка $(1-5) \times 10^{-14} \text{ см}^{-3}$.

В таких условиях при обработке в атомарном водороде образцы могут сильно нагреваться (до температур $\sim 500-600 \text{ K}$) за счет энергии, выделяющейся в результате реакции рекомбинации атомов водорода в молекулы. Температура нагрева образцов при их обработке в атомарном водороде зависит также от условий теплоотвода. В нашем случае образцы, подвергавшиеся воздействию атомарного водорода, помещались на массивный держатель из алюминия, что позволяло эффективно отводить выделяющуюся тепловую энергию. Температура образцов измерялась хромель-копелевой термопарой, закрепленной на их поверхности. Экспериментальные изменения температуры образцов в процессе обработки в атомарном водороде показали, что $T = 310-320 \text{ K}$.

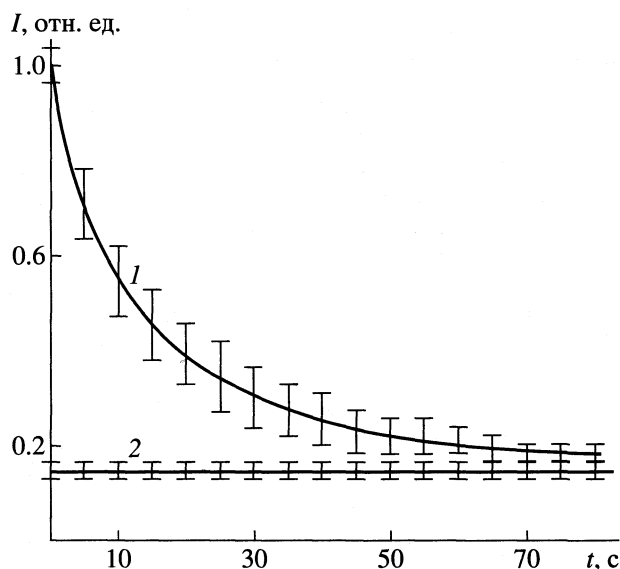
Для подложки использовались монокристаллы германия, кремния, а также ситалловые пластины, на которые наносились пленки индия методом термического испарения в вакууме на установке “ВУП-5”. Температура образцов при напылении не превышала 400 К. Превышение указанной температуры сопровождалось нарушением сплошности пленки индия – вследствие низкой температуры плавления (429 К) индий собирался в капельки. Толщина нанесенных пленок контролировалась на рентгеновском микроанализаторе “МАР-2” и составляла 0.3–0.5 мкм. Структура и фазовый состав пленок индия иссле-

довались с помощью рентгеновского анализа на установке “Дрон-3” в CoK_α - и FeK_α -излучениях. Рентгенографические исследования показали, что напыленные пленки индия имеют аморфную структуру. Факт аморфного состояния пленок установлен по следующим причинам: отсутствию дифракционных максимумов кристаллической составляющей и наличию диффузного гало, характерного для материалов в аморфном состоянии.

Морфология поверхности образцов контролировалась методом регистрации диффузно-отраженного от поверхности луча лазера [9]. Использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 630 нм. Угол падения луча составлял 30° . Диффузно-рассеянный свет собирался на приемной площадке фотоэлектронного умножителя “ФЭУ-79”, полезный сигнал от которого поступал на цифровой измерительный прибор, работающий в режиме измерения тока. Метод позволял исследовать поверхность образцов, обработанных в атомарном водороде различное время. Для достоверности оценок морфология поверхности образцов контролировалась с помощью микроскопа “МИМ-7” при 500-кратном увеличении. Косвенно о состоянии поверхности судили по измерению поверхностного сопротивления R_s четырехзондовым методом [10]. Спектр свечения над пленками индия в процессе воздействия атомарного водорода измерялся с помощью универсального монохроматора “УМ-2” с рабочим диапазоном длин волн 380–1000 нм.

В работе экспериментально обнаружено, что в результате процессов, имеющих место при взаимодействии водорода с исследуемыми образцами, слой нанесенного индия распылялся. На рисунке показано изменение диффузно отраженного света (I) от образцов, обработанных в атомарном водороде различное время. При времени обработки более 60 с интенсивность диффузно отраженного света от кристаллов Ge с пленками индия приближается к I от кристаллов германия, на которые пленки In не напылялись, т.е. в течение этого времени атомы индия почти полностью удаляются с поверхности образцов.

В процессе распыления пленок индия в результате воздействия атомарного водорода над обрабатываемым образцом (индий нанесен на монокристаллы германия) было выявлено интенсивное свечение в видимой области оптического спектра. Аналогичное свечение возникло также над образцами, полученными путем нанесения индия на монокристаллы кремния и пластины ситалла. В то же время при эксперименте в аналогичных условиях (температура поверхности образца, парциальное давление и концентрация атомарного водорода) над кристаллами индия свечения не обнаружено. Указанный факт может быть связан со следующими причинами: во-первых, что энергия химической связи атомов индия



Изменение интенсивности диффузно отраженного света от образцов, обработанных в атомарном водороде различное время; 1 – кристаллы германия с пленками индия ($d = 0.5$ мкм), 2 – кристаллы германия без пленок индия.

в кристалле не совпадает с энергией их связи в пленке, имеющей аморфную структуру и большое количество макродефектов; во-вторых, с более интенсивным процессом рекомбинации водорода на пленке вследствие большей шероховатости ее поверхности; в-третьих, с несоответствием теплофизических характеристик рыхлой аморфной пленки и массивного кристаллического индия, в частности, теплопроводность пленок значительно ниже теплопроводности кристалла за счет рассеяния фононов, генерируемых в процессе рекомбинации атомов водорода на поверхности образцов, на дефектах и нерегулярной структуре аморфных пленок индия [11]. Последнее косвенно подтверждают измерения температуры в процессе воздействия атомарного водорода на образец – пленки нагревались на 10–20 К, тогда как заметного нагрева кристаллов индия не наблюдалось.

Область свечения в экспериментах была локализована над поверхностью образцов. Толщина светящегося слоя составляла 6–10 см в зависимости от давления атомарно-молекулярной смеси в рабочем объеме. Временной интервал свечения зависел от толщины индиевой пленки и концентрации атомов водорода в газовой фазе. В экспериментах он составил 30–600 с. Магнитное поле не влияло на положение и форму светящейся области. Появление свечения сопровождалось резким возрастанием электрического сопротивления пленки и уменьшением ее толщины. По окончании свечения индиевая пленка на поверхности образцов исчезала. Следовательно, наблюдаемое

свечение может быть связано с распылением индиевой пленки с поверхности образца.

В процессе воздействия атомарного водорода на пленку атомы индия могут переходить в газовую фазу (эффект радиокалорекombинационного распыления) [12]. Однако атомы индия, находящиеся над поверхностью образца в газовой фазе, непосредственно не являются источниками экспериментально выявленного излучения, так как измеренный спектр свечения не совпадает со спектром излучения индия [13]. В эксперименте наблюдается две полосы в видимой области спектра, совпадающие (в пределах погрешности измерения) с полосами испускания гидрида индия (614 и 618 нм), что соответствует переходу электронов из возбужденных состояний ($a_2^3\Pi_{O^+}$ и $a_1^3\Pi_{O^-}$ соответственно) в нормальное ($X^1\Sigma^+$) [14]. Следовательно, в эксперименте реализуется механизм свечения путем испускания квантов света в результате образования гидрида индия в газовой фазе. Поверхностные атомы индия, поглощая часть энергии Q , которая выделяется в процессе рекомбинации H-атомов ($Q \cong 4.5$ эВ [7]), переходят в газовую фазу (In_G), сталкиваются с атомами водорода, вступают с ними в химическое взаимодействие с образованием возбужденных молекул гидрида индия, которые в газовой фазе переходят из возбужденного в нормальное (невозбужденное) состояние с испусканием кванта света. Рассмотренный механизм реакции не исключает образование возбужденных молекул гидрида индия непосредственно на поверхности пленки, которые переходят в газовую фазу и также испускают квант света.

Рассчитаем скорость распыления пленки индия при максимальной концентрации атомарного водорода ($n = 5 \times 10^{14}$ см⁻³). При такой концентрации пленки толщиной 500 нм распылялись в течение $t \cong 60$ с. Следовательно, скорость распыления составляла ~ 80 нм/с или с учетом того, что атомный радиус индия равен $r_{In} = 0.166$ нм [15], ~ 500 атомных слоев в секунду.

Учитывая вышеизложенное, оценим число актов рекомбинации на одном поверхностном атоме в единицу времени. Число атомов, сталкивающихся с поверхностью образца в единицу времени, определяется по формуле [16]

$$N_{ст} = \frac{nV}{4}S,$$

где n – концентрация атомов водорода в газовой фазе, S – площадь поверхности образца, v – тепловая скорость атомов, определяемая по формуле [16]

$$v = (8kT/\pi m)^{1/2}$$

Число атомов водорода, сталкивающихся с 1 см² поверхности, равно

$$N_H = \frac{n}{4}(8kT/\pi m)^{1/2},$$

где T – температура атомно-молекулярной смеси, m – масса атома водорода, k – постоянная Больцмана.

Учитывая, что только часть атомов, определяемая коэффициентом рекомбинации γ , рекомбинирует на поверхности, получаем число рекомбинаций на 1 см² в единицу времени

$$N_R = \gamma N_H = \gamma \frac{n}{4}(2kT/\pi m)^{1/2}.$$

Находим число рекомбинаций за одну с на одном поверхностном атоме

$$H = \frac{N_R}{n_s} = \frac{\gamma n}{2n_s}(2kT/\pi m)^{1/2},$$

где: n_s – число поверхностных атомов кристалла на 1 см² поверхности.

Все величины, входящие в последнее соотношение известны: $T = 300$ К, $n = 5 \times 10^{14}$ см⁻³, $n_s \cong 10^{15}$, $\gamma = 0.1$ [7]. Вычисляем значение $H \cong 3 \times 10^3$ с⁻¹.

Учитывая, что на одном поверхностном атоме индия за $t = 1$ с в условиях эксперимента происходит $H \cong 3 \times 10^3$ с⁻¹ актов рекомбинации и удаляется порядка 500 моноатомных слоев пленки индия, вероятность перехода поверхностного атома в газовую фазу (k) в результате одного акта рекомбинации атомов водорода в молекулу составляет величину порядка 0.17. Это более чем на два порядка превышает k в случае распыления пленок меди и никеля под воздействием атомарного водорода в аналогичных режимах обработки [17]. Значительное увеличение k в случае распыления пленок индия связывается с образованием летучих соединений индия с водородом, тогда как при взаимодействии атомарного водорода с пленками меди и никеля летучие соединения не возникают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Langmuir I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1912. V. 34. P. 1310.
2. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. С. 296.
3. Водородное материаловедение и химия гидридных материалов // Труды международной конференции. Киев: Издательство НАН Украины, 1997. 320 с.
4. *Savin V.V., Borkovskih V.A., Kostenko E.Y.* // Int. J. Hydrogen Energy, 1999. V. 24. – P. 263–267.
5. *Гренкова Л.П., Бочкарева В.М.* Плавки – накопители водорода: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. ВИНТИ, 1988. С. 96. С. 124.
6. *Солонин Ю.М., Коломоец Л.П., Скороход В.В.* Плава – сорбент водорода для никель-МН-источ-

- ников тока: Деп. ВИНТИ, Препринт ИПМ АН Украины, 93–5. Киев, 1993. С. 63.
7. *Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А.* Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. С. 278.
 8. *Кондратьева Е.Н., Кондратьев В.Н.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 20. № 11. С. 1239.
 9. *Крылов К.И., Прокопенко В.Т., Тарлыков В.А.* Основы лазерной техники. Л.: Машиностроение, 1990. С. 316.
 10. *Павлов Л.П.* Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М.: Высш. школа, 1975. С. 208.
 11. *Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф.* Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. С. 536.
 12. *Пинчук В.П., Горбань А.Н., Корнич В.Г.* Некоторые эффекты, стимулированные рекомбинацией атомов на поверхности твердых тел // Журн. теорет. физики. 1974. Т. 44. № 6. С. 1287.
 13. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. и др.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. С. 58.
 14. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. С. 178.
 15. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 21.
 16. *Савельев И.В.* Курс общей физики. Ч. 1. М.: Наука, 1970. С. 512.
 17. *Matyushin V.M., Shapovalov V.P., Koshman A.R.* // Int. J. Hydrogen Energy, 1997. V. 22. № 2/3. P. 259.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.123:548.562

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ КАРБОКСИЛЬНЫЙ
Н-ИОНИТ–ВОДА МЕТОДОМ ДТА

© 2001 г. В. Л. Богатырев

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск
Поступила в редакцию 15.05.2000 г.

Методом дифференциально-термического анализа для системы слабосшитый полиакриловый Н-ионит–вода обнаружено наличие эндоэффектов (при температурах >273 К), которые отнесены к образованию в зернах ионита малоустойчивых полигидратов клатратного типа. Показано, что наиболее устойчивый полигидрат имеет температуру разложения 274.5 К.

Ранее [1] на кривых нагревания ДТА для полиакрилового ионообменника в смешанной (Н + В₄N)-ионной форме при изучении температурной зависимости перехода от обычной кулоновской гидратации к гидратации клатратного типа (клатрации) было обнаружено проявление двух пиков. Основной пик соответствовал плавлению (разложению) кристаллической клатратно-гидратированной солевой формы соединения состава RCOON(C₄H₉)₄ · 30H₂O (температура плавления 281 К). Второй небольшой пик также располагался в области температуры несколько более 273 К (рис. 1). При этом в зависимости от степени нейтрализации ионита на термограммах отмечалось изменение температурного положения этого пика, проявляемый второй эндоэффект исчезал при полном переводе ионита в тетрабутиламмониевую форму.

При исследовании подвижности протонов в клатратообразующей системе (Н + В₄N)-ионит–D₂O с помощью ЯМР-спектроскопического метода оказалось [2], что в области температур >273 К происходит скачкообразное изменение подвижности как протонов противоиона В₄N⁺, так и протонов всей полимерной цепи. При этом до и после фазового перехода время жизни фиксируемых в пространстве положений фрагментов полимерных молекул изменялось почти на четыре порядка. Отсюда следовало, что в клатратно-гидратированном ионите в полости полиэдрической водной структуры, образовавшейся за счет водородных связей молекул воды, должны быть включены не только углеводородные составляющие противоиона В₄N⁺, но и все фрагменты самой полимерной цепи [3]. Таким образом, можно предположить, что полиакриловый ионит в водородной форме также способен к специфической гидратации (клатрации) с образованием соединения включения клатратного типа.

В связи с изложенным представлялось интересным проследить за температурным поведени-

ем системы полиакриловый ионит–вода, в которой ионит полностью находился бы в виде поликислоты, что и было реализовано в данной работе с использованием метода ДТА.

Исследованный ионит состава [–CH₂–CH(COOH)–]_x с дивинилсульфидной шивкой (2.5%), в котором сульфидная сера химически инертна, имел обменную емкость по NaOH 11.96 мг-экв на 1 г сухого Н-ионита. Образцы с различным влагосодержанием (размеры гранул 0.2–0.3 мм) готовились подсушиванием зерен на-

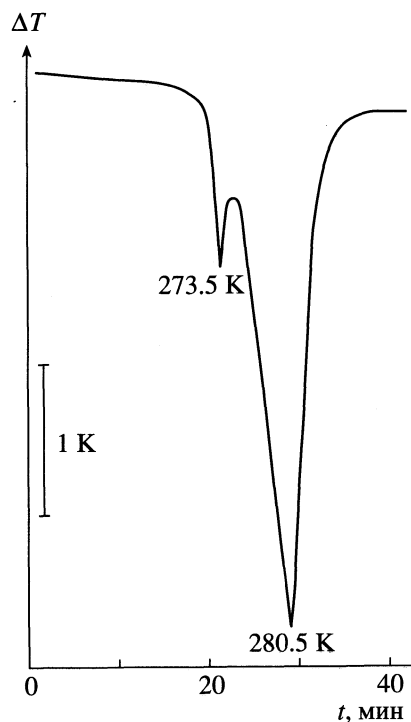


Рис. 1. Термоэффекты, проявляемые на кривых нагревания ДТА для полиакрилового катионита в смешанной [Н + N(C₄H₉)₄]-ионной форме (степень нейтрализации ионита 86%).

бухшего Н-ионита на воздухе с последующим анализом в них воды по методу Фишера. Количество воды (n) в образцах колебалось от 7.2 до 0.7 молей на эквивалент емкости ионита. Установка, использованная для измерений методом ДТА, описана в работе [1]. Она позволяла фиксировать температурный эффект при нагревании образца с точностью ± 0.2 К. Рабочий диапазон изменения температуры составлял от 223 до 323 К при скорости нагрева 1 К/мин.

Результаты исследований представлены в таблице, из которой видно, что температурное поведение воды и системы заметно отличается от известных зависимостей, полученных методом ДТА для обычных ионитов неклатратообразующего типа [4]. Основное отличие состоит в том, что начиная с определенного влагосодержания для полиакрилового Н-ионита обнаруживается эндоэффект в области температур > 273 К, который при $n = 7.18$ (максимальное набухание) проявляется при 274.5 К. В случае неклатратообразующих ионитов в аналогичном интервале температур проявляются только свойства, присущие обычной воде: температура плавления и льдообразования близка к 273 К, значение удельной электропроводности ионита резко изменяется при этой же температуре и др. Если же обнаруживаются какие-либо отклонения изучаемых свойств от 273 К, то они обычно наблюдаются в области температур < 273 К. Эти факты принято объяснять исходя из того, что вода в зернах ионитов может находиться в двух основных состояниях: “связанная”, гидратирующая и “свободная”, осмотическая вода. В соответствии с этим различными являются физико-химические и структурные свойства этих двух типов внутригранульной воды, причем “свободная” вода в своем объеме обладает свойствами чистого растворителя. Таким образом, фиксируемые различными методами термоэффекты для ионитов не полиакриловой природы (или в неклатратообразующей солевой форме) связаны как правило с проявлением свойств только “свободной” воды.

Обнаруживаемое методом ДТА различие температурного поведения внутригранульной воды для слабосшитого полиакрилового Н-ионита может быть отнесено к образованию матрицей полимера и водой кристаллического соединения включения клатратоподобной структуры. Об этом свидетельствуют как резкие пики на термограммах при нагревании образца, так и то, что эндоэффект проявляется при температурах > 273 К. Кроме того, на представленной на рис. 2 зависимости температуры эндоэффекта от мольной доли Н-ионита в общей воде набухания наблюдается прямолинейная корреляция, что является характерным и для других клатратообразующих ионитных систем [5]. Эта линейная зависимость по мере изменения влагосодержания в исследуемых образ-

Составы образцов полиакрилового Н-ионита и соответствующая им температура наблюдаемого эндоэффекта

№ образца	Емкость мг-экв	Содержание воды, ммоль	X_{RH}	n	$T_{пл}$, К
1	4.63	34.05	0.120	7.35	274.5
2	4.78	33.33	0.125	6.97	273.9
3	5.02	32.22	0.135	6.42	273.7
4	5.98	27.78	0.177	4.65	273.1
5	6.82	23.83	0.223	3.49	272.4
6	7.42	21.17	0.260	2.85	270.8
7	8.73	15.00	0.368	1.72	268.6
8	9.69	10.67	0.476	1.10	263.6
9	10.29	7.56	0.576	0.73	нет

Примечание. Расчет состава Н-ионита отнесен к 1 г набухшего образца; X_{RH} – мольная доля ионита (в расчете на одно элементарное звено) в системе Н-ионит–вода; n – содержание воды (в молях) на эквивалент емкости ионита; $T_{пл}$ – температура наблюдаемого эндоэффекта, полученная по диаграммной ленте путем проектирования максимума пика линии ДТА на линию показания температуры (среднее значение из 3–4 определений). Измерения образцов Н-ионита методом ДТА проведены А.В. Пирожковым, за что автор выражает ему благодарность.

цах ионита переходит из области температур < 273 К в область > 273 К и эндоэффект полностью исчезает при значениях $n < 1$. Таким образом, наблюдаемый фазовый переход может соответствовать разложению полигидрата Н-ионита клатратоподобной структуры. Образование клатратоподобной структуры воды с включением в нее составляющих матрицы на протяжении всей полимерной цепи (или фрагментарно) происходит при понижении температуры путем коллективной перестройки в ионите ближнего порядка

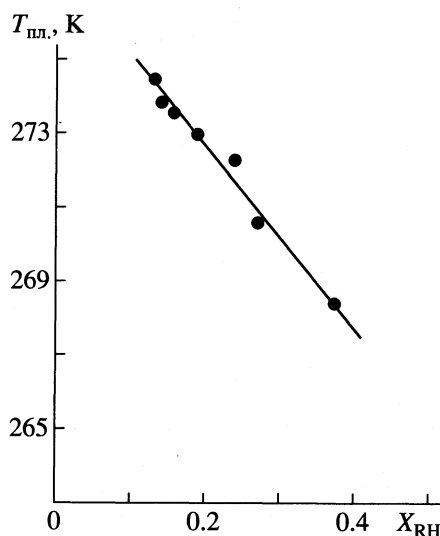


Рис. 2. Зависимость температуры эндоэффекта от мольной доли Н-ионита в воде набухания.

молекул воды, а процесс разложения этого кристаллического клатратного гидрата при нагревании образца экспериментально фиксируется методом ДТА в виде фазового перехода.

Рассмотрим более подробно состояние общей воды в зерне набухшего акрилового Н-ионита при нормальных условиях с использованием модели ее двойственной природы. Известно, что карбоксильный Н-катионит представляет собой практически неионизированную поликислоту в воде набухания. Так, в работе [6] с использованием метода потенциометрического титрования и расчетного уравнения Гендерсона–Гассельбаха показано, что значение кажущейся константы ионизации полиакрилового Н-ионита составляет 3.2×10^{-5} . Если принять, что в водных растворах протон гидратирован четырьмя молекулами воды [7], то, следовательно, на кулоновскую гидратацию в зерне данного ионита уходит только 0.04 моля воды на эквивалент емкости. Однако в полностью набухшем образце исследуемого ионита общее содержание воды составляет 7.18 молей на эквивалент емкости. Иными словами, вода набухания Н-ионита является только частично связанной с недиссоциированными COOH -фрагментами и в обычных условиях практически вся остается “свободной”.

Таким образом, можно принять, что около макромолекул Н-ионита полностью отсутствует дебаевская ионная атмосфера, характерная для солевых ионных форм карбоксильных ионообменников. В зернах карбоксильного Н-ионита имеют место только слабые в энергетическом отношении взаимодействия, такие как образование межцепных (или с молекулами воды) водородных связей, диполь-дипольные или ван-дер-ваальсовы взаимодействия между компонентами, и др. Поэтому карбоксильный Н-ионит может быть отнесен к гидрофобным системам и, следовательно, околоцепная вода и вода в свободном объеме являются близкими по энергии составляющими общей воды набухания. Это обстоятельство облегчает молекулам воды формировать в ионите при понижении температуры водородносвязанный клатратоподобный (полиэдрический) структурный каркас из общей воды набухания без заметных энергетических затрат, поскольку энергия водородных связей клатратного каркаса того же порядка, что и энергия структуры воды, построенной по типу решетки гексагонального льда Ih.

Необходимо, однако, отметить, что в отличие от Н-формы полиакриловый ионит в ионных формах щелочных металлов не проявляет тепловых эффектов при температурах $>273 \text{ K}$ [1]. Рассматриваемых позиций это и следует ожидать, поскольку энергетическое состояние молекул воды (например в Н- и К-формах катионита) далеко не одинаково, что подтверждают извест-

ные изотермы паров воды, которые для полиакрилового ионообменника в Н- и К-формах совершенно различны [7]. Для ионита в форме щелочного металла имеют место сильные энергетические взаимодействия между противоионами и молекулами воды набухания и наблюдается кулоновская гидратация, близкая к гидратации в обычных солевых растворах.

При сравнении температуры разложения твердого клатратного гидрата слабощитого полиакрилового ионита в ионной форме $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ (281 K [1]) с найденной в работе температурой эндоэффекта для того же ионита, но в водородной форме, оказывается, что устойчивость гидрата последнего намного ниже (температура разложения 274.5 K). Следовательно, структура полигидрата Н-ионита в значительной мере должна быть относительно дестабилизирована. Строение кристаллического гидрата Н-ионита изучить непосредственно в зерне ионита прямым рентгенографическим методом представляется проблематичным. Можно только предположить на основании сравнительного анализа составов клатратных гидратов полимера и его мономерных аналогов (например известных клатратных гидратов карбоксилатов тетрабутиламмония), что для полиакрилового Н-ионита наиболее вероятным будет образование клатрата со структурой тетрагонального типа (ТС-1). Эта структура содержит близкие по размерам *D*- и *T*-полости, образованные 12- и 14-эдрами из молекул воды. Свободные эффективные диаметры этих полостей немногим более 5 Å. Если принять во внимание, что оба кислорода карбоксильной группы элементарного звена полиакриловой кислоты в структурах типа ТС-1 встроены непосредственно в клатратную водную решетку путем замещения в ней двух молекул воды (с сохранением каркасных водородных связей), то оставшаяся часть элементарного звена полимера имеет ван-дер-ваальсовый диаметр около 4.7 Å, что вполне позволяет вписываться ему даже в “малую” *D*-полость пентагон-додекаэдра.

Таким образом, полиакриловый ионит в водородной форме способен при температурах $>273 \text{ K}$ образовывать малоустойчивые полигидраты клатратного типа. Полученные результаты позволят в дальнейшем не только правильно интерпретировать механизм клатратообразования для некоторых полимерных соединений включения, но и представляют определенный интерес для области физиологии, поскольку полиакриловая кислота является частичной моделью белковых веществ.

В заключение отметим, что японскими исследователями с использованием сканирующего калориметра было обнаружено образование клатратоподобных гидратов для тетраизоамиламмониевой ионной формы карбоксильного катионита

несколько другого типа Dowex MWC-1 (температура разложения 281 К) [8]. Тетраизоамиламмониевая ионная форма Dowex MWC-1 была получена в этой работе путем нейтрализации Н-ионита сильным основанием $(i\text{-Am})_4\text{NOH}$. Оказалось, что для 65%-ной степени нейтрализации ионита, кроме основного пика, отвечающего плавлению клатратного гидрата состава $\text{RCOON}(i\text{-Am})_4n\text{H}_2\text{O}$, проявляется сопутствующий ему второй индивидуальный пик при температуре около 273.5 К. Этот пик также может быть отнесен к плавлению в зернах ионита Dowex MWC-1 клатратного гидрата состава $\text{RCOON} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатырев В.Л., Дядин Ю.А., Пирожков А.В. и др. // Клатратные полигидраты полимеров ионного типа. М., 1987. – Деп. в ВИНТИ 26.02.87, № 2096–В87.
2. Bogatyryov V.L. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1998. V. 16. № 1. P. 223.
3. Богатырев В.Л., Терехова И.С., Васильева С.В. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 4. С. 752.
4. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
5. Богатырев В.Л. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 6. С. 911.
6. Богатерыв В.Л., Жучкова О.В., Вдовина Г.П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1299.
7. Либинсон Г.С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. С. 60.
8. Nakayama H., Baba K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 3585.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 546.165+621.315'592

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИСТЕМЫ
ZnSe–CdSe МЕТОДОМ РФЭС**

© 2001 г. И. А. Кировская, Е. М. Буданова

Омский государственный технический университет

Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

В работе проанализированы результаты сравнительного исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) химического состояния поверхности твердых растворов системы ZnSe–CdSe и ее бинарных компонентов.

Полупроводники системы ZnSe–CdSe уже зарекомендовали себя в качестве рабочих элементов многих приборов опто- и микроэлектроники. Другая не менее важная область их применения – полупроводниковый фотокатализ. В каждой из этих областей существенную роль играют физико-химические свойства поверхности: структура, химический состав, степень и характер взаимодействия с различными средами. Отсутствие или ограниченность таких данных не позволяет ответить на ряд важных вопросов, катализа, химической технологии и затрудняет практическое использование указанных объектов. Сказанное свидетельствует о целесообразности проведенных исследований, результаты которых представлены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

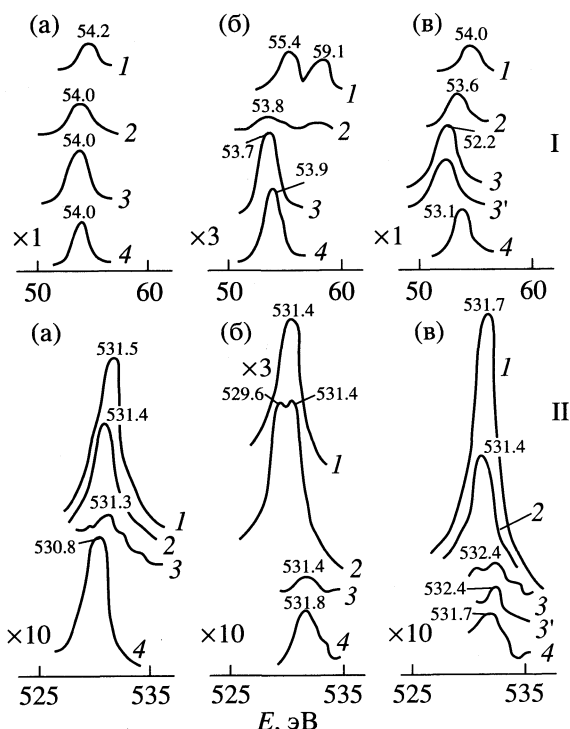
Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ)-спектры регистрировали на приборе VGESCA-3 с использованием AlK_{α} -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) при 300 К. Давление остаточных газов в камере анализатора не превышало 6.67×10^{-7} Па. Спектры записывали с поверхностей: исходной; подвергнутой химическому травлению (смесью состава 10 г $CrO_3 + 15$ мл HCl и $HNO_3 : H_2SO_4 : HAc : HCl = 30 : 20 : 10 : 0.1$); термовакuumированию ($T = 473, 573, 673$ К), бомбардировке ионами аргона ($E_{Ar^+} = 3$ кэВ, $I = 20$ мкА), экспонированию в кислороде ($p_{O_2} = 1.3 \times 10^4$ Па, $T = 293$ и 473 К). Образцы, представляющие собой монокристаллы¹, выращенные из газовой фазы по методике [1, 2], разрезанные по плоскостям (111), (0001), обрабатывали в подготовительной камере и после удаления газовой фазы переносили в камеру анализатора без контакта с атмосферой.

Энергию связи (E) определяли по внешнему (линия углерода $C1s$) и внутреннему (линии атомов металла или халькогена) стандарту.

Относительные атомные концентрации элементов рассчитывали на основе эмпирических факторов элементной чувствительности, приведенных в [3] для анализаторов с постоянной энергией пропускания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке и в табл. 1–4 представлены РФЭ-спектры наиболее информативных для данных образцов элементов (кислорода $O1s$ и селена



РФЭ-спектры электронных уровней $Se3d(I)$, $O1s(II)$ поверхности монокристаллов ZnSe (а), CdSe (б), $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$ (в), подвергнутых различным обработкам: 1 – травление в смеси $CrO_3 + HCl$, 2 – вакуумирование при 673 К, 3 – бомбардировка ионами аргона, 3' – последующий отжиг, 4 – адсорбция кислорода.

¹ Авторы выражают благодарность П.В. Шапкину (ОКБФИАН) и С.А. Корневу (НИИМВ) за предоставленные монокристаллы.

Таблица 1. Энергия связи электронов (эВ) на поверхности различно обработанных образцов системы ZnSe–CdSe

Образец	Способ обработки	Se3d ^{3/2-5/2}	Zn2p ^{3/2}	O1s	C 1s	Cd3d ^{5/2}
ZnSe (111)	I	54.2	1020.9	531.5	284.6*	–
	II	54.1	1021.4	531.2	284.6*	–
	III	54.0	1021.4	531.4	284.6*	–
	IV	54.0	1020.3**	531.3	–	–
	V	54.0	1020.2**	530.8	–	–
CdSe (0001)A	I	55.4, 59.1	–	531.4	284.7	405.4
	II	54.1, 58.9	–	531.0	284.6	405.1
	III	53.8, 58.5	–	529.6, 531.4	284.5	404.7
	IV	53.7	–	531.4	–	404.4
	V	53.9	–	531.8	–	404.8
CdSe (0001)B	I	55.4, 58.9	1021.8	531.2	284.7	405.4
	VI	55.4	–	532.6	–	–
	IV	53.6	–	531.4	–	404.4
Zn _{0.5} Cd _{0.5} Se (111)	I	54.0	1020.5	531.7	284.6*	404.4
	II	53.7	1020.9	531.7	284.6*	404.3
	III	53.6	1021.2	531.4	284.6*	404.4
	IV	52.6	1022.1	532.4	–	404.4**
	VII	52.2	1021.6	532.4	–	404.4**
	VIII	53.7	1020.9	531.7	–	404.4**

Обозначения: * – внешний стандарт, ** – внутренний стандарт. Способы обработки образца: травление в смеси CrO₃ + HCl (I); вакуумирование при 473 К (II), при 673 К (III); травление ионами Ag⁺ (IV); адсорбция кислорода при 473 К, 1.3 × 10⁴ Па (V); травление в смеси HNO₃ + H₂SO₄ + HAc + HCl (VI); прогрев до 673 К и охлаждение (VII); адсорбция кислорода при 295 К, 1.3 × 10⁴ Па (VIII).

Se3d^{3/2-5/2}), энергии связи и атомные соотношения элементов, обнаруженных на поверхности.

Поверхность ZnSe. Исходная поверхность монокристаллического селенида цинка содержит основные элементы Zn и Se, а также кислород и углерод, концентрация которых в несколько раз меньше, чем на поверхности селенида кадмия, и после непродолжительной термовакуумной обработки (673 К) уменьшается соответственно в 4 и 3 раза. После ионного травления ($t = 1$ мин, глубина ≈ 20 Å) углерод удаляется полностью, а содержание кислорода, оцененное по интенсивности линии O1s, снижается в три раза, по сравнению с термовакуумной обработкой (рисунок, а; табл. 1, 2).

Элементарный Se и SeO₂ в заметных количествах не обнаруживаются как на исходной поверхности, так и на поверхности, подвергнутой указанным обработкам. Спектр линии Se3d содержит один пик с $E \approx 54$ эВ, близкой к энергии связи селена в селениде. Неизменность атомных соотношений решеточных элементов Se/Zn после термовакуумирования и аргоновой бомбардировки можно объяснить погрешностями расчетов по использованной методике [3].

Поверхность CdSe. На исходной (нетренированной) поверхности обеих полярных граней мо-

нокристалла CdSe (0001) A и (0001) B, наряду с основными элементами, присутствуют кислород, углерод, хром, а на грани (0001) B – также цинк (табл. 1, 3). Такая поверхность сильно обогащена селеном, присутствующим преимущественно в виде SeO₂ ($E(\text{Se}3d) = 59.1$ эВ) и элементарного селена ($E(\text{Se}3d) = 55.4$ эВ) при соотношении Se/SeO₂ ≈ 2 (рисунок, б). Концентрация Se²⁻ незначительна и не обнаруживается в пределах чувствительности

Таблица 2. Атомные соотношения элементов на поверхности различно обработанных образцов ZnSe (111)

Способ обработки	Se/Zn	Zn/Se	O/Zn	O/Se
I	2.20	0.45	1.90	0.86
II	1.80	0.56	1.10	0.61
III	1.70	0.59	0.50	0.29
IV	1.8	0.56	0.05	0.03*
IV'	1.47	0.68	0.09	0.06*
VI	1.63	0.61	0.43	0.27*

Примечание. Состояние Se: Se⁴⁺/Se – 0, Se²⁻/Se – 100%. Травление ионами Ag⁺ в течение 10 мин (IV'). * – внутренний стандарт Zn2p^{3/2}. Остальные обозначения см. табл. 1.

Таблица 3. Атомные соотношения элементов на поверхности различно обработанных образцов CdSe (0001)

Способ обработки	Атомные соотношения				Состояния Se, %		
	Se/Cd	Cd/Se	O/Cd	O/Se	Se ⁴⁺ /Se	Se ⁰ /Se	Se ²⁻ /Se
(0001)A							
I	12.30	0.08	28.6	2.33	37	63	–
II	3.40	0.29	18.00	5.29	86	7	7
III	1.70	0.59	6.80	4.00	5	0	95
IV	1.22	0.82	–	–	–	–	100
V	1.08	0.93	0.27	0.25	–	–	100
(0001)B							
I	24.80	0.04	42.00	1.69	30	70	–
VI	–	0	–	0.35	–	100	–
II	5.70	0.18	26.00	4.56	88	12	–
III	2.20	0.45	8.80	4.00	22	5	73
IV	0.75	1.33	–	–	–	–	100

Таблица 4. Атомные соотношения элементов на поверхности различно обработанных образцов Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se (111)

Способ обработки	Se/Cd	Se/Zn	O/Cd	O/Se	Zn/Cd	O/Zn
I	2.20	4.40	2.0	0.91	0.50	4.00
II	2.10	2.60	1.10	0.50	0.80	1.40
III	2.00	2.20	0.60	0.30	0.91	0.66
IV	2.4	2.00	0.08	0.03	1.20	0.07
IX	2.30	2.10	0.12	0.05	1.10	0.11
VIII	2.20	1.80	0.15	0.07	1.20	0.12

Примечание. Состояния Se: Se⁴⁺ – 0, Se⁰ – 0, Se²⁻ – 100%. Отжиг в вакууме при 623 К и охлаждение (IX), остальные обозначения см. табл. 1.

метода. Соотношение O/Se⁴⁺ на поверхности, близкое к шести, примерно в 3 раза превышает O/Se⁴⁺ в диоксиде селена SeO₂. Высокая концентрация поверхностного кислорода позволяет говорить о его присутствии в виде адсорбированных H₂O, CO₂, O₂, OH-групп.

Прогрев монокристалла CdSe в вакууме при 473 К сопровождается резким уменьшением содержания элементарного селена (соответственно отношения Se/Cd) и незначительным – SeO₂. Вакуумирование при 673 К приводит к почти полному удалению SeO₂ и Se (в остатке единственная форма селена – Se²⁻). Содержание кислорода и углерода уменьшается соответственно в 3 и 2 раза. Одновременно отмечаются существенные изменения в спектре O1s. К основному 1s-состоянию с E = 531 эВ добавляется состояние с E = 529.6 эВ, соответствующее кислороду в CdO (рисунок, б). В результате бомбардировки ионами Ag⁺ в течение нескольких минут поверхность практически полностью очищается от всех примесей, включая кислород и углерод. Соотношение основных эле-

ментов Se/Cd близко к стехиометрическому в пределах точности метода, и основным состоянием селена является Se²⁻.

После травления в кислотном травителе HNO₃ + H₂SO₄ + HAc + HCl (1) обнаружена интенсивная линия элементарного селена (E = 55.4 эВ), образующего поверхностный слой толщиной не менее 30 Å, при отсутствии состояний селена и кадмия. Завышение (на 1 эВ) энергии связи O1s по сравнению с E = 531.4 эВ на CdSe, обработанном окисляющим травителем CrO₃ + HCl (2), характерно для адсорбированных молекул воды. Наблюдается также значительное снижение содержания кислорода и углерода после обработки травителем (1), по сравнению с травителем (2).

Поверхность Zn_xCd_{1-x}Se. Поведение поверхности твердых растворов системы ZnSe–CdSe продемонстрируем на примере Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se.

Поверхность монокристалла эквимольного твердого раствора по своему химическому состоянию (состав и концентрация примесей, валентное состояние селена) близка к поверхности селе-

нида цинка (рисунок, а, в, табл. 2, 4). Она представлена в основном остовными элементами и в незначительных количествах примесями трехвалентного хрома (последствия механической обработки кристаллов), а также кислорода и углерода, присутствующих в виде очень тонкого слоя адсорбированных молекул. Элементарная и окисленная формы селена в обзорных спектрах не обнаружены. Исходное атомное соотношение O/Se = 0.91 и близко к таковому для ZnSe (O/Se = 0.86).

Термическая вакуумная обработка приводит к полному (трехвалентный хром, медь) или значительному (кислород, углерод) удалению примесей. После ионной бомбардировки содержание кислорода и углерода становится предельным для метода РФЭС. При этом соотношения Se/Cd и Zn/Cd уменьшаются незначительно, а атомное соотношение катионов и анионов близко к единице ($Zn + Cd/Se = 11/12$). Существенно снижается (от 53.6 до 52.6 эВ) и не восстанавливается при повторном отжиге в вакууме $E(Se3d)$ (рисунок).

Наиболее полярная для системы ZnSe–CdSe связь селена с кадмием имеет $E = 53.3$ эВ. Наблюдаемый химический сдвиг в 1.0 эВ можно объяснить структурными особенностями поверхности твердого раствора.

Поверхность образцов системы ZnSe–CdSe, экспонированных в кислороде. При контакте бинарных компонентов и твердых растворов системы ZnSe–CdSe с кислородом (473 К) заметно увеличивается интенсивность сигнала O1s, что свидетельствует о существенном вкладе адсорбированной фазы [4, 5]. Это подтверждают и такие факты, как неизменность энергий связи селена и кислорода, отсутствие их расщепления на несколько пиков после взаимодействия с кислородом, а также практическое постоянство атомных соотношений металла к халькогену. Другими словами, кислород в условиях эксперимента находится только на поверхности кристаллов, не окисляя и не разрушая их решетку, и соответственно в объеме изменений не происходит.

Степень заполнения поверхности образцов (адсорбентов) кислородом, оцененная по величинам атомных соотношений, составляет (при ~23°C) ~0.1 монослоя, возрастая с повышением температуры до ~0.8 монослоя.

Исходные поверхности монокристаллов ZnSe, CdSe и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$ близки по своему химическому составу. Они содержат остовные элементы, кислород, углерод, а также в незначительных количествах хром (на CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$) и цинк (на CdSe (0001)). При дальнейших обработках наблюдается сходное поведение поверхностей кристаллов ZnSe, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$ и отличающееся для поверхностей кристаллов CdSe и ряда твердых растворов неэквиволярного состава.

Поверхность монокристаллов ZnSe и твердого раствора $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$ после обработки окисляющим травителем (2) близка к стехиометрической и практически свободна от оксидной фазы. Она содержит, кроме остовных элементов и примесей биографического происхождения, кислород и углерод в виде адсорбированных O₂, H₂O, CO₂ органических соединений. Их содержание существенно снижается после 40-минутной термической вакуумной обработки.

При действии окисляющего травителя (2) на монокристаллический селенид кадмия происходит растворение катионов кадмия и сильное обогащение приповерхностных слоев продуктами окисления селенид-иона: элементарным селеном и диоксидом селена (рисунок, б, табл. 3), практически полностью удаляющимися при непродолжительном термовакуумировании ($t = 20$ мин, $T = 673$ К). Наблюдается соответственно обеднение поверхностных слоев металлическими атомами, увеличение концентрации катионных вакансий и пониженная, по сравнению с ZnSe, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$, термостабильность CdSe (особенно поликристаллического). Последняя присуща также для твердых растворов неэквиволярного состава.

Нарушение стехиометрии поверхности монокристаллического CdSe обнаружено и при действии кислотного травителя (1). В этом случае поверхность покрывается толстым (~100 Å) гидратированным слоем элементарного селена. Термический отжиг в вакууме сопровождается сублимацией элементарного селена и удалением SeO₂. В спектре уровня O1s появляется новая линия с $E = 526.6$ эВ, соответствующая кислороду в CdO (рисунок, б). Полная очистка поверхности CdSe достигается только при ионной бомбардировке, хотя концентрация адсорбированных на ней соединений кислорода и углерода значительно меньше, чем на поверхности ZnSe (так, O/Se на CdSe составляет 0.35, на ZnSe – 0.86). По количеству поверхностных примесей образцы располагаются в последовательности: CdSe > $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$ > ZnSe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимова И.В., Дубенкова А.В., Козловский В.И. и др. // Квант. электроника. 1982. Т. 9. № 10. С. 2099.
2. Ахекян А.М., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Шапкин П.В. и др. // Там же. 1985. Т. 12. № 5. С. 1113.
3. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 326 с.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: ТГУ, 1984. 160 с.
5. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: ИГУ, 1995. 300 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 535.37

**РОЛЬ КИСЛОРОДНОГО ТУШЕНИЯ И ДИПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ФОРМИРОВАНИИ РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ
ЛЮМИНОФОРОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

© 2001 г. В. В. Некрасов, Д. Р. Гасанов

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.

Изучен механизм формирования резонансных спектров растворов многоатомных молекул. Выявлены флуоресцентная природа резонансного испускания и роль дипольных релаксаций в формировании интенсивности резонансных полос. Установлено, что резонансное испускание растворов многоатомных молекул обусловлено переходами из термализованных франк-кондоновских состояний примесного центра. Показано, что в бинарном растворителе в условиях неспецифической сольватации люминофоров концентрационные изменения резонансных спектров однозначно описываются статистическими закономерностями. Получены теоретические выражения, описывающие концентрационные изменения интегрального резонансного спектра и составляющих его индивидуальных полос, соответствующих люминофорам в разном сольватном окружении, для случая универсальных межмолекулярных взаимодействий люминофора с растворителем.

Как показано в наших работах [1–5], резонансные спектры многоатомных молекул являются эффективным инструментом в исследованиях закономерностей сольватации и межмолекулярных взаимодействий в растворах. В отличие от традиционных спектров поглощения и флуоресценции, резонансные спектры имеют более простой вид [1, 3]. Это значительно облегчает процедуру сопоставления теоретических и экспериментальных данных при исследовании особенностей межмолекулярных взаимодействий (ММВ) сольватированных люминофоров. Однако для достоверной интерпретации экспериментальных результатов необходимо детальное представление о механизмах формирования таких спектров. Решению именно этой задачи и посвящена настоящая работа.

На примере N-метилкарбазола (МК) в бинарном растворителе, состоящем из циклогексана с добавками диоксана, изучены механизмы влияния полярных добавок и растворенного кислорода на интенсивность резонансных спектров органических люминофоров. Для облегчения понимания этих механизмов мы ограничились рассмотрением влияния лишь универсальных ММВ, когда полярные добавки не способны образовывать комплексов с молекулами люминофора [4, 5]. Именно данным обстоятельством и продиктован выбор объектов исследования.

Исследовали обезгаженные растворы; растворы, содержащие кислород воздуха и насыщенные чистым кислородом при атмосферном давлении. Обезгаживание проводили как и в работе [6]. Все

использованные растворы имели строго одинаковую ($\sim 10^{-5}$ моль/л) концентрацию N-метилкарбазола. Методика приготовления образцов изложена в [5]. Там же описана аппаратура, использованная для спектральных измерений.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости изменений интегральной интенсивности резонансных спектров растворов N-метилкарбазола в бинарной смеси циклогексан–диоксан относительно интенсивности в чистом циклогексане (кривые 1–3). Там же для сравнения приведены экспериментальные зависимости интенсивности флуоресценции, полученные в аналогичных условиях (кривые 4–6). Видно резкое отличие в концентрационных зависимостях относительных интенсивностей флуоресценции и резонансных спектров. В растворах, содержащих растворенный кислород (кривые 5, 6), интенсивность флуоресценции испытывает линейный рост по мере увеличения мольной доли диоксана. В растворах, не содержащих растворенного кислорода (кривая 4), интенсивность флуоресценции сохраняется неизменной во всем диапазоне концентраций полярной добавки. Изменения интенсивности резонансных спектров (кривые 1–3) с ростом содержания полярного компонента растворителя нелинейны при всех исследованных концентрациях растворенного кислорода. В присутствии растворенного кислорода (кривые 2 и 3) по мере увеличения концентрации полярного компонента бинарного растворителя интенсивность резонансного спектра сначала уменьшается, затем, пройдя через минимум в области концентрации диоксана

~4 моль/л, растет, причем для растворов с бóльшим содержанием кислорода этот рост значительнее. В освобожденных от кислорода растворах (кривая 1) нелинейность сохраняется. В этом случае наблюдается плавное уменьшение интенсивности резонансного спектра с увеличением концентрации диоксана.

Как показано в [6], в необезгаженных бинарных растворителях рост относительной интенсивности флуоресценции обусловлен ослаблением кислородного тушения, связанного с уменьшением растворимости кислорода при увеличении доли полярного компонента растворителя. С другой стороны, как показали настоящие исследования, в чистых индивидуальных (как нейтральном, так и полярном) растворителях механизм кислородного тушения флуоресценции и резонансных спектров одинаков. Как видно из таблицы, в индивидуальном растворителе, по мере увеличения содержания растворенного кислорода, наблюдается одинаковое соотношение в уменьшении относительных интенсивностей как флуоресценции, так и резонансных спектров. На основании [6] и данных таблицы можно утверждать, что этот же механизм (возрастание интенсивности за счет уменьшения кислородного тушения при увеличении доли полярного компонента в бинарном растворителе) имеет место и в формировании резонансных спектров.

Наряду с этим, как следует из сопоставления кривых 1–6, рис. 1, в формировании резонансных спектров участвует и другой механизм, действующий в противоположном направлении. Заметим, что он в одинаковой степени проявляется как в растворах с различным содержанием растворенного кислорода, так и в обезгаженных растворах. Подтверждением данного вывода является тот факт, что при исключении из кривых 2 и 3 эффекта влияния кислорода простым поточечным вычитанием из них соответственно значений для кривых 5 и 6 концентрационные изменения интенсивности резонансного спектра становятся полностью идентичными кривой 1. Второй механизм, по-видимому, обусловлен особенностями проявления в резонансных спектрах ММВ люминофора с компонентами бинарного растворителя. Обсудим причины отличий в поведении флуоресценции и резонансных спектров.

Рассмотрим подробно элементарные процессы трансформации энергии электронного возбуждения в растворе. При этом в качестве элементарной флуоресцирующей ячейки раствора будем рассматривать примесный центр (ПЦ) – микрообъем раствора, включающий молекулу люминофора и его сольватную оболочку, так как спектроскопические свойства органических люминофоров в растворах существенно зависят именно от характера их ближайших соседей в растворе и природы взаимодействий с ними [7–10].

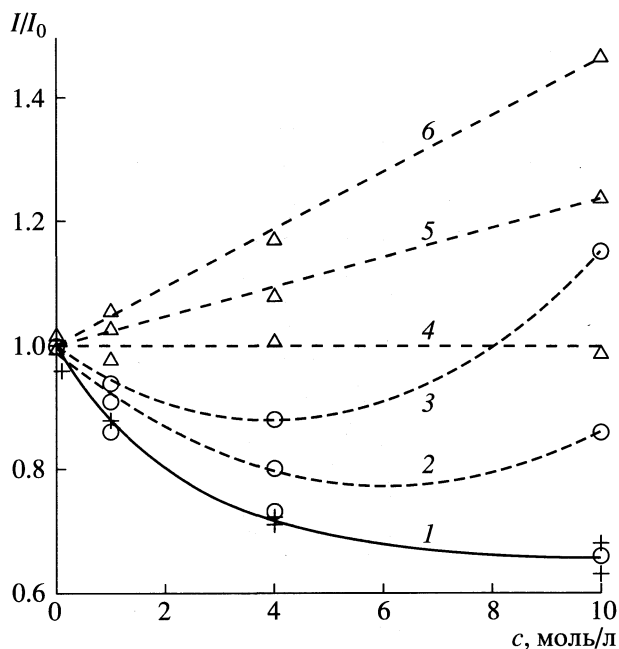


Рис. 1. Зависимости изменений интегральной интенсивности резонансных спектров (1–3) и спектров флуоресценции (4–6) растворов N-метилкарбазола в бинарной смеси циклогексан–диоксан от концентрации диоксана при различном содержании кислорода в растворах (точки и пунктир – эксперимент; сплошная кривая – расчет по выражению (6); 1, 4 – обезгаженные растворы; 2, 5 – растворы, содержащие кислород воздуха при нормальном давлении; 3, 6 – растворы, насыщенные чистым кислородом при 1 атм. Крестиками обозначены результаты поточечного вычитания значений кривых 2–5 и 5–6 (подробности в тексте).

На рис. 2 приведена традиционная схема механизма флуоресценции жидких растворов (для простоты на схеме приведены лишь процессы для возбужденного состояния). Согласно общепринятым представлениям, трансформация энергии электронного возбуждения в молекулярных растворах происходит следующим образом [7]. После поглощения люминофором фотона (A) система (ПЦ) попадает из основного (g) состояния в

Степень кислородного тушения (относительная интегральная интенсивность) флуоресценции (I) и резонансного испускания (II) N-метилкарбазола в индивидуальных растворителях

Растворитель	I		II	
	воздух	O ₂	воздух	O ₂
Диоксан	0.88	0.9	0.43	0.5
Циклогексан	0.71	0.69	0.27	0.29

Примечание. За единицу принята интегральная интенсивность спектров в обезгаженных растворителях; O₂ – растворы, насыщенные чистым кислородом при давлении его пара над раствором в 1 атм.

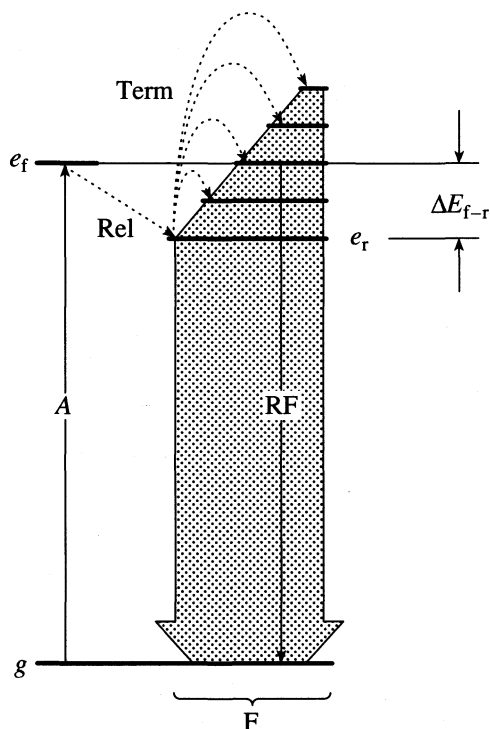


Рис. 2. Схема, поясняющая механизм формирования резонансного испускания (RF) и его отличие от традиционной флуоресценции (F) молекулярных растворов.

возбужденное франк-кондоновское (e_f). Испускание же флуоресценции, как принято считать, происходит из равновесного возбужденного (e_r) состояния, куда система переходит за короткое время в результате релаксации сольватной оболочки (Rel).

Однако параллельно с релаксацией примесных центров к равновесному (e_r) состоянию развивается процесс установления теплового равновесия (Term), в результате которого осуществляется равновесная заселенность энергетических состояний ПЦ. Этот механизм обуславливает так называемый эффект “релаксации вверх” [11, 12], заключающийся в увеличении энергии кванта излучаемого флуоресцирующей молекулой света в процессе конфигурационной релаксации окружающей сольватной оболочки. Таким образом, в формировании спектра флуоресценции (F), наряду с испусканием из равновесного возбужденного состояния (e_r), участвуют и переходы из термализованных состояний примесного центра. Соотношение вкладов этих состояний в экспериментально измеряемый спектр определяется их равновесной термической заселенностью.

Иная картина наблюдается в резонансных спектрах (RF). Экспериментальное измерение этих спектров осуществляется при одновременном (синхронном) сканировании возбуждающего и регистрирующего монохроматоров, настроенных на одинаковую длину волны [2]. Такой выбор усло-

вий регистрации позволяет существенно упростить наблюдаемую картину вследствие того, что, в отличие от традиционно измеряемой флуоресценции, в резонансный спектр не вносят вклада переходы, при которых испускание происходит с частотой, отличной от частоты поглощенного света. Иными словами, в резонансных спектрах проявляется только испускание из возбужденных франк-кондоновских состояний. Как видно из рис. 2, экспериментальное наблюдение резонансного испускания таких систем (RF) обеспечивается тепловым заселением франк-кондоновских состояний.

Следует заметить, что в строгом смысле термализованное франк-кондоновское состояние уже не вполне соответствует исходному (e_f), куда электрон попадает при оптическом возбуждении, так как в ходе актов релаксации и термического заселения система испытывает дефазировку – процесс хорошо известный в спектроскопии твердого тела [13]. Поэтому корректнее такие термализованные возбужденные состояния, изоэнергетичные с франк-кондоновским, обозначать специальным термином e_f^{term} . Для стационарного случая в условиях установившегося теплового равновесия соотношение заселенностей франк-кондоновского (e_f^{term}) и равновесного (e_r) возбужденных состояний определяются больцмановским фактором:

$$k(e_f) = k(e_r) \exp(-\Delta E_{f-r}/kT). \quad (1)$$

Здесь ΔE_{f-r} – величина энергии релаксации примесного центра в возбужденном состоянии. Физически эта величина соответствует франк-кондоновскому слагаемому стоксовского сдвига для возбужденного состояния люминофора в растворе.

Для выяснения особенностей влияния компонентов бинарного растворителя на интенсивность резонансных спектров было проведено графическое разложение экспериментально измеренных спектров на индивидуальные компоненты, соответствующие спектрам МК в нейтральном и полярном окружении. С целью исключения эффектов кислородного тушения разложение проводили для спектров обезгаженных растворов. Разложение спектров проводили в предположении, что в бинарном растворителе при промежуточных концентрациях полярного компонента содержатся два типа люминесцирующих центров [14]. Первый тип (1) составляют люминофоры в окружении исключительно инертного растворителя (“нейтральные” центры), в сольватных оболочках которых (первая координационная сфера) молекулы полярного растворителя отсутствуют. Второй тип центров (2) – люминофоры, чьи сольватные оболочки содержат некоторое количество молекул полярного компонента растворителя (“полярные” центры). При этом полагали, что положение и форма спектров центров первого типа сохраняются неизменными во всем диапазоне

концентраций полярных добавок и совпадают с этими характеристиками для чистого нейтрального растворителя. Такое допущение вполне правомочно, поскольку спектроскопические характеристики органических люминофоров в растворах определяются, в основном, их ближайшим окружением – молекулами растворителя, входящими в первую координационную сферу [7–10].

Соотношение интенсивностей спектров центров первого и второго типа определяется их относительным содержанием в растворе. Поскольку изменения спектрально-люминесцентных характеристик тройных растворов обусловлены статистическим распределением компонентов бинарного растворителя [5, 14], это соотношение можно рассчитать из выражения Пуассона. Согласно этому выражению, вероятность присутствия в растворе люминофоров с различным числом полярных молекул в ближайшем окружении определяется как

$$P_n = \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda), \quad (2)$$

где n – число молекул полярного растворителя в ближнем окружении люминофора, λ – среднее число таких молекул в элементе эффективного объема растворителя

$$\lambda = V(R_{эф})N_A c / 1000,$$

здесь $V(R_{эф})$ – элементарный эффективный объем раствора с радиусом $R_{эф}$, N_A – число Авогадро, c – концентрация полярной добавки, моль/л [15].

Таким образом, относительная доля “нейтральных” центров (N_1), определяющая интенсивность их спектральной полосы, выражается как вероятность присутствия в растворе люминофоров, не содержащих ни одной полярной молекулы в ближайшем окружении

$$N_1/N_0 = P_{n=0} = \exp(-\lambda). \quad (3)$$

С учетом того, что общее число люминофоров в растворе неизменно, доля “полярных” центров (N_2), содержащих одну и более полярных молекул в ближайшем окружении, составит

$$N_2/N_0 = P_{n \geq 1} = 1 - \exp(-\lambda). \quad (4)$$

Результаты проведенного разложения экспериментально измеренных резонансных спектров на индивидуальные компоненты приведены на рис. 3. Здесь приведены концентрационные изменения вкладов индивидуальных полос, принадлежащих молекулам люминофора в нейтральном (точки 1) и полярном (точки 2) окружении в суммарный резонансный спектр. На рис. 3 приведены также рассчитанные по выражениям (3) и (4) концентрационные изменения относительного содержания в бинарном растворителе молекул люминофора в нейтральном (кривая 1) и полярном

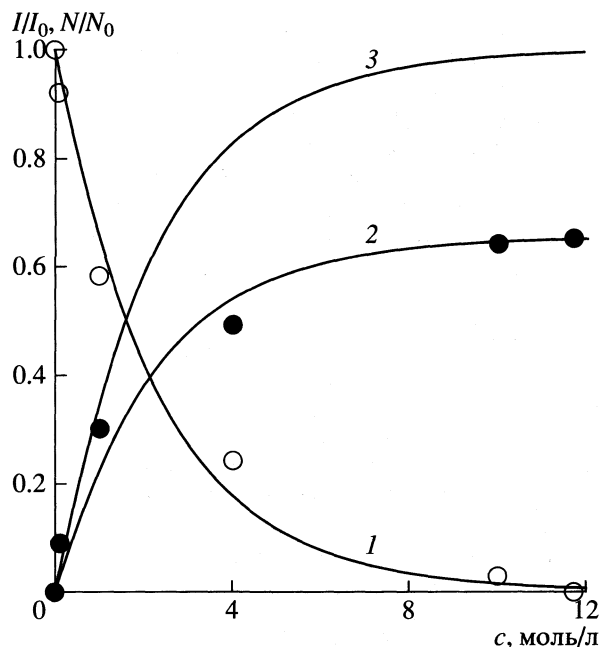


Рис. 3. Зависимости изменений интегральной интенсивности индивидуальных полос резонансных спектров N-метилкарбазола в бинарной смеси циклогексан–диоксан от концентрации диоксана (точки 1, 2 – эксперимент, линии 1–3 – расчет по выражениям (2)–(4); 1 – в нейтральном окружении; 2, 3 – в полярном окружении).

(кривая 3) окружении с увеличением содержания полярной добавки.

Как видно из рис. 3, в бинарном растворителе по мере увеличения содержания полярного компонента наблюдаются закономерная убыль доли вклада полосы, соответствующей спектру “нейтральных” центров, и рост вклада полосы “полярных” центров. При этом ход концентрационных изменений интенсивности полосы, принадлежащей “нейтральным” центрам хорошо аппроксимируется пуассоновской зависимостью (см. выражение (3)) для эффективного объема с радиусом $R_{эф} = 5–6$ Å. Видно также, что концентрационные изменения интенсивности полосы “полярных” центров резко отличаются от изменений относительного содержания молекул люминофора в полярном окружении, рассчитанных по выражению (4). Обсудим подробно природу отмеченных особенностей в поведении индивидуальных полос резонансного спектра.

Тот факт, что изменение интенсивности индивидуальной полосы “нейтральных” центров в точности соответствует их содержанию в растворе, указывает на сохранение характера ММВ в сольватах этого типа при промежуточных концентрациях полярной добавки. Люминофоры, чьи сольватные оболочки содержат молекулы полярного растворителя, в отличие от люминофоров в нейтральном

ральном окружении, испытывают дипольную релаксацию. Именно поэтому концентрационные изменения интенсивности резонансной полосы “полярных” центров резко отличаются от изменений относительного содержания молекул люминофора в полярном окружении, рассчитанных по выражению (4). Выражение для концентрационных изменений интенсивности индивидуальной полосы этих центров следует записать в виде

$$\frac{I_2}{I_0} = \frac{N_2 k(e_f)}{N_0 k(e_r)} = [1 - \exp(-\lambda)] \exp\left(-\frac{\Delta E_{f-r}}{kT}\right), \quad (5)$$

где первый множитель в правой части описывает изменение содержания люминофоров в полярном окружении с ростом концентрации полярного растворителя, а второй – заселенность термализованных франк-кондоновских состояний, ответственных за резонансное испускание.

Проведенные оценки показывают, что экспериментально полученные концентрационные изменения интенсивности индивидуальной полосы резонансного спектра для N-метилкарбазола в полярном окружении хорошо согласуются с расчетом по выражению (5) при $\Delta E_{f-r} \sim 100 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2 на рис. 2). Примечательно, что полученное значение хорошо согласуется с величиной франк-кондоновского слагаемого сдвига возбужденного состояния карбазола в бинарных растворителях ($\Delta w_e = 90\text{--}140 \text{ см}^{-1}$), полученного в [16] независимым методом. Это указывает на возможность применения резонансных спектров для экспериментального определения франк-кондоновских составляющих сдвигов электронных спектров молекулярных растворов.

Из приведенных рассуждений ясно, что отличия в поведении интенсивности индивидуальных полос резонансного спектра, принадлежащих люминофорам в различном окружении, обусловлены различием в характере ММВ в их сольватных оболочках при оптическом возбуждении. В бинарном растворителе, состоящем из нейтрального и полярного компонентов, интенсивность индивидуальной резонансной полосы люминофоров, сольватированных исключительно молекулами нейтрального растворителя, полностью определяется содержанием таких сольватов в растворе, предсказываемым статистическими соотношениями. В интенсивность индивидуальной резонансной полосы люминофоров, чьи сольватные оболочки содержат молекулы полярного растворителя, вносят дополнительный вклад процессы дипольной релаксации. Это ведет к уменьшению вклада “полярных” центров в суммарный резонансный спектр. С учетом выражений (3), (5) уравнение зависимости интенсивности резонансного спектра люминофоров от концентрации по-

лярной добавки в бинарном растворителе приобретает вид

$$I(c)/I_0 = \exp(-\lambda) + [1 - \exp(-\lambda)] \exp(-\Delta E_{f-r}/kT). \quad (6)$$

В правой части выражения (6) первое слагаемое определяет вклад в суммарную интенсивность резонансного спектра люминофоров в нейтральном окружении, не испытывающих дипольную релаксацию, второе – вклад люминофоров в полярном окружении. Как можно видеть из рис. 1 (кривая 1), в отсутствие кислородного тушения, выражение (6) прекрасно согласуется с экспериментальными данными по изменению интенсивности резонансного спектра тройного раствора при изменении в нем содержания полярного компонента растворителя.

Таким образом, резонансные спектры растворов обусловлены испусканием из франк-кондоновских состояний сольватированных люминофоров. Резонансное испускание подвержено кислородному тушению в равной степени с традиционной флуоресценцией, что свидетельствует об одинаковой природе этих свечений. Вместе с тем резонансное испускание, в отличие от флуоресценции, измеряемой при фиксированной длине волны возбуждения, ослабляют также и процессы дипольной релаксации. В релаксирующих системах испускание из франк-кондоновских состояний наблюдается благодаря их температурному заселению в результате установления равновесной термической заселенности энергетических состояний сольватной ячейки. С учетом этого фактора концентрационные изменения интенсивности резонансных полос индивидуальных люминесцирующих центров, находящихся в разном сольватном окружении в бинарном растворителе, соответствуют изменению содержания этих центров в растворе, обусловленному статистическими соотношениями. Следует отметить, что радиус эффективного объема для статистического описания универсальных межмолекулярных взаимодействий, полученный в настоящей работе, оказался почти вдвое меньше определенного в [5]. Такое расхождение, по-видимому, обусловлено различием эффективных объемов для случаев универсальной и специфической сольватаций. Однако этот вопрос выходит за рамки настоящей работы и заслуживает специального рассмотрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов В.В., Волкова Л.В. // Тез. Всесоюз. совещания по молекулярной люминесценции. Караганда, 1989. С. 29.
2. Некрасов В.В., Волкова Л.В., Жуков В.А. // Тез. VI Всесоюз. конф. по органическим люминофорам. Харьков, 1990. С. 86.

3. Некрасов В.В., Волкова Л.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55. № 5. С. 806.
4. Некрасов В.В., Волкова Л.В. // Журн. физ.-химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2190.
5. Некрасов В.В., Сергеев А.М., Гасанов Д.Р. // Журн. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 3. С. 122.
6. Некрасов В.В., Гасанов Д.Р., Сергеев А.М. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1313.
7. Bayliss N.R., McRae E.G. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 1002.
8. Мазуренко Ю.Т. // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33. № 6. С. 1060.
9. Бахшиев Н.Г. // Сольватохромия / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 11–54.
10. Supran P. // J. Photochem. Photobiolog. 1990. V. 50. P. 293.
11. Bushuk B.A., Rubinov A.N., Stupak A.P. // Acta Phys. Chem. Szeged. 1978. V. 24. № 3. P. 387.
12. Немкович Н.А., Мацейко В.И., Рубинов А.Н., Томин В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. № 12. С. 780.
13. Ребане К.К. // Тр. ин-та физики АН ЭССР. Тарту, 1986. Вып. 59. С. 7–30.
14. Сирецкий Ю.Г., Кириллов А.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 5. С. 824.
15. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
16. Мейстер Т.Г., Клиндухов В.П. // Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 39–49.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 532.13/14+543.544.45

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНВАЛЕРАТА
С СУЛЬФОКСИДАМИ И СУЛЬФОНАМИ НЕФТИ**

© 2001 г. О. А. Колядина, О. И. Михайленко, Ю. И. Муринов

Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии

Поступила в редакцию 07.04.2000 г.

Методами газожидкостной хроматографии и вискозиметрии изучены межмолекулярные взаимодействия фенвалерата с нефтяными сульфоксидами и сульфонами при температурах 50–65°C. Рассчитанные термодинамические параметры взаимодействия представлены как функции состава. Показано, что наибольшие отклонения от аддитивности приходится на область эквимолярного соотношения компонентов. С помощью ЯМР ^1H установлены центры координации взаимодействующих молекул.

Синтетические пиретроиды, аналоги природных пиретринов, относятся к экологически безопасным инсектицидам [1]. Применяются пиретроиды в виде препаративных форм, содержащих компоненты, которые обеспечивают их эффективное использование. Наиболее применяемой препаративной формой является эмульгирующий концентрат, в состав которого входит ряд компонентов: поверхностно-активные вещества, эмульгаторы, фотостабилизаторы и другие, растворенные в органическом растворителе. Разработка препаративных форм пестицидов осуществляется в основном на полуэмпирической основе. Было замечено, что введение нефтяных сульфоксидов (НСО) и нефтяных сульфонов (НС) в состав инсектицидной композиции на основе фенвалерата (α -циано-3-феноксипензил-2-(4-хлорфенил-3-метил)-бутират) приводит к увеличению инсектицидной активности и продолжительности остаточного действия [2, 3]. Между тем, для целенаправленного выбора оптимального состава препаративной формы необходимо знание межмолекулярных взаимодействий между компонентами, входящими в ее состав. Для решения данной задачи были выбраны методы ГЖХ и вискозиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вязкость растворов определяли с помощью капиллярных вискозиметров Уббелюде объемом 10 см³ в интервале температур 50–65°C, точность термостатирования ± 0.2 К. Время истечения жидкости через капилляр регистрировали секундомером с точностью ± 0.1 с. Относительная погрешность определения вязкости составила $\pm 1\%$. Фенвалерат очищен по методике [4], физико-химические параметры фенвалерата следующие: молекулярная масса – 419.9; $T_{\text{пл.}} = 17\text{--}18^\circ\text{C}$; $d^{25} = 1.172$ г/см³; $n_d^{25} = 1.5689$; чистота – 98%. Получали и очищали

НСО и НС по методике [5]. Средняя молекулярная масса НСО – 234, НС – 260; плотность – 1.042 и 1.067 г/см³; показатели преломления – 1.5180 и 1.4969; содержание общей серы в НСО – 12.6, в НС – 10.4%. Вещества, используемые в качестве

Вязкости систем, сП, фенвалерат–НСО и фенвалерат–НС

<i>x</i>	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C
Фенвалерат–НСО				
0.0000	25.90	19.53	14.89	11.34
0.0994	43.10	30.41	22.69	16.67
0.1999	67.27	45.66	32.60	23.36
0.2999	98.62	64.84	44.36	30.74
0.3997	132.4	84.73	56.79	38.22
0.5005	189.7	106.76	70.11	45.34
0.5995	240.9	132.22	83.31	54.11
0.6996	289.5	157.59	97.99	63.43
0.7987	338.5	184.76	113.4	72.41
0.9005	388.0	211.46	130.6	82.30
1.0000	436.5	238.9	149.36	91.43
Фенвалерат–НС				
0.0000	2.091	1.803	1.565	1.351
0.0999	3.203	2.705	2.246	1.943
0.1996	4.852	3.911	3.309	2.809
0.3000	7.149	5.751	4.705	4.078
0.3999	11.47	8.945	7.118	5.836
0.4999	18.35	13.72	10.67	8.259
0.5994	30.85	22.04	16.49	12.52
0.6998	53.51	36.74	26.12	18.95
0.7998	101.14	67.42	44.50	30.58
0.9006	206.76	125.0	81.31	52.08
1.0000	436.48	238.9	149.36	91.43

сорбатов, имели марку “хроматографически чистые” и применялись без дальнейшей очистки. Смеси растворителей готовили гравиметрическим методом. Погрешность определения $\pm 0.2\%$. В таблице приведены значения вязкости систем фенвалерат – НСО и фенвалерат – НС. Соотношение между вязкостью и температурой определяется уравнением Гузмана–Андрате [6]

$$\eta = B \exp(E_{\text{вязк.}}^{\#}/RT), \quad (1)$$

где $E_{\text{вязк.}}^{\#}$ – энергия активации вязкого течения, параметр B соответствует предельному значению вязкости при очень высоких температурах, обе величины являются константами для данной смеси. Преобразование (1) в более удобную логарифмическую форму с заменой $E_{\text{вязк.}}^{\#}$ на термодинамические составляющие [7] дает возможность из экспериментальных данных рассчитать $\Delta H^{\#}$ – энтальпию активации и $\Delta S^{\#}$ – энтропию активации вязкого течения.

Значения избыточных функций рассчитывали по следующим уравнениям [8]:

$$\eta^E = \eta - [(1-x)\eta_1 + x\eta_2],$$

$$\Delta G^{\#E} =$$

$$= RT\{\ln(\eta V) - [(1-x)\ln(\eta_1 V_1) + x\ln(\eta_2 V_2)]\},$$

где η и V – вязкость и мольный объем смеси; η_1 , V_1 и η_2 , V_2 – вязкость, мольный объем соответственно НСО (или НС) и фенвалерата; x – мольная доля фенвалерата; $\Delta H^{\#E}$ определяли из политермической зависимости $\ln \eta^{\#E}$; $\Delta S^{\#E}$ рассчитывали по формуле $\Delta S^{\#E} = (\Delta H^{\#E} - \Delta G^{\#E})/T$. Относительная ошибка в определении термодинамических величин не превышала 2 отн. %.

Газохроматографические измерения проводили на хроматографе “Биохром-1” с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур 60–100°C, газ-носитель – гелий. Фенвалерат и НСО или НС смешивали в заданном весовом соотношении (0, 25, 50, 75, 100 мас. % фенвалерата) и в количестве 20% от массы наносили на инертный носитель “Хроматон-Супер” фракции 0.160–0.200 мм. Абсорбционное число рассчитывали по формуле $\mu = (t/t^{\circ}) - 1$, где t и t° – времена удерживания сорбата и газа-носителя [9]. Погрешность определения времени удерживания не превышала 1%. Абсорбционное число связано с абсорбционными числами компонентов смешанной фазы соотношением

$$\lg \mu = (1-x)\lg \mu_1 + x\mu_2, \quad (2)$$

где индекс 1 относится к НСО (или НС), а 2 – к фенвалерату.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно уравнению (2), абсорбционное число является линейной функцией состава неподвижной фазы (в идеальном случае). Таким образом, по характеру отклонений абсорбционного числа сорбата в смешанной фазе можно судить о степени отклонения поведения растворов от идеального состояния, а меняя соотношение компонентов бинарной смешанной фазы – выявить те концентрационные области, в которых происходит наиболее сильное взаимодействие компонентов фазы между собой. Газохроматографическое изучение поведения смешанной фазы фенвалерат–НСО (фенвалерат–НС) показало (рис. 1), что максимальное отклонение от аддитивности в обеих системах приходится на область эквимолярного соотношения компонентов (за исключением хлороформа и *n*-пропанола), что указывает на образование смешанных ассоциатов примерного состава 1 : 1, более сильное в случае НСО.

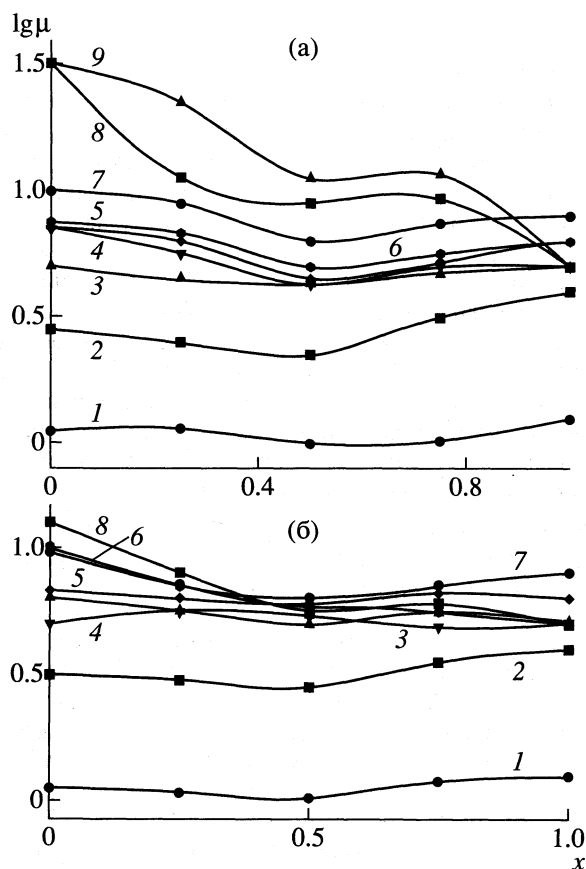


Рис. 1. Зависимости логарифмов абсорбционных чисел $\lg \mu$ от состава бинарной фазы, 50°C; а – фенвалерат–НСО; б – фенвалерат–НС; 1 – этиловый эфир, 2 – ацетон, 3 – CCl_4 , 4 – этилацетат, 5 – ацетонитрил, 6 – бензол, 7 – октан, 8 – хлороформ, 9 – *n*-пропанол.

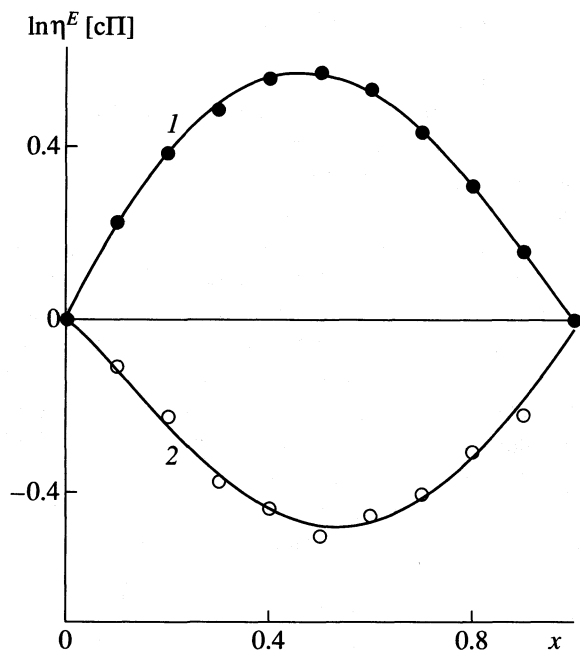


Рис. 2. Избыточная вязкость систем фенвалерат-НСО (1) и фенвалерат-НС (2), 50°C.

На рис. 2 приведены значения избыточных вязкостей (отклонения вязкости от аддитивной величины в предположении отсутствия взаимодействия). Как видно из рис. 2, для НС наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности, для НСО – положительные, указывая на слабое комплексообразование разнородных молекул. В случае НС отрицательные значения избыточной вязкости можно объяснить большой разницей в значениях вязкости исходных НС и фенвалерата (табл. 1). Снижение вязкости раствора за счет разбавления фенвалерата сульфоланами настолько преобладает над комплексообразованием, что оно не регистрируется при вискозиметрическом исследовании системы, но проявляется на кривых зависимости $\lg \mu$ от состава НЖФ в газохроматографическом методе (рис. 1) и фиксируется ЯМР ^1H -спектроскопией.

Избыточные термодинамические параметры активации вязкого течения представлены графически на рис. 3. При анализе избыточных активационных параметров за показатель взаимодействия принимаются положительные величины [10]. Исходя из данного критерия, положительные значения $\Delta G^{\#E}$ в системе фенвалерат-НСО указывают на слабое комплексообразование разнородных молекул за счет ориентации диполей, облегчающей доступ α -протонов сложноэфирной группировки фенвалерата к электронодонорным атомам кислорода в НСО. Избыточные энтропии $\Delta S^{\#E}$ изменяются симбатно $\Delta H^{\#E}$, что объясняется компенсационным эффектом за счет разрушения

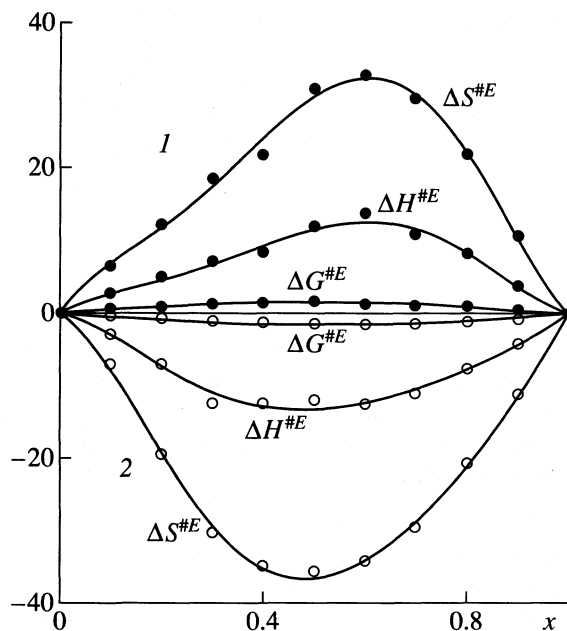


Рис. 3. Избыточные термодинамические параметры активации вязкого течения фенвалерата в НСО (1) и НС (2); $\Delta G^{\#E}$, $\Delta H^{\#E}$ – кДж/моль, $\Delta S^{\#E}$ – Дж/(моль К).

структуры НСО. Небольшие отрицательные величины $\Delta G^{\#E}$ в системе фенвалерат-НС объясняются не отсутствием взаимодействия, а маскировкой этого эффекта вследствие большой разницы в вязкостях компонентов. Об этом свидетельствует и наблюдающийся компенсационный эффект между энтальпией и энтропией активации вязкого течения (рис. 4). Так как все точки ложатся на одну прямую, то это подтверждает одинаковый механизм взаимодействия в обеих системах. Зави-

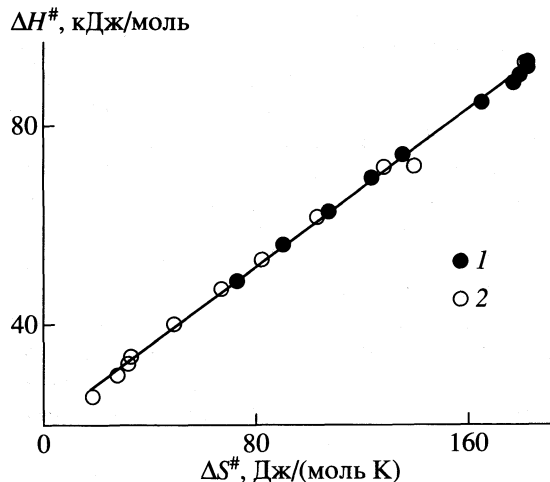


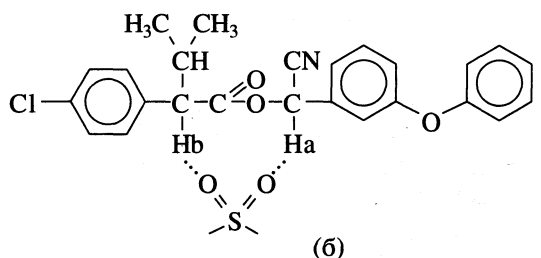
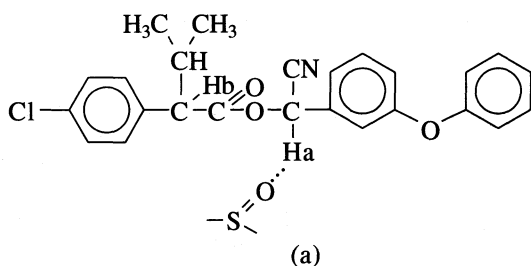
Рис. 4. Зависимость энтальпии от энтропии активации вязкого течения в изученных системах, 50°C (1 – НСО, 2 – НС).

симось $\Delta H^{\#E}$ от $\Delta S^{\#E}$ описывается одним корреляционным уравнением

$$\Delta H^{\#E} = 19.632 + 0.401\Delta S^{\#E} \quad (3)$$

(коэффициент корреляции 0.998). Уравнение показывает, что увеличению активационного барьера в 1 кДж/моль соответствует возрастание суммарной энтропии активации ~ 20 Дж/(моль К).

Полученные результаты можно объяснить, исходя из строения исходных НСО и НС. Известно [11], что НС обладают более рыхлой структурой по сравнению с НСО, что требует меньшей энергии на преодоление энергетического барьера.



Полученные результаты согласуются с нашими данными [13], где на основе расчетов коэффициентов активности сорбатов в зависимости от состава фазы также показано, что НСО и НС образуют с фенвалератом слабые молекулярные ассоциаты.

Таким образом, газохроматографическое и вискозиметрическое изучение поведения бинарных систем фенвалерат–НСО и фенвалерат–НС показало, что в обоих случаях наблюдаются ЭДА-взаимодействия (более сильные в системе с НСО) с максимумом, приходящимся на область эквимолярного соотношения компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хусид А.Х., Нефедов О.М. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1988. Т. 35. № 6. С. 653.
2. Мигранов М.Г. Инсектицидная активность синтетических пиретроидов и поиск высокоэффективных препаратов на их основе (на примере колорадского картофельного жука): Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Уфа: Ин-т биологии УНЦ РАН, 1989. 20 с.
3. Михайленко О.И. Термодинамика взаимодействия в системах синтетический пиретроид – углеводород (гетероатомное соединение): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т орган. химии УНЦ РАН, 1990. 20 с.
4. Mijamoto J., Beynon K.J., Roberts T.R. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 53. № 10. P. 1967.
5. Бондаренко М.Ф., Ляпина Н.К., Никитин Ю.Е. и др. // Изв. СО РАН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Т. 3. № 7. С. 16.
6. Ewell R.H. // J. Appl. Phys. 1938. V. 9. P. 252.
7. De C. Andrade, E.N. // Proc. Phys. Soc. (London). 1940. V. 52. P. 748.
8. Pikkarainen L. // J. Chem. Eng. Data. 1983. V. 28. № 3. P. 344.
9. Waksmundzki A., Soczewinski E., Suprynowicz Z. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1962. V. 27. № 8. P. 2001.
10. Reed T.M. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 5. P. 425.
11. Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Розен А.М. // Усп. химии. 1976. Т. 45. № 12. С. 2233.
12. Муринов Ю.И., Колядина О.А., Никитин Ю.Е. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 2. С. 322.
13. Колядина О.А., Михайленко О.И., Шишилов Н.М., Муринов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1113.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.3.123.3

ДИАГРАММЫ ПАРО-ЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ–ПЕРФТОРБЕНЗОЛ–МЕТИЛПРОПИОНАТ
С ДВУМЯ ТРОЙНЫМИ АЗЕОТРОПАМИ

© 2001 г. Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 07.12.2000 г.

На основе строгих физико-химических закономерностей преобразования диаграмм парожидкостного равновесия и эволюции тройных азеотропов в широком диапазоне давлений выявлена тройная система, в которой должны возникать два тройных азеотропа. Показано, что система бензол–перфторбензол–метилпропионат содержит два тройных азеотропа – отрицательный и седловинный.

В последнее время возрос интерес исследователей к такому малоизученному явлению как биазеотропия, когда на одном элементе концентрационного симплекса имеются две азеотропные точки. В литературе описаны семь экспериментально изученных бинарных систем с двумя бинарными азеотропами [1–5]. Наличие двух тройных азеотропов в одной тройной смеси не противоречит правилу азеотропии [6]. В [7] приведены синтезированные структуры диаграмм таких смесей при условии, что бинарные составляющие моноазеотропны. При расчетном исследовании систем четыреххлористый углерод–изопропанол–циклогексан и бензол–изопропанол–циклогексан при 760 мм рт. ст. выявлены два тройных азеотропа в первой системе (узловой и седловинный) и три тройных азеотропа во второй (узловой и два седловинных) [8]. И если образование узлового азеотропа в первой системе закономерно, а во второй системе описано в [9], то появление седловинных азеотропов достаточно необычно.

Заметим, что седловинные азеотропы расположены в концентрационных симплексах обеих тройных смесей вблизи бинарной системы изопропанол–циклогексан, причем содержание третьего компонента (1.6–3 мол. %) сопоставимо с точностью расчетов по использованной модели. Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия тройных смесей, составы которых равны рассчитанным составам седловинных азеотропов, дало основание авторам сделать вывод о том, что в первой системе наличие седловинного азеотропа вероятно, а во второй системе имеется один узловой азеотроп. Из приведенной диаграммы изотермо-изобар системы бензол–изопропанол–циклогексан можно определить типы особых точек, соответствующих чистым компонентам и всем азеотропам. Из этой информации следует, что такая диаграмма является нереальной, так как в ней не выполняется правило азеотропии [10].

Таким образом, можно утверждать, что тройные системы с двумя тройными азеотропами в настоящее время не обнаружены.

Цель настоящей работы – выявление и расчетное исследование тройной смеси с двумя тройными азеотропами на основе строгих физико-химических закономерностей преобразования диаграмм парожидкостного равновесия и эволюции тройных азеотропов в широком диапазоне давлений [11, 12]. В указанных работах показано, что инверсия температур кипения чистого компонента и бинарного азеотропа (точка Банкрофта второго рода r_{12}) или двух бинарных азеотропов (точка Банкрофта третьего рода r_{22}), которые соединены либо одной разделяющей линией дистилляции, либо одной дистилляционной линией, является достаточным условием образования тройного азеотропа. При таких условиях в системе с одним тройным азеотропом обязательно появление второго тройного азеотропа. Выполнение указанных условий возможно в диаграммах классов 3.2.1–2а, 3.3.1–1а, 3.3.1–1в, 3.3.1–3б, однако экспериментально системы этого типа еще не обнаружены.

Вероятность наличия двух точек Банкрофта r_{22} , приводящих к двум тройным азеотропам, возрастает с увеличением количества бинарных азеотропов. В связи с этим для решения поставленной задачи были выбраны тройные системы, в которых одной из бинарных составляющих является биазеотропная смесь, в частности перфторбензол (ПФБ)–бензол (Б). В качестве третьего рассматривались компоненты, имеющие точки Банкрофта первого рода r_{11} с бензолом и перфторбензолом. Необходимость выбора такого компонента диктовалась следующими причинами. Во-первых, в тройных системах с двумя тройными азеотропами так же, как и в бинарных биазеотропных системах, должны быть близки температуры кипения чистых компонентов. Во-вторых,

при наличии точек Банкрофта r_{11} во всех бинарных составляющих возрастает вероятность появления точек Банкрофта r_{22} [11, 12]. В-третьих, ограниченность данных по бинарным азеотропам перфторбензола компенсировалась получением априорной информации по этим азеотропам, так как точка Банкрофта r_{11} является достаточным условием образования бинарного азеотропа [13].

Тип азеотропа предположительно может быть определен по характеру межмолекулярного взаимодействия [14]. Были проанализированы качественные диаграммы температурных зависимостей парциальных давлений паров компонентов и бинарных азеотропов для различных компонентов с различным соотношением температур кипения компонента 3, ПФБ и Б, с различным набором бинарных азеотропов 3–ПФБ и 3–Б. При этом были выявлены варианты, при которых образование двух тройных азеотропов неизбежно. Один из таких вариантов приведен на рис. 1а.

Таблица 1. Константы уравнения Риделя (давление в атмосферах, температура в К)

Компонент	C_1	$-C_2$	C_3	$-C_4$
ПФБ	124.534	8090.63	0.019950	18.5239
Б	118.7573	7630.338	0.0199164	17.7583
МП	98.0518	7325.83	0.0135193	13.9909

В этом варианте компонент 3 должен образовывать с бензолом положительный азеотроп, температура кипения которого должна быть больше температуры кипения положительного азеотропа Б–ПФБ, а с перфторбензолом – отрицательный азеотроп с температурой кипения выше температуры кипения отрицательного азеотропа Б–ПФБ. При таком соотношении температур кипения возникновение точки Банкрофта r_{22} между положительными азеотропами неизбежно, а между отрицательными – весьма вероятно.

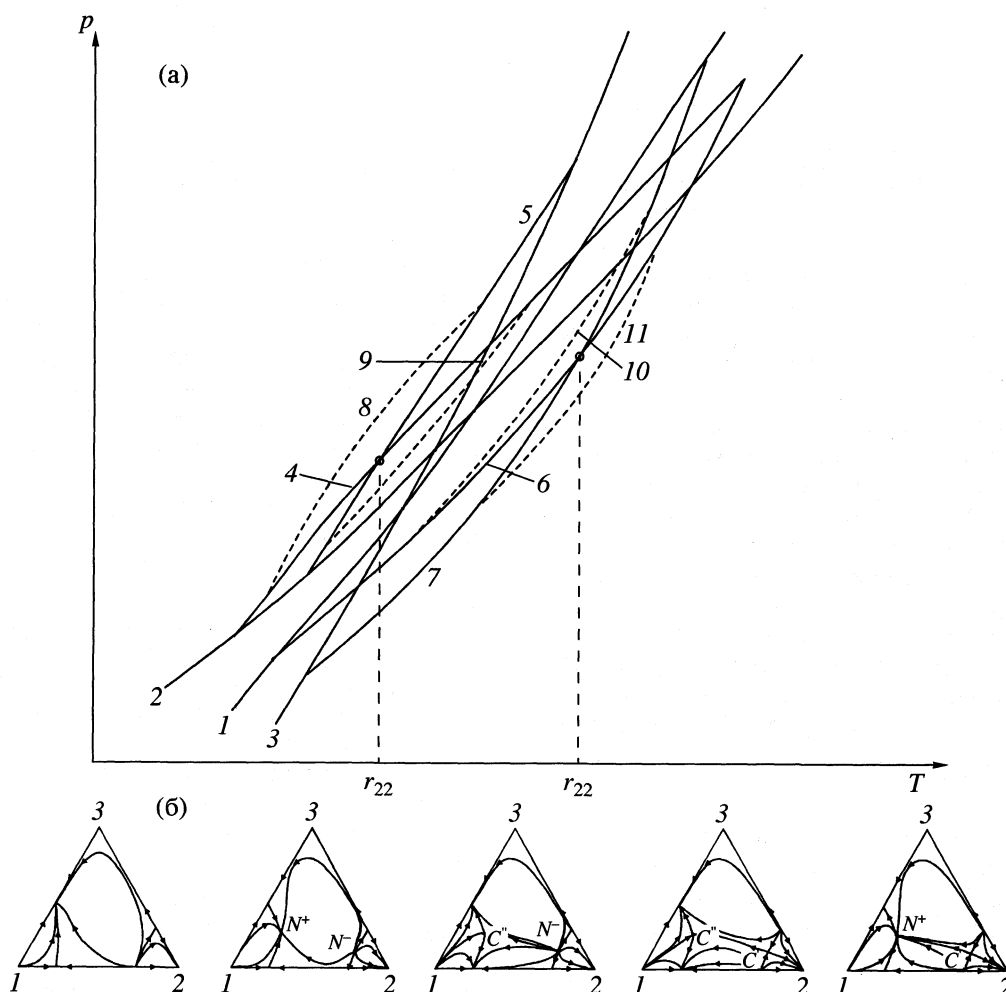


Рис. 1. Температурные зависимости парциальных давлений паров ПФБ (1), Б (2), компонента 3 (3), бинарных (4–7) и тройных (8–11) азеотропов (а) и возможные сочетания типов двух тройных азеотропов (б); N^- и N^+ – тройные узловые азеотропы, C и C' – тройные седловинные азеотропы.

Таблица 2. Экспериментальные данные по параметрам положительного и отрицательного азеотропов ПФБ–Б при различных условиях

$t, ^\circ\text{C}$	Положительный азеотроп				Отрицательный азеотроп				Ссылка
	$p, \text{кПа}$	$x, \text{мол.}\%$			$p, \text{кПа}$	$x, \text{мол.}\%$			
		1	2	3		1	2	3	
30	15.91	–	95.5	96.1	14.18	–	16.8	16.4	[1]
29.35	16	–	–	95.3	–	–	–	–	[21]
31.9	–	–	–	–	16	–	–	18.85	[21]
40	24.43	–	93.2	93.63	22.27	–	16.8	16.85	[1]
50	36.3–36.8	–	90.2	90.37	33.78	–	17.2	17.36	[1]
50	36.3–36.9	–	90.9	92.01	33.57	–	18	12.37	[19]
52.5	40	89.0	90.9	91.8	–	–	–	–	[19]
54.55	40	–	–	–	40	20.0	20.0	20.9	[19]
60	52.58–52.66	–	87.3	87.7	49.76	–	17.7	19.05	[1]
66.85	66.66	84.5	–	85.0	–	–	–	–	[19]
68.1	–	–	–	–	66.6	22.48	–	21.75	[19]
70	74.34	–	83.3	82.98	71.27	–	19.5	19.98	[1]
79.3	101.325	79.2	78.0	76.57	–	–	–	–	[20]
80.3	–	–	–	–	101.325	18.7	20.8	24.83	[20]
79.35	101.325	81.68	79.0–80.5	79.69	–	–	–	–	[19]
80.45	–	–	–	–	101.325	24.0	22.5	23.22	[19]
84.7	120	–	–	80.72	–	–	–	–	[21]
85.7	–	–	–	–	120	–	–	22.56	[21]

Обозначения: x – содержание бензола; 1 – литературные данные, 2 – наши результаты, 3 – данные [21].

На рис. 16 приведены для этого варианта диаграммы парожидкостного равновесия с различным набором двух тройных азеотропов, которые могут быть либо устойчивыми (N^+), либо неустойчивыми (N^-) узлами, либо седлами (C' и C''). Предварительные расчетные исследования показали, что одним из компонентов, удовлетворяющим перечисленным требованиям, может быть метилпропионат (МП). В соответствии с классификацией [14], в системе ПФБ–МП должен образовываться отрицательный азеотроп, так как в растворе образуются ассоциаты между молекулами МП, содержащими электронодонорные группы, и молекулами ПФБ, содержащими протондонорные группы. Аналогами системы ПФБ–МП являются системы хлороформ–близкокипящие сложные эфиры, которые содержат отрицательные азеотропы [9].

Расчетное исследование азеотропии в бинарных составляющих проводилось с использованием моделей ЮНИФАК в программной реализации “Chem Cad” и Вильсона, а в тройной смеси – пакета программ “Simred-R”¹, входящего в АСНИ

¹ Авторы выражают признательность Л.В. Костиковой за внесение изменений в программу “Simred-R”, которые позволили рассчитывать азеотропию в системах с двумя тройными азеотропами.

МГАТХТ им. М.В. Ломоносова [15]. Малая кривизна поверхности температур кипения и незначительная разность между равновесными составами паровой и жидкой фаз обуславливают повышенные требования к точности расчетов, в частности к определению малых параметров модели Вильсона. Обычно малые параметры уравнения Вильсона считаются не зависимыми от температуры. Однако в литературе имеется информация о том, что в смесях с ассоциацией молекул за счет образования водородных связей, к каковому отношению и исследуемая смесь, это допущение может приводить к существенным погрешностям расчетов [16], особенно, если расчеты проводятся в широком диапазоне температур, как в настоящем исследовании. В связи с указанными факторами при каждом выбранном давлении определялись малые параметры уравнения Вильсона в бинарных составляющих, и именно они использовались для расчета тройной азеотропии при соответствующем давлении.

В расчетах использовались температурные зависимости парциальных давлений паров ПФБ [17], Б [17] и МП [18], описываемые уравнением Риделя, константы которого приведены в табл. 1.

Парожидкостное равновесие в системе ПФБ–Б исследовано в достаточно широком диапазоне внешних параметров: при 30, 40, 50, 60 и 70°С [1],

Таблица 3. Параметры положительного и отрицательного азеотропов ПФБ–Б при различных давлениях по модели ЮНИФАК (1) и при оценке параметров уравнения Вильсона (2)

p, кПа	Положительный азеотроп				Отрицательный азеотроп			
	x, мол. %		t _{кип} , °C		x, мол. %		t _{кип} , °C	
	1	2	1	2	1	2	1	2
13.33	97.50	97.51	26.09	26.03	18.50	18.47	28.66	28.61
26.66	94.00	94.04	42.15	42.00	18.50	18.48	44.19	44.14
39.99	91.50	91.58	52.49	52.30	18.50	18.52	54.21	54.16
53.32	89.00	89.13	60.31	60.11	18.50	18.59	61.79	61.73
66.65	87.50	87.61	66.67	66.54	18.50	18.58	67.97	67.93
101.325	83.00	83.07	79.38	79.39	18.50	18.59	80.35	80.32
119.97	81.00	81.05	84.82	84.86	18.50	18.57	85.67	85.65
151.96	77.50	77.53	92.75	92.81	18.50	18.56	93.43	93.42
202.61	73.00	73.01	102.94	103.00	19.00	19.05	103.43	103.44
266.6	68.00	68.00	113.27	113.31	19.00	19.03	113.60	113.62
306.59	65.00	65.01	118.77	118.81	19.50	19.53	119.03	119.05
319.92	64.00	64.00	120.48	120.52	19.50	19.53	120.72	120.74
333.25	63.00	63.01	122.14	122.17	19.50	19.52	122.35	122.37
373.24	60.00	60.00	126.82	126.84	20.00	20.02	126.98	127.00
399.9	58.50	58.50	129.72	129.74	20.00	20.01	129.86	129.87
426.56	56.50	56.51	132.48	132.50	20.50	20.51	132.60	132.61
466.55	54.00	54.00	136.39	136.40	21.00	21.00	136.47	136.47

при 50°C; 101.325, 66.66 и 39.997 кПа [19], при 101.325 [20], 16 и 120 кПа [21]. При всех этих параметрах в системе имеются два бинарных азеотропа. В работе [1] составы азеотропов не приведены. Поэтому они были нами определены по концентрационным зависимостям коэффициентов распределения K_i ($K_i = y_i/x_i$) и относительной летучести. Авторами [21] составы азеотропов определялись из зависимости $(x_1 - y_1)/x_1 = f(x_1)$. В табл. 2 сведены описанные в литературе, определенные нами и авторами [21] параметры азеотропов ПФБ–Б. Температуры кипения и парциальные давления паров азеотропов практически совпадают во всех трех случаях, поэтому они приведены по оригинальным работам. В то же время составы азеотропов часто достаточно сильно различаются. Параметры модели Вильсона, определенные по данным [1] при 30 и 50°C, описывают фазовое равновесие с неприемлемо высоким значением минимизируемого функционала $F = (3.0-4.0) \times 10^{-3}$

$$F = \sum_{j=1}^{n_1} \sum_{i=1}^{m_1} [(\gamma_{ij}^a - \gamma_{ij}^p) / \gamma_{ij}^a]^2,$$

где n_1 – количество точек; m_1 – количество компонентов в смеси; γ_{ij}^a – коэффициент активности

компонента i экспериментальный; γ_{ij}^p – коэффициент активности компонента i расчетный. Полученные параметры дают только один отрицательный азеотроп. Данные [19] при 39.997 и 101.325 кПа описываются с более высокой точностью ($F = 9 \times 10^{-4}$ и 3×10^{-4} соответственно), однако при этом плохо предсказываются параметры азеотропов.

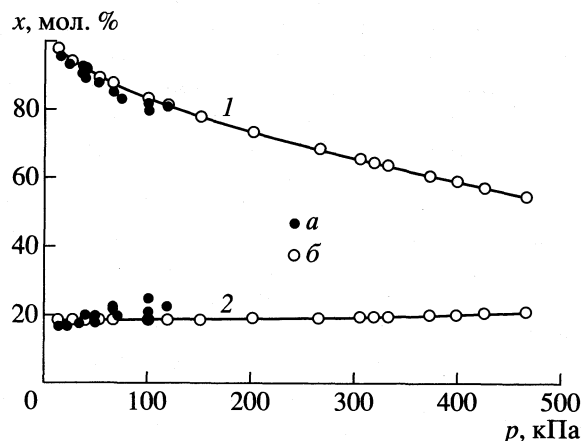


Рис. 2. Изменение составов бинарных положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов в системе ПФБ–Б в зависимости от давления; а и б – составы, приведенные в табл. 2 и полученные по модели ЮНИФАК соответственно; x – содержание бензола.

Таблица 4. Параметры точек Банкрофта в бинарных системах (r_{11}) и между бинарными азеотропами (r_{22})

Азеотроп	$t^B, ^\circ\text{C}$	$p^B, \text{кПа}$	Пара азеотропов	$t^B, ^\circ\text{C}$	$p^B, \text{кПа}$
	r_{11}			r_{22}	
ПФБ–Б	83.4	111.99	ПФБ–МП + отрицательный азеотроп ПФБ–Б	123.2–124.7	340–350
ПФБ–МП	54.1	39.99	Б–МП + положительный азеотроп ПФБ–Б	62.8–64.1	58–61
Б–МП	78.8	97.33			

Таблица 5. Параметры азеотропов ПФБ–МП и Б–МП (x_i – содержание МП) при различных давлениях по модели ЮНИФАК (1) и при оценке параметров уравнения Вильсона (2)

$p, \text{кПа}$	$x_i, \text{мол. \%}$				$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$			
	ПФБ–МП		Б–МП		ПФБ–МП		Б–МП	
	1	2	1	2	1	2	1	2
13.33	56.5	56.5	7.5	7.5	29.12	29.12	26.11	26.06
26.66	55.0	55.02	21.5	21.46	44.60	44.60	42.13	42.08
39.99	54.0	54.03	30.0	29.98	54.58	54.58	52.41	52.39
101.325	49.0	49.07	49.5	49.51	80.60	80.62	79.06	79.06
202.62	41.50	41.58	64.5	64.49	103.53	103.57	102.36	102.36
266.6	36.0	36.07	70.0	70.0	113.63	113.68	112.56	112.55
306.59	32.0	32.06	73.0	73.02	119.02	119.08	118.0	117.97
319.92	30.50	30.55	73.5	73.52	120.70	120.76	119.69	119.67
333.25	29.0	29.05	74.5	74.52	122.33	122.38	121.32	121.30
373.24	23.50	23.53	77.0	77.0	126.93	126.98	125.94	125.93
399.9	19.50	19.52	78.5	78.49	129.80	129.83	128.82	128.81
426.56	15.00	15.01	79.5	79.5	132.52	132.55	131.54	131.55
466.55	6.50	6.50	81.5	81.49	136.38	136.40	135.40	135.42

Таким образом, имеющийся набор экспериментальных данных не позволяет получить надежные параметры уравнения Вильсона для системы ПФБ–Б в широком диапазоне давлений. Кроме того, использование в качестве базовой информации данных по парожидкостному равновесию, полученных разными авторами с различной точностью, может привести к некорректным результатам при расчете азеотропии в тройной смеси. В связи с этим было рассчитано парожидкостное равновесие в системе ПФБ–Б по модели ЮНИФАК и по полученным данным определены малые параметры уравнения Вильсона при различных давлениях.

На рис. 2 приведены параметры азеотропов ПФБ–Б при различных давлениях по данным, приведенным в табл. 2 и полученным по модели ЮНИФАК (табл. 3). Из рис. 2 видно, что по мере увеличения давления возрастает различие между составами азеотропов, определенными различными авторами, достигая значительной величины при 101.325 кПа. Объективной причиной та-

кого различия является снижение точности эксперимента по мере увеличения давления, так как при этом уменьшается разность температур кипения компонентов и относительная летучесть компонентов, которая вообще очень низка в системе ПФБ–Б. В пространстве внешних параметров по мере увеличения давления система приближается к точке Банкрофта (табл. 4). Многие из экспериментально определенных составов азеотропов совпадают с расчетными.

Так как в литературе отсутствуют данные по парожидкостному равновесию в системах ПФБ–МП и Б–МП, то они были получены по модели ЮНИФАК с последующим определением малых параметров уравнения Вильсона (табл. 5). Как и предполагалось, в системе ПФБ–МП образуется отрицательный азеотроп, а соотношение между температурами кипения в парах азеотропов Б–МП + положительный азеотроп ПФБ–Б и ПФБ–МП + отрицательный азеотроп ПФБ–Б в начале эволюции (в области низких давлений) такое же, как приведено на рис. 1а. Из табл. 3 и 4 следует

также, что в указанных парах бинарных азеотропов имеются точки Банкрофта r_{22} , т.е. в системе ПФБ–Б–МП должны образовываться два тройных азеотропа. В связи с близостью температурных зависимостей парциальных давлений паров бинарных азеотропов затруднительно привести точные значения параметров точек Банкрофта r_{22} и в табл. 4 приведены интервалы этих значений.

В соответствии с правилами сопряжения бинарного и тройного азеотропов [10], если в области концентрационного треугольника, обогащенной перфторбензолом, образуется тройной отрицательный азеотроп, то он должен возникнуть в точке азеотропа ПФБ–МП, а исчезнуть в точке азеотропа Б–ПФБ, который после точки Банкрофта r_{22} между этими двумя азеотропами станет более тяжелокипящим (рис. 1а). Если же в этой области образуется седловинный азеотроп, то сопряженные бинарные азеотропы в начале и в конце эволюции тройного азеотропа поменяются местами. Если в области концентрационного треугольника, обогащенной бензолом, образуется тройной положительный азеотроп, то сопряженным ему в начале эволюции будет бинарный положительный азеотроп Б–ПФБ, в конце эволюции – азеотроп Б–МП.

При образовании же седловинного азеотропа сопряженным будет соответственно сначала Б–МП, а затем – Б–ПФБ. В связи с этим при расчете параметров тройных азеотропов в качестве начальных приближений в начале эволюции задавались параметры каждого из соответствующих сопряженных азеотропов. Результаты расчетов (табл. 6) показали, что в области концентраций, обогащенной перфторбензолом, образуется тройной отрицательный азеотроп, а в области, обогащенной бензолом, – тройной седловинный. Следует отметить, что до настоящего времени тройные отрицательные азеотропы не были обнаружены.

Таблица 6. Параметры тройных азеотропов ПФБ–Б–МП при различных давлениях

p , кПа	x_i , мол. %			$t_{кип}$, °С
	Б	ПФБ	МП	
Седловинный азеотроп				
13.33	95.0*	1.1	3.9	26.13
	95.1*	1.1	3.8	26.13
26.66	91.3	2.7	6.0	42.11
39.99	87.5	4.5	8.0	52.57
101.325	79.1	11.6	9.3	79.43
151.96	73.9	16.6	9.5	92.84
266.6	64.5	26.4	9.1	113.36
293.26	62.1	29.4	8.5	116.85
306.59	60.7	30.8	8.5	118.83
319.92	59.8	32.3	7.9	120.54
333.25	59.1	33.3	7.6	122.18
373.24	56.9	37.6	5.5	126.85
399.9	55.7	39.7	4.6	129.74
426.56	54.7	42.3	3.0	132.51
466.55	53.7	45.8	0.5	136.39
Отрицательный азеотроп				
293.26	0.7	69.7	29.6	117.80
306.59	5.1*	72.2	22.7	119.08
319.92	5.2*	72.2	22.6	199.08
333.25	7.4	73.8	18.8	120.77
373.24	10.0	74.8	15.2	122.39
399.9	15.1	77.9	7.0	127.00
426.56	18.1	79.4	2.5	129.87
466.55	20.5	79.4	0.1	132.61
–	–	–	–	–

* Расчеты проведены при различных начальных приближениях.

На рис. 3 приведены зависимости составов обоих тройных и сопряженных им бинарных азеотропов от давления. Видно, что тройной отрицательный азеотроп возникает при давлении, не-

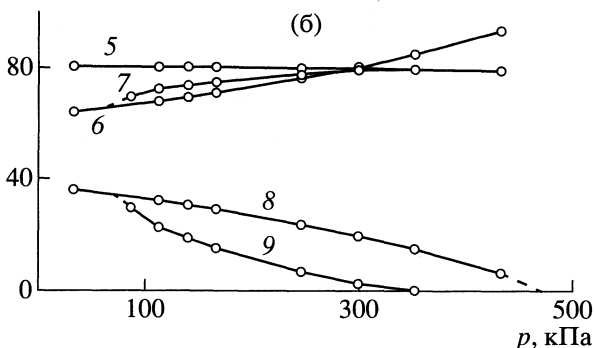
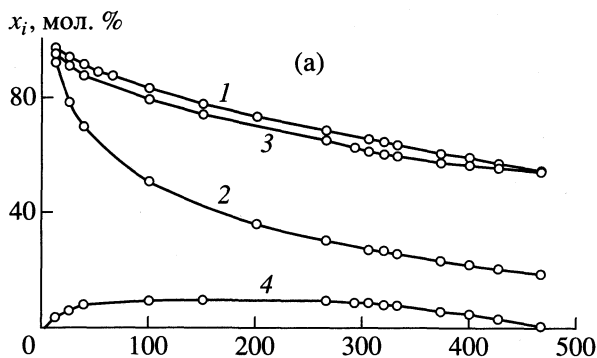


Рис. 3. Изменение составов тройных седловинного (а), узлового (б) азеотропов и сопряженных им бинарных азеотропов в зависимости от давления; 1, 2 и 3 – содержание бензола в бинарных азеотропах ПФБ–Б, Б–МП и в тройном азеотропе; 4 – содержание метилпропионата в тройном азеотропе; 5, 6 и 7 – содержание перфторбензола в бинарных азеотропах ПФБ–Б, ПФБ–МП и в тройном азеотропе; 8 и 9 – содержание метилпропионата в бинарном азеотропе ПФБ–МП и в тройном азеотропе.

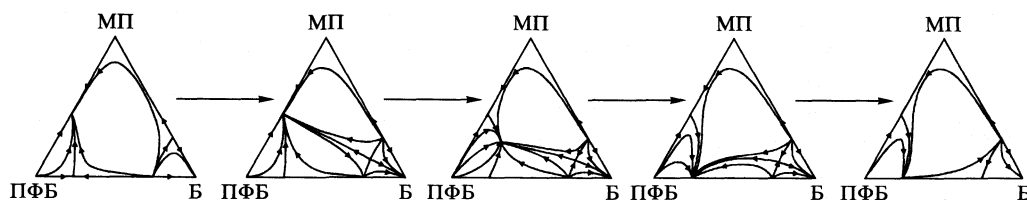


Рис. 4. Преобразование структуры фазового портрета системы ПФБ–Б–МП при повышении давления.

сколько ниже 293 кПа, а исчезает при давлении, несколько выше 426 кПа. Тройной седловинный азеотроп существует в гораздо большем диапазоне давлений (5–473 кПа). Оба тройных азеотропа возникают и исчезают через стадию образования граничных тангенциальных азеотропов в точках соответствующих сопряженных бинарных азеотропов, являющихся начальными и конечными точками эволюции.

Таким образом, при повышении давления структура фазовой диаграммы системы ПФБ–Б–МП претерпевает изменения, приведенные на рис. 4. После исчезновения седловинного азеотропа диаграмма приобретает первоначальный вид (до появления последнего), но с противоположным направлением разделяющих дистилляционных линий. Первая и пятая диаграммы являются различными антиподами [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gaw W.J., Swinton F.L. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 8. P. 2023.
- Srivastava R., Smith B.D. // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. № 3. P. 308.
- Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 832.
- Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 1. С. 171.
- Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1992. 193 с.
- Комарова Л.Ф., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1391.
- Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. // Там же. 1999. Т. 73. № 3. С. 404.
- Yamir A., Wishiak J. // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 35. P. 657.
- Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971. С. 848.
- Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. С. 432.
- Кушнер Т.М., Никитский А.В., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 1. С. 33.
- Никитский А.В. Закономерности эволюции тройных азеотропов при изменении внешних параметров как основа разделения тройных смесей: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГАТХТ, 1999. 273 с.
- Физико-химические основы и теоретические принципы синтеза технологических схем органических производств // Под ред. В.С. Тимофеева, Л.А. Серафимова. Отчет по НИР № Гос. рег. 01.91005094, инв. № 02.940002764. М.: МГАТХТ, 1997.
- Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 462.
- Баженова Е.Е., Гузаева Т.В., Костикова Л.В. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Северодонецк, 1984. С. 45.
- Ratkovics F. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1970. V. 65. № 1. P. 81.
- Ambrose D., Ewing M.B., Ghiassee N.B., Sanchez J.C. // J. Chem. Thermodynamics. 1990. V. 22. P. 589.
- База данных программного комплекса "Chem Cad II". Chemstations inc., 1986.
- Коган И.В., Морачевский А.Г. // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 8. С. 1888.
- Chinikamala A., Houth N., Taylor Z.L. // J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 18. № 3. P. 322.
- Aucejo A., Monton B., Munoz R., Wisniak J. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 1. P. 21.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 546.763

**ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИЙ ГИББСА
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КООРДИНАЦИИ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ**

© 2001 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 24.08.2000 г.

Вычислены изменения энергий Гиббса (ΔG) при изменении координационного числа катионов редкоземельных элементов и иттрия при образовании высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) из простых оксидов. Установлено, что величины ΔG при изменении координации ионов от самария до лютеция и иттрия положительны, энтальпийный вклад в ΔG доминирует по сравнению с энтропийным вкладом, термодинамическими стабилизаторами ВТСП являются крупные ионы щелочно-земельных элементов.

Координационное число (КЧ), равное 8, для лантанидов и иттрия часто встречается во многих сложных оксидах, например, в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) типа $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Для оценки термодинамической стабильности таких сложных оксидов по отношению к простым оксидам необходимо установить изменения энергии Гиббса ΔG , связанные с изменением КЧ(M^{n+}) при образовании сложных оксидов из простых. В простых оксидах $R_2\text{O}_3$ со структурой типа Tl_2O_3 КЧ(R^{3+}) равно $6\text{O}^{2-} + 2\text{O}^{\square}$ (O^{\square} – вакансия) КЧ(La^{3+}) в La_2O_3 равно $4\text{O}^{2-} + 3\text{O}^{2-}$, т.е. 7. Энтальпии изменения КЧ рассматриваемых ионов систематизированы в [1]. Энтропии изменения координации некоторых ионов редкоземельных элементов (р.з.э.) и иттрия вычислены с использованием значений S_{298} для феррогранатов $R_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [2, 3]. Таким образом, свободные величины ΔG изменения КЧ(R^{3+}) могут быть вычислены по уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Полученные значения приведены в таблице.

Согласно правилам Магнуса, восьмерная координация анионов вокруг катиона является геометрически равновесной при отношении ионных радиусов $r_{\text{Ct}}/r_{\text{An}} \geq 0.73$. Для ионов конца ряда лантанидов Tm, ... Lu восьмерная координация неблагоприятна как в геометрическом, так и в энтальпийном отношении. Изменение энтропии (ΔS) для ионов Sm^{3+} , ..., Dy^{3+} и Y^{3+} отрицательно. Значения $|\Delta S|$ быстро уменьшаются, и можно полагать, что с увеличением порядкового номера (или уменьшением отношения $r_{\text{Ct}}/r_{\text{An}}$) величины ΔS достигнут нуля или перейдут в область небольших положительных значений. Можно оценить темп изменения ΔS при переходе от Sm до Ho \equiv Y (поскольку ионные радиусы Ho^{3+} и Y^{3+} одинаковы): $\Delta S \approx 1$ Дж/(моль К). Если принять, что этот

темп изменения ΔS сохраняется и для РЗЭ начала ряда, то $\Delta S(\text{LaO}_7 \rightarrow \text{LaO}_8)$ равно -12 Дж/(моль К) и $\Delta G = -31000 - (298 \times 12) = -27000$ Дж/моль < 0 .

В предложенной упрощенной схеме расчета изменение знака ΔG с отрицательного на положительный происходит при переходе от неодима ($\Delta G = -1$ кДж/моль) к самарию ($\Delta G = 22.5$ кДж/моль). Энтальпии изменения КЧ для относительно крупных ионов La, ..., Pr отрицательны, что благоприятствует вхождению этих

Энтальпии ΔH , энтропии ΔS и изменения энергии Гиббса ΔG при изменении координации ионов R^{3+}

R	ΔH , кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)	ΔG , кДж/моль	$r_{\text{Ct}}/r_{\text{An}}$
La	-31	(12)	(-27)	0.84
Ce	-	(11)	-	0.83
Pr	-12	(10)	(-9)	0.82
Nd	4	(9)	(-1)	0.80
Sm	20	8.5	22.5	0.78
Eu	34	8.0	36.4	0.77
Gd	33	7.4	35.2	0.76
Tb	50	6.6	52.0	0.75
Dy	56	3.2	57.0	0.75
Ho	63	(3.0)	(63.9)	0.74
Er	74	-	-	0.73
Tm	82	-	-	0.72
Yb	87	-	-	0.71
Lu	94	-	-	0.71
Y	71	3.0	71.9	0.74

Примечание. В скобках приведены экстраполированные значения; для Ho – интерполированное значение.

ионов в полиэдры RO_8 . Лантанидное сжатие приводит к увеличению дестабилизации полиэдра RO_8 , при этом для элементов конца ряда лантанидов, вероятно, $\Delta S > 0$. Для элементов начала ряда и иттрия стерические затруднения, связанные со взаимным отталкиванием ионов кислорода в полиэдре RO_8 , значительно меньше, а критическое отношение ионных радиусов наблюдается у эрбия.

Таким образом, термодинамическая стабилизация многих сложных оксидов РЗЭ с $\text{KЧ}(R) = 8$ должна определяться отрицательными парциальными вкладами изменения KЧ других катионов в кислородном окружении. Эти отрицательные парциальные вклады по абсолютной величине должны перекрывать положительные парциальные вклады ионов от самария до лютеция. Анализ изменения ΔS при изменениях $\text{KЧ}(\text{M}^{n+})$ (полиморфные превращения оксидов, образование многоэлементных оксидов) по данным справочника [4] приводит к выводу, что величины $|\Delta S|$ не превышают 10–15 Дж/(моль К) при 300 К. Следовательно, энтропийный вклад $T\Delta S$ в изменение энергии Гиббса при изменении $\text{KЧ}(\text{M}^{n+})$ при невысоких температурах не превышает (~ 300 К) 3–4 кДж/моль катиона, изменяющего координацию. Указанная величина мала по сравнению с энтальпиями изменения координации катионов (20–100 кДж/моль [1]). Таким образом, энтальпийный вклад в изменение энергии Гиббса при изменении координации является доминирующим при оценке термодинамической стабильности сложных оксидов.

Приведем один пример. При формировании ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ из простых оксидов Y_2O_3 , BaO , CuO и гипотетического Cu_2O_3 парциальные вклады (кДж/моль) изменений KЧ : $\text{Y}_{60+2\Box} \rightarrow \text{YO}_8 + 71$, $2\text{BaO}_6 \rightarrow 2\text{BaO}_{10} - 240$, $2\text{Cu}^{2+}\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Cu}^{2+}\text{O}_5 + 35$,

при этом Cu^{3+} не меняет квадратной координации, приписываемой ему в гипотетическом Cu_2O_3 . Изменение $\Delta S(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{10})$ неизвестно, но для процесса $\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{12}$ (координация бария в BaTiO_3) можно вычислить $\Delta S = -14$ Дж/(моль К) и для двух ионов бария $\Delta S = -28$ Дж/(моль К). Изменение $\Delta S(\text{Cu}^{2+})$ также неизвестно. Очевидно, однако, что вклады $T\Delta S$ катионов Ba^{2+} , Y^{3+} и Cu^{2+} оказываются на порядок ниже, чем сумма энтальпий изменения KЧ бария, меди и иттрия, имеющая отрицательный знак. Ионы бария в полиэдрах BaO_{10} оказываются термодинамическими стабилизаторами перовскитоподобной структуры ВТСП типа 123.

Этот вывод полностью согласуется с кристаллохимической оценкой стабильности ВТСП, выполненной в работе [5]. Аналогичные схемы расчета могут быть использованы и в других случаях оценки термодинамической стабильности многоэлементных оксидов по отношению к простым оксидам. Предложенный подход позволяет оценить перспективность выбираемых путей синтеза сложных координационных соединений при дефиците термодинамической информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. // Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 1998. 146 с.
2. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 239.
3. Резницкий Л.А. // Там же. 1994. Т. 68. № 9. С. 1720.
4. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
5. Палатник Л.С., Фалько И.И. // Физика низких температур. 1988. Т. 14. № 1. С. 103.

УДК 541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ ПО ДАННЫМ ОБ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

© 2001 г. Н. Г. Крюченкова, Т. А. Кузнецова, М. В. Бородулина,
Е. Н. Егоров, А. М. Толмачев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Поступила в редакцию 23.10.2000 г.

На основании экспериментальных исследований показана возможность использования системы уравнений, полученных ранее на основе модели Оно–Кондо, для определения поверхности макропористых адсорбентов по данным об адсорбции сферически симметричных молекул из их растворов в различных растворителях.

Ранее было показано, что количественное описание изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов неэлектролитов на макропористых адсорбентах с физически достоверными значениями параметров (энергии взаимодействия, емкость монослоя, состав слоев) может быть получено на основании системы уравнений, выведенных в рамках простой решеточной модели Оно–Кондо [1, 2]. При этом было отмечено, что для большого числа систем адсорбция может рассматриваться как монослойная, так как состав второго слоя практически не отличается от состава объемного раствора [3]. В этом случае соответствующие уравнения могут быть представлены в виде:

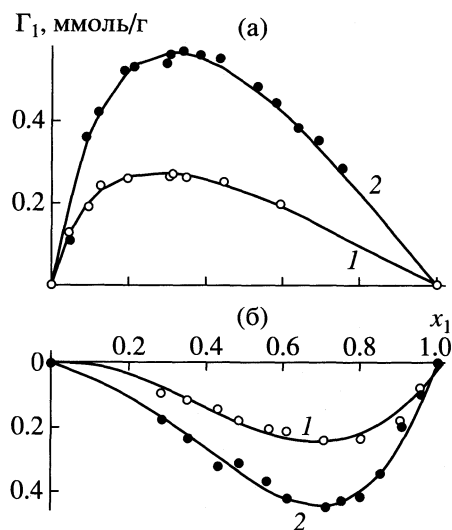
$$\ln \frac{N_1(1)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(1)]} - B - \frac{\Delta}{kT}[6N_1(1) - 12N_1(\infty)] = 0, \quad (1)$$

$$\Gamma_1 = a_{1,m}[N_1(1) - N_1(\infty)], \quad (2)$$

где $\Delta/kT = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$, $B = [\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01} + 3(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})]/kT$, Γ_1 – избыточная величина адсорбции первого компонента (ммоль/г), $N_1(\infty)$, и $N_1(1)$ – мольные доли первого компонента в равновесном растворе и адсорбционном слое, ε_{ij} и ε_{0i} – энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент, $a_{1,m}$ – емкость монослоя (ммоль/г).

Оказалось, однако, что для сферически несимметричных молекул адсорбатов важный параметр уравнения – емкость монослоя – зависит от ориентации молекул у поверхности, которая определяется отношением энергий взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент и поэтому зависит от природы второго компонента раствора [2]. Только для сферически симметричных молекул такой зависимости не наблюдалось, и соответствующие данные о емкости монослоя могли быть использованы для определения поверхности адсорбентов.

Для проверки этой возможности нами были получены экспериментальные избыточные изотермы адсорбции CCl_4 из его растворов в бензоле (отрицательные изотермы) и изооктане (положительные изотермы) на двух образцах силикагеля с определенными по БЭТ поверхностями, равными 130 и 360 $\text{м}^2/\text{г}$. Измерения избыточных изотерм адсорбции проводилось по стандартной методике, но для исключения контакта подготовленного адсорбента с воздухом ампулы с адсорбентом после прокаливания в вакууме заполнялись сухим гелием, и введение в них растворов проводилось в атмосфере сухого гелия. Для определения концентраций компонентов в растворах использовался интерферометрический метод (ИТР-2). Опыты проводились несколько раз, для последующих расчетов использовались усредненные значения Γ_1 . Полученные изотермы приведены на рисунке.



Избыточные изотермы адсорбции CCl_4 при 293 К из растворов в изооктане (а) и бензоле (б) на силикагелях КСК с поверхностями 130 (1) и 360 $\text{м}^2/\text{г}$ (2).

Параметры уравнений (1), (2) и молекулярные площадки (ω) CCl_4 для его адсорбции из растворов в изооктане и бензоле на силикагелях КСК с удельной поверхностью s

$s, \text{ м}^2/\text{г}$	B	Δ/kT	$a_{1,m}$	$\omega, \text{ \AA}^2$	$-B$	Δ/kT	$a_{1,m}$	$\omega, \text{ \AA}^2$
	изооктан				бензол			
130	1.87	0.025	0.62	34.8	0.51	0.27	0.60	36.0
360	1.36	0.055	1.63	36.7	0.21	0.24	1.65	36.2

Параметры уравнений (1), (2) (B , Δ/kT , $a_{1,m}$) были найдены численным методом на основании минимизации отклонений экспериментальных и рассчитываемых изотерм избыточной адсорбции [1, 2]. Из найденных значений емкости монослоя были рассчитаны площадки ω , которые необходимо приписать молекуле CCl_4 для получения площадей поверхности силикагелей, указанных выше.

Результаты расчетов приведены в таблице, из которой видно, что несмотря на различие силикагелей не только по площадям поверхности, но и по энергиям адсорбции компонентов растворов, а также на различные знаки изотерм избыточной адсорбции CCl_4 в двух исследованных системах, молекулярные площадки CCl_4 с учетом точности их определения (5%) практически совпадают. Среднее значение молекулярной площадки (35.9 \AA^2) немного меньше значения, найденного для адсорб-

ции из паровой фазы (39.2 \AA^2) [4]. Аналогичная закономерность отмечалась и ранее для бензола [5].

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что емкость монослоя для сферически симметричных молекул, определяемая из экспериментальных данных по адсорбции растворов на макропористых адсорбентах в рамках модели Оно–Кондо, может быть использована для достаточно надежного определения площади поверхности адсорбентов.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-197346).

Авторы выражают благодарность Т.Д. Хохловой за предоставленные образцы силикагелей с измеренной по БЭТ поверхностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2044.
2. Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 4. С. 682.
3. Толмачев А.М., Трубников О.И., Бородулина М.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 357.
4. Кельцев Н.В. // Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 42.
5. Киселев А.В. // Успехи химии. 1956. Т. 25. № 6. С. 705.

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

УДК 541.11

**МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СИГНАЛОВ
КАЛОРИМЕТРА ТЕПЛООВОГО ПОТОКА**

© 2001 г. В. А. Забродин, Ю. Р. Колесов, Л. А. Ломакин, Л. Н. Гальперин

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 18.04.2000 г.

Обсуждаются дифференциальный и интегральный методы коррекции (восстановления) выходных сигналов калориметра теплового потока. Показано, что практические возможности дифференциального восстановления ограничены первым порядком (уравнение Тиана) из-за неоднозначного определения второй и более высоких постоянных времени. Интегральный метод восстановления позволяет значительно эффективнее снизить влияние инерционности калориметра, а его аппаратная функция может быть определена переходным процессом, связанным с вводом в калориметр исследуемого образца. На ряде примеров иллюстрируются возможности методов восстановления.

Тепловая инерция калориметрической системы искажает результаты измерений особенно сильно, если характерное время процесса тепловыделения сравнимо с постоянной времени калориметра. Эти искажения могут быть снижены математической обработкой выходного сигнала $Y(t)$, связь которого с тепловыделением образца $F(t)$ представляется в виде дифференциального или интегрального уравнения [1–8]. В предположении выполнения обычно принимаемых условий [6, 7] с точностью до масштабного коэффициента эта связь имеет вид [7]

$$Y(t) = \int_0^t G(t-\tau)F(\tau)d\tau, \quad (1)$$

где $G(t)$ – аппаратная функция (функция Грина) системы, являющаяся ее реакцией на входной тепловой дельта-импульс и представляющая собой [9] бесконечный ряд убывающих экспоненциальных функций времени

$$G(t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i \exp(-\lambda_i t), \quad (2)$$

где $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots$, а $1/\lambda_i$ – постоянные калориметра T_i . Для калориметрической системы при предположениях весьма общего характера [9] λ_i не должны зависеть от начального теплового состояния системы и от места расположения инициирующего источника тепла.

Если ограничиться конечным числом n членов суммы (2), то после преобразований, аналогич-

ных [1], интегральное уравнение (1) приводится к дифференциальному уравнению n -го порядка

$$\begin{aligned} a_n Y^{(n)} + a_{n-1} Y^{(n-1)} + \dots + a_0 Y &= \\ &= b_0 F + b_1 F' + \dots + b_{n-1} F^{(n-1)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где коэффициенты a_n, b_n выражаются через T_i и производные $G(t)$ при $t = 0$. Например, для $n = 1$ получаем известное уравнение Тиана, для $n = 2$:

$$\begin{aligned} a_2 Y''(t) + a_1 Y'(t) + a_0 Y(t) &= \\ &= \left[\int_0^{\infty} G(t) dt \right] F(t) + a_2 G(0) F'(t), \end{aligned} \quad (4)$$

где $a_2 = T_1 T_2$, $a_1 = T_1 + T_2$, $a_0 = 1$.

Обычно T_i находятся при калибровке из анализа реакции системы на короткий импульс джоулева тепла или по спаду сигнала при выключении мощности в нагревателе, расположенном в калориметрической ячейке (КЯ).

Представление исходных данных калибровки в виде суммы экспонент относится к классу некорректных обратных задач. Следствием этого является неединственность решения задачи нахождения T_i . Практически это означает, что при изменении числа определяемых постоянных времени, изменяются их ранее найденные значения. В частности, T_1 , найденная в регулярном режиме, может быть не одинакова с T_1 при одновременном определении T_1 и T_2 в области, захватывающей предрегулярный режим. Неидеальность самого калориметра (отсутствие термодатчиков на торцевых поверхностях КЯ, тепловая связь рабочей и компенсационной термобатарей через центральный блок, шумы выходного сигнала и т.д.) могут привести при практическом определении T_i

к их разбросу и зависимости от места расположения инициирующего источника тепла.

Экспериментальное определение постоянных времени проводилось на распространенном дифференциальном калориметре теплового потока ДАК1 [10]. Выходной сигнал калориметра подавался на вход аналого-цифрового преобразователя [11] с циклом измерения 2 с и 19-ю счетными разрядами, что позволило измерять тепловые потоки в линейной области от микроватт до десятых долей ватта без переключения шкал. Чувствительность системы составила 1.23 мкВт/имп. Среднеквадратичное отклонение нулевой линии (ϵ_0) не превышало 1.5 мкВт за 16 ч.

Были проведены калибровочные опыты с различным инертным заполнением ячеек (вставки из фторопласта и дюралюминия) с несколькими вариантами теплового возбуждения ($P \sim 30$ мВт): 1) джоулевым теплом (распределенным и точечным) при различном положении нагревателей внутри ампулы; 2) с использованием постоянно имеющегося в КЯ нагревателя; 3) импульсным тепловым воздействием (вставление в ячейку более холодного, чем КЯ, образца). Нагреватели размещались по всей длине внутреннего отверстия ($d = 2.5$ мм, $h = 10$ см) стеклянной ампулы, которая вводилась в 5 мм отверстие дюралевого или фторопластового цилиндра, вставленного плотно по всей длине в штатную рабочую ампулу внешним диаметром 14 мм и высотой 10 см. Переход от нагревателя к нагревателю осуществлялся их коммутацией без перемещения ампулы.

Постоянные времени определялись по стандартным программам ORIGIN, DTFT и самостоятельно разработанным. По одной из них [12] вычислялись значения T_i по заданному числу экспонент и затем по методу наименьших квадратов – их амплитуды. По другой – последовательного типа – сначала определялась T_1 по “хвосту” кривой, затем строилось наилучшее аналитическое приближение этой части данных, экстраполировалось к началу и вычиталось из всей кривой. Для разностной кривой одновременно определялось до трех значений меньших постоянных времени и среднеквадратичная ошибка (СКО) аппроксимации. Представление всей экспериментальной кривой суммой до четырех экспонент оказалось достаточным для аппроксимации калибровочных кривых с точностью не хуже удвоенного значения собственных шумов измерительного тракта ϵ_0 . В результате выяснилось, что уверенно и надежно определяется только наибольшая постоянная времени T_1 . Для любого нагревателя она не зависит в пределах $\pm 0.5\%$ ни от типа воздействия, ни от положения нагревателя. В тех же пределах лежит разброс при несимметричности загрузок рабочей и компенсационной ячеек. Воспроизводимость T_1 при смене образца составила $\sim 0.2\%$. Значения T_2 ,

как для дюралевого, так и для фторопластовой вставок существенно (~ 2 раза) отличались для различных нагревателей, а амплитуды этих экспонент были на два порядка меньше амплитуд экспонент с T_1 и на порядок меньше амплитуд экспонент с T_3 . Использование этого T_2 для восстановления всего прямоугольного калибровочного сигнала оказалось совершенно неприемлемым, так как приводило к сильным искажениям фронта восстановленного импульса (выброс $\sim 200\text{--}300\%$ по отношению к пологой части). Значения T_3 более устойчивы и имеют разброс $\sim 25\%$ (СКО аппроксимации разное для всех экспериментов, но не превышало $2\epsilon_0$).

Достаточно удовлетворительное восстановление по второму порядку оказалось возможным получить, если: источник тепла расположен ниже верхнего края ампулы на $\sim 1/5$ ее полной высоты (в калориметрах других типов эта величина может быть иной); всю кривую переходного процесса аппроксимировать только двумя экспонентами; для найденного ранее T_1 подобрать эквивалентное T_2 не по минимуму СКО аппроксимации, как это обычно делается, а по минимуму искажения формы всего прямоугольного сигнала (отсутствие выбросов на фронте при максимальной его крутизне). Найденные таким способом T_2 все же продолжают зависеть от положения нагревателей и их разброс лежит в пределах $\sim 20\%$ для любой вставки.

Таким образом, неоднозначность определения T_2 и связанная с этим погрешность в восстановленном сигнале, а также сравнительно большая трудоемкость в определении эквивалентного T_2 , делают практически нецелесообразной коррекцию по уравнению выше первого порядка.

При необходимости восстановления в дорегулярном режиме можно обратиться непосредственно к решению интегрального уравнения (1), используя, например, метод Фурье, как это сделано в [5], но с применением стабилизирующего множителя [13]. При интегральном подходе совершенно не обязательно, чтобы $G(t)$ было набором экспонент, что является существенным обстоятельством для реального калориметра. Кроме того, часто условия проведения опыта (например штанга или трубка, выходящая из зоны термобатарей) приводят к тому, что постоянные времени по величине сближаются между собой, так что обработка по первому порядку становится малоэффективной.

Вычисление $F(t)$ по интегральному методу производилось по выражению [13]

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Y(\omega)}{G(\omega)} R(\omega) \exp(j\omega t) d\omega, \quad (5)$$

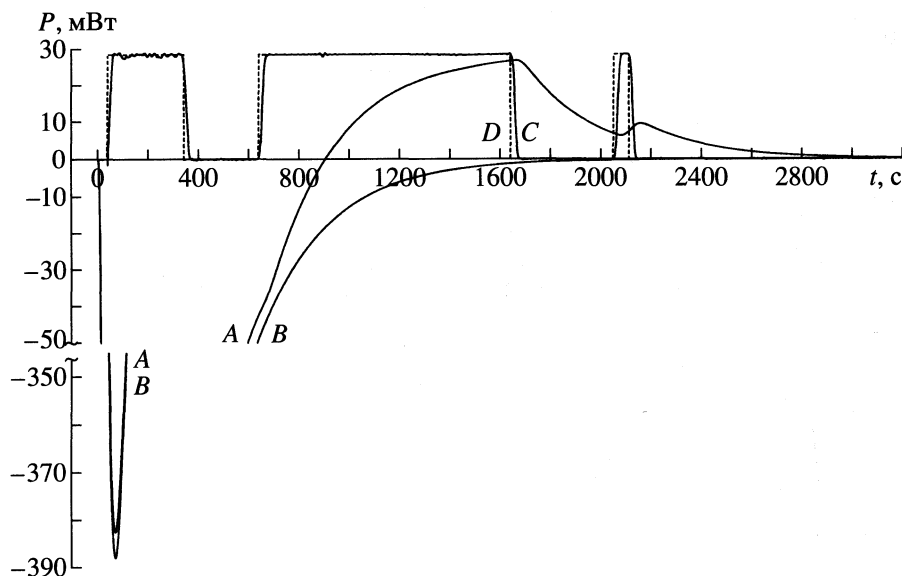


Рис. 1. Сигналы модельного опыта по подаче импульсного джоулеа тепла после опускания ампулы с нагревателем в ячейку калориметра; *A* – выходной сигнал калориметра после опускания образца, *B* – калибровочная кривая, *C* – результат восстановления скорости тепловыделения интегральным методом, *D* (точки) – подаваемые импульсы тепла.

где $Y(\omega)$, $G(\omega)$ – фурье-образы $Y(t)$ и $G(t)$ соответственно, а в качестве множителя использована функция $R(\omega) = \exp[-(\omega/\bar{\omega})^2]$, и $\bar{\omega}$ – ширина частотного окна.

Разработанная программа вычисляет дискретное преобразование Фурье (ДПФ) записанных в ЭВМ $Y(t)$ и $G(t)$, производит математические операции согласно подынтегральному выражению (5) и вычисляет обратное ДПФ. Изменяемый параметр $\bar{\omega}$ позволяет подбирать оптимальные условия фильтрации сигнала.

Хорошим приближением к возбуждающему $\delta(t)$ -импульсу для получения $G(t)$ в широко распространенных опытах с регистрацией выходного сигнала с момента ввода в калориметр заранее приготовленного образца может служить сигнал переходного процесса, возникающий из-за разности температур образца и КЯ. При этом на систему воздействует короткий тепловой импульс, пропорциональный этой разности температур и теплоемкости образца. Нет необходимости точно знать величину импульса, так как затем производится масштабирование баллистической кривой к единичной площади. В случаях, когда тепловой эффект исследуемого процесса накладывается на баллистическую кривую, калибровку можно сделать после окончания этого процесса на “отработанном” образце, просто подняв и опустив его. Такая калибровка автоматически учитывает и возможное смещение экспериментального нуля в начале опыта после загрузки пустой КЯ ампулой с образцом.

Результаты модельных и иллюстрационных опытов представлены на рис. 1–3. В опытах использовалась КЯ с дюральной вставкой, что позволило наиболее быстро привести образец к изотермическим условиям, значительно ускорило ввод, снизило влияние образца и изменения его теплофизических констант при опыте и калибровке. В модельном опыте (рис. 1) в калориметр (61°C) вводилась стеклянная ампула ($d = 2.5$ мм, $h = 8$ см, температура $\sim 17^\circ\text{C}$) с размещенным в ней нагревателем и записывалась баллистическая кривая *B*. Затем опыт повторялся, и на 40-й с после опускания в нагреватель подавались импульсы тока одинаковой амплитуды и разной длительности (при более раннем включении фронт первого восстановленного импульса заваливался из-за наложения δ -импульса холодной большой амплитуды) – кривая *D* (точки). Длительность последнего самого короткого импульса составляет 60 с. Выходной сигнал (кривая *A*) подвергался обработке согласно (6) с шириной частотного окна ~ 0.04 Гц и результат $F(t)$ представлен кривой *C*. Так как восстановленный сигнал представляет собой поведение теплового потока на внешней поверхности стеклянной ампулы, время нарастания определяется как полосой фильтрации, так и временем тепловой релаксации стенок стеклянной ампулы и, как видно из рис. 1, не превышает 30 с, что эквивалентно постоянной времени 8–10 с вместо 290 с для исходного сигнала. Для приведенных условий различие в интегралах задаваемого сигнала *C* и восстановленного $F(t)$ составляет $\sim 0.9\%$. Однако операция восстановления увеличивает шум нулевой линии

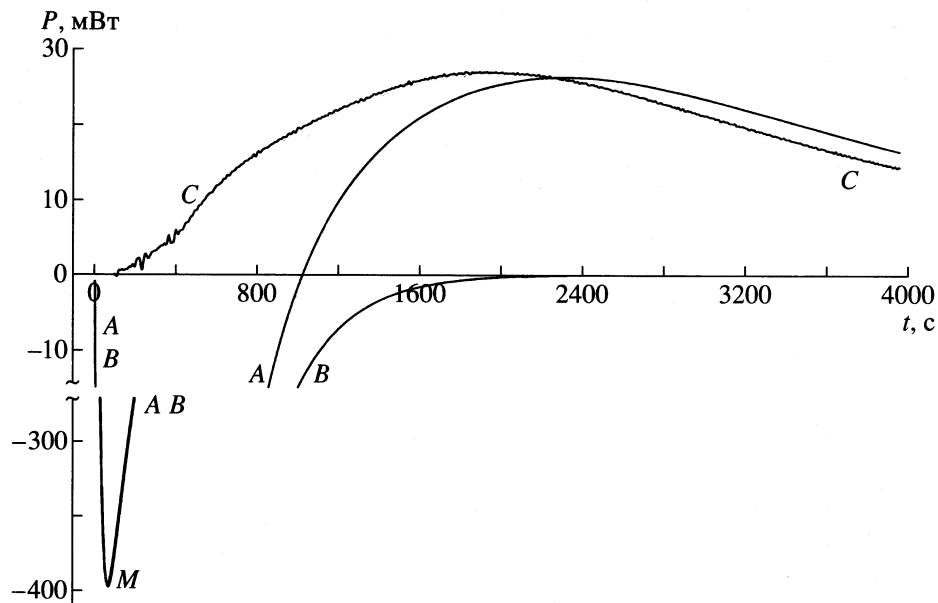


Рис. 2. Полимеризация нонилакрилата. Обозначения см. рис. 1.

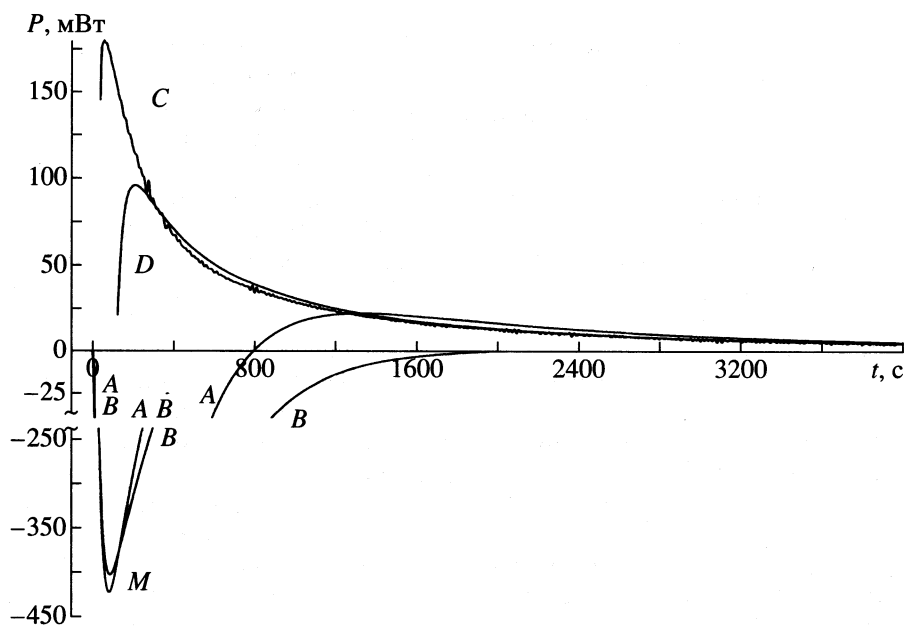


Рис. 3. Тепловыделение реакции смеси изопропилового спирта и азотной кислоты. *D* – результат восстановления тепловыделения по первому порядку; остальные обозначения см. рис. 1.

до ~40 мкВт вместо 1.5 мкВт в исходной. Конечно, если собственное характерное время регистрируемого процесса больше 10 с, можно использовать более узкое частотное окно для фильтрации, понизив соответственно шумы. Повышенный шум в первом восстановленном импульсе связан с техническими особенностями примененного АЦП.

На рис. 2 приведено начало записи кривой тепловыделения при полимеризации нонилакрилата

(НА). Раствор НА с инициатором помещен в аналогичную предыдущему опыту стеклянную ампулу, высота заполнения – 60 мм. Ампула с начальной комнатной температурой (~16°C) опускалась в калориметр с температурой 61°C. Кривая *A* – выходной сигнал калориметра. Характерная точка *M* этой кривой минимум выходного сигнала – может служить для оценки температуры образца. Предварительными измерениями было установ-

лено, что в примененной конструкции КЯ температура образца в этой точке отличается от температуры калориметра на 1.5–2 К. Время “дотягивания” температуры образца до температуры калориметра зависит от тепловой активности образца и для пассивного определяется величиной $T_1 \sim 290$ с. Кривая *B* – динамическая калибровка. Это запись сигнала при опускании в калориметр того же, но уже заполимеризованного с предельной для данной температуры глубиной превращения образца. Кривая *C* – результат восстановления скорости тепловыделения по (5).

На рис. 3 представлен сигнал калориметра (кривая *A*) после ввода образца, являющегося смесью изопропилового спирта и азотной кислоты, приготовленной при температуре $\sim 16^\circ\text{C}$, в калориметр с температурой 61°C ; высота заполнения ампулы – 60 мм. Кривая *B* – калибровка с “отработанным” образцом, *C* – результат восстановления скорости тепловыделения интегральным методом. Для сравнения приведена коррекция по первому порядку – кривая *D*. Из этих примеров видно, что восстановление позволяет по характеру поведения восстановленных начальных скоростей тепловыделения, совершенно разному на рис. 2 и 3 (кривые *C*) при близких по форме выходных сигналах (кривые *A*), установить различие в механизме протекания процессов в этих случаях, используя только одну экспериментальную температуру. Очевидно, что значение полного теплового эффекта реакции может быть получено с большей точностью за счет учета начального хода реакции.

Таким образом, восстановление выходного сигнала калориметра дает возможность значительно снизить влияние его инерционности на результат измерения и получить скорость тепловыделения на начальной стадии процесса, не дожидаясь установления в калориметре теплового

равновесия после ввода исследуемого образца. Дифференциальный метод фактически ограничен первым порядком из-за неоднозначности определения T_2 . Более полно задача восстановления может решаться интегральным методом. Показано, что предложенный способ динамической калибровки (подъем–опускание образца) позволяет получить аппаратную функцию системы.

В заключение авторы выражают благодарность М.П. Березину и А.И. Казакову за предоставление образцов и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 477 с.
2. Гальперин Л.Н., Неганов А.С. // Тез. докл. II Всесоюз. симп. по применению калориметрии в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1983.
3. Панфилов Б.И., Вальдман А.И., Вальдман Д.И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 599.
4. Эстрин Я.И. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 373.
5. Гордиенко П.С., Шептий В.И., Синяевский В.В. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 5. С. 1312.
6. Артемьев В.М. // Там же. 1990. Т. 64. № 6. С. 1482.
7. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика / Пер. с англ. М.: Химия, 1989. 176 с.
8. Löblich K.-R. // Thermochim. Acta. 1994. V. 236. P. 39.
9. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. М.: Гостехиздат, 1954. 408 с.
10. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б. и др. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 539.
11. Колесов Ю.Р., Забродин В.А., Гальперин Л.Н. // ПТЭ. 1999. № 1. С. 62.
12. Хемминг Р.В. Численные методы / Пер. с англ. М.: Наука, 1968. 400 с.
13. Василенко Г.И., Тараторин А.М. Восстановление изображений. М.: Радио и связь, 1986. 304 с.

УДК 532.74

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕРЕНИИ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ

© 2001 г. Ю. А. Любимов

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

Поступила в редакцию 15.03.2000 г.

В 1999 г. в “Журнале физической химии” была опубликована статья под интригующим названием “Аномалия диэлектрической проницаемости воды в диапазоне частот 2×10^3 – 10^5 Гц” [1]. Интерес к физико-химическим свойствам воды огромен; поток соответствующих публикаций все возрастает. В последнее время появились и обзоры, а также достаточно полные справочники по диэлектрическим свойствам воды (см., например [2, 3]).

Известно, что свойства воды изобилуют различными аномалиями не только при $\sim 4^\circ\text{C}$ (плотность), но и в других температурных интервалах, причем необычно ведут себя различные параметры (вязкость, теплопроводность, диффузия, показатель преломления и т.д.). Однако заметных аномалий в диэлектрических свойствах воды до сих пор не наблюдалось во всем частотном диапазоне измерений.

Итак, о какой аномалии диэлектрической проницаемости (ДП) воды идет речь? Автор [1] утверждает, что в диапазоне 10^3 – 10^5 Гц наблюдается весьма сильное изменение ДП воды от 950 до 50 (!?). Разумеется, заявление о столь сильной частотной зависимости ДП воды в области частот, где такие измерения ведутся уже более 100 лет (см. [4], с. 220) настораживает. Поэтому необходимо тщательно исследовать, насколько обоснованы применяемая методика, а также процедура измерений и их обработка.

Н.М. Демиденко использовал ячейку из кварцевого стекла. На кварцевые пластинки были напылены слои серебра, установленные так, что образец воды с обеих сторон соприкасался с кварцевыми пластинками. Ячейка вставлялась в конденсатор с пластинами, радиус которых на 0.4 см превышал радиус посеребренных электродов ячейки. Таким способом автор надеялся исключить затруднения, связанные с большой электропроводностью воды, особенно на низких частотах. Измерения проводились мостовым и резонансными методами (приборные погрешности которых автор оценивает как 0.1 и 0.5% соответственно). Критерием корректности применяемой методики, по Демиденко, служило то обстоятельство, что “... для высокоомных жидкостей вычисленное значение ϵ по измеренной емкости не зависело от наличия или отсутствия непосредственного контакта меж-

ду образцом и обкладками конденсатора и соответствовало табличным” [1, с. 1109]. Автор указывает далее, что “... для электропроводных жидкостей наблюдалась иная зависимость. Так, для воды в случае непосредственного ее контакта с обкладками конденсатора отмечается увеличение емкости конденсатора с повышением электропроводности. Для бидистиллята ($\rho = 1.2 \times 10^6$ Ом см) при непосредственном контакте между образцом и обкладками конденсатора на частоте 10^3 Гц измеренная емкость составляла 1123.3 пФ ($\epsilon' = 3397.7$ отн. ед.), а в ячейке емкость такого же образца составляла всего 316.59 пФ ($\epsilon' = 950$ отн. ед.)” (там же).

Отсюда Демиденко делает вывод: “... наличие прокладок из кварца между обкладками конденсатора и образцом (их роль выполняют торцевые стенки ячейки) исключает осаждение зарядов на обкладках конденсатора и тем самым сводит к нулю протекание тока активной проводимости через обкладки. Следовательно, активная проводимость образца не оказывает влияния на измеряемую емкость ячейки с водой.” [1, с. 1110].

Надеюсь, что не утомил читателя длинными цитатами; они приведены, чтобы объективно представить точку зрения Н.М. Демиденко. По его мнению, сложная проблема определения ДП проводящих сред решается весьма просто: нужно только электрически изолировать проводящий образец от обкладок измерительной ячейки. Здесь у читателя возникает резонный вопрос: а как быть с объемными (приэлектродными) зарядами? С ними автор [1] расправляется совсем легко: он не считает нужным их учитывать; понять аргументацию этого невозможно. Прочитав снова Демиденко: “Приэлектродными можно считать процессы адсорбции воды на поверхности кварца. Известно, что вода адсорбируется на активных центрах его поверхности в виде островков, высота которых зависит от природы активного центра и колеблется от 0 до ~ 10 мкм.” [1, с. 1110]. Непонятно, где могут встречаться активные центры поверхности высотой до 10 мкм? Далее, состояние поверхности электродов и адсорбционные процессы на них могут быть существенны для слоя Гельмгольца. В условиях же электроизоляции электродов на электрические характерис-

тики ячейки с водой в основном будет оказывать влияние диффузный слой, который нельзя исключить. Тем не менее, Демиденко убежден, что использование изолирующих кварцевых пластин перед электродами снимает полностью вопрос о проводимости и связанных с ней диэлектрических потерях. Но и это еще не все: Демиденко утверждает, что "... торцевые стенки ячейки играют роль изоляторов, которые исключают протекание как токов проводимости, так и токов смещения через обкладки конденсатора" ...¹ [1, с. 1110]. Общеизвестно, что токи смещения, согласно теории Максвелла, как раз и проходят через диэлектрик, замыкая цепь переменного тока. Незнание этого факта автоматически влечет неудовлетворительную оценку на экзамене по общей физике для студентов любых естественных специальностей.

Изложенные взгляды автора [1] приводят его к выводу о том, что активное сопротивление ячейки с водой R_x учитывать не нужно, поскольку оно больше емкостного сопротивления $|Z_C| = 1/\omega C$ той же ячейки во всем рассматриваемом частотном диапазоне 10^3 – 10^5 Гц ($R_x = 3.18 \times 10^5$ Ом, $|Z_C| = 1.7 \times 10^5$ Ом при 10^3 Гц и $|Z_C| = 1.3 \times 10^4$ Ом при 10^5 Гц. Однако пренебрегать вкладом R_x можно только в том случае, когда $R_x \gg 1/\omega C$, а у Демиденко вклад от R_x составляет 53 и 4% соответственно на 10^3 и 10^5 Гц. Ясно, что на частотах 10^3 – 10^4 Гц пренебрегать активной составляющей недопустимо. Заметим, что как раз на этих частотах, по Демиденко, имеется сильная зависимость ϵ воды.

Однако пренебрежение активным сопротивлением чревато еще и тем, что этим исключается возможность простого объяснения "наблюдаемой дисперсии ДП" релаксационными процессами перезарядки RC-цепочки на частотах 10^3 – 10^5 Гц, при которых времена релаксации как раз составляют $\sim(2-3) \times 10^{-5}$ с, но которые, разумеется, не имеют отношения к молекулярным поворотным движениям в воде.

Необходимо отметить, что проблема измерения ДП проводящих жидкостей не нова. Подробное рассмотрение диэлектрических свойств воды для диапазона частот 0.01 Гц–100 кГц приведено в [5]. Авторы представили эквивалентную схему ячейки с водой в виде пяти последовательно соединенных RC-цепочек; центральная – моделирует объемную часть воды; две, находящиеся сверху и снизу от нее, – диффузный объемный заряд, а крайние – объемный заряд Гельмгольца. Детальный анализ свойств упомянутых объемных зарядов и эксперимент с весьма чистыми образцами воды ($\rho \sim 10^7$ Ом см) позволили авторам [5] получить экспериментальную температурную зависимость ДП воды (5–80°C) на частоте 10^3 Гц, которая, в пределах ошибки измерений, соответ-

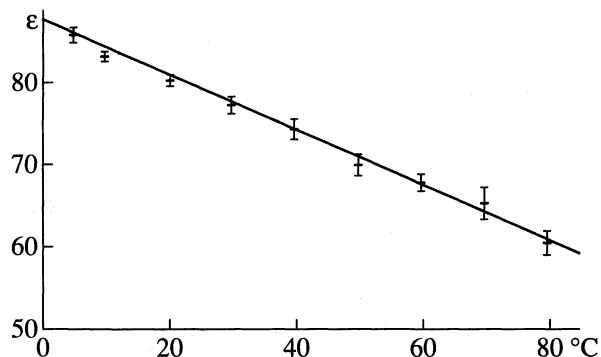


Рис. 1. Экспериментальные значения ДП воды в зависимости от температуры, измеренные на 10^4 Гц [5, с. 1123].

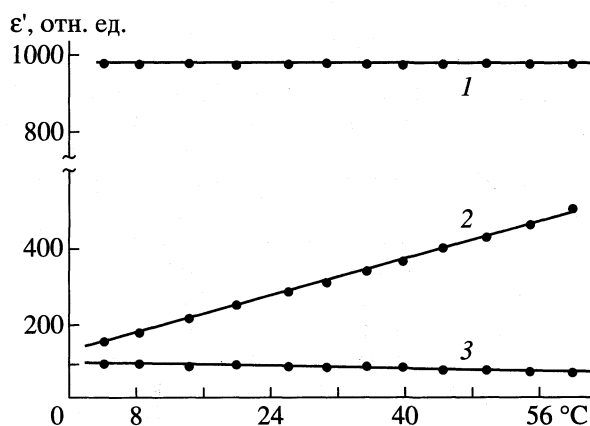


Рис. 2. Зависимости ϵ' воды от температуры на частотах 10^3 (1), 1.5×10^4 (2) и 5×10^5 Гц (3) [1, с. 1111].

ствует остальным литературным данным [3] (см. рис. 1). При этом все имеющиеся данные, как о величине ДП воды, так и о ее температурной зависимости полностью отличаются от приводимых Демиденко (см. рис. 2, кривая 1).

Попытки облегчить процесс измерения ДП проводящих жидкостей и, прежде всего, воды предпринимались с конца XIX в. (более подробно см. [4]). Одни авторы стремились разрушить мешающие объемные заряды посредством перемешивания измеряемой жидкости, другие – закрывая обкладки измерительной ячейки с проводящей жидкостью изолирующими слоями (стекло и т.п.). Наиболее детально этот метод рассмотрен в книге Усикова [6]. Им показано, что при помещении между металлическими электродами и слоем жидкости изолирующего твердого диэлектрика ситуация несколько иная, более сложная, чем при контакте металла с жидкостью. Однако в обоих случаях существует диффузный объемный заряд, причем в последнем случае он присущ не только жидкости, но и твердому диэлектрику; сохраняется при этом и ионная проводимость за счет миграции ионов в переменном электрическом поле.

¹ Курсив мой (Ю.Л.)

Кроме того, здесь возникает скачок потенциала на границе твердый диэлектрик–проводящая жидкость. При сближении изолированных электродов все эти явления будут все сильнее влиять на измерение емкости и приводить к кажущемуся ее нарастанию. В любом случае необходимо специально определять емкости, соответствующие плотной и диффузной областям объемного заряда у обоих электродов (процедура учета описана в [6]). Неучет таких поправок может очень сильно исказить результаты измерений емкости, а, следовательно, и ДП жидкости, особенно на низких частотах и при малых зазорах, что, очевидно, и наблюдается в [1] (см. рис. 2).

Приведенные рассуждения показывают также, что ссылка Демиденко на то, что "... для высокоомных жидкостей вычисленное значение ϵ по измеренной емкости не зависело от наличия или отсутствия непосредственного контакта между образцом и обкладками конденсатора и соответствовало табличным" [1, с. 1109] ничего не доказывает, поскольку для таких жидкостей объемные заряды играют пренебрежимо малую роль. Подведем итоги.

1. Самый главный вывод заключается в том, что некорректное измерение емкости (неучет емкости диффузного слоя и слоя Гельмгольца объемного заряда, пренебрежение активной составляющей в эквивалентной схеме ячейки и др.) приводит к ее чрезмерному завышению и, как следствие, к необоснованно высоким значениям ДП воды на частотах ниже 10^5 Гц. Одновременно совершенно искажается температурная зависимость ДП.

2. Процедура определения времени релаксации у Демиденко весьма сложна и искусственна. Необоснованное исключение из рассмотрения активной составляющей не дает автору [1] возможности альтернативного рассмотрения наблюдаемых частотных зависимостей ячейки с жидкостью как следствия перезарядки, т.е. релаксации RC-цепочки (см. выше). При этом отпадает вопрос о неких непонятных гигантских "ассоциатах" с поперечником ~ 400 Å (или, если считать правильно, 860 Å).

3. В [1] совершенно отсутствует даже самый элементарный анализ ошибок измерений, что необходимо в современной научной работе, особенно претендующей на обнаружение новых эффектов. Приводимые данные о погрешности измерительных приборов не имеют отношения к погрешностям самих измерений, которые попросту отсутствуют. Весьма странно выглядят числовые значения измеряемой и расчетной емкости, представляющие собой пятизначные (!) числа. Это абсолютно не соответствует точности измерений: даже при точности 0.5–1% бессмысленно писать больше трех цифр!

4. В [1] встречается ряд ошибок числового характера. Так, если вычислить C из величины $1/\omega C = 1.7 \times 10^5$ Ом (при 10^3 Гц) и из $1/\omega C = 1.3 \times 10^4$ Ом

(10^5 Гц), то в первом случае окажется, что $C = 937$ пФ, во втором – получится $C = 1225$ пФ. Какое из этих чисел верное? Неясно. Если же вычислить емкость образца по известным формулам, то окажется, что она немногим больше 300 пФ. Предоставляю читателю поразмыслить над этими тремя числами...

Еще пример: если попытаться рассчитать радиус "гипотетических ассоциатов" согласно [1] по известной формуле Стокса–Эйнштейна–Дебая, то вместо $r = 198$ Å, приводимого Демиденко, мы получим $r = 430$ Å, т.е. объем ассоциатов увеличится более, чем в 20 раз! (если они, разумеется, существуют).

5. Физически совершенно непонятно, почему у молекул воды должны появиться межмолекулярные силы с энергией, большей, чем у водородной связи? Само существование таких крупных (в молекулярном масштабе) "ассоциатов", безусловно, проявило бы себя в других физических явлениях (рассеяние медленных нейтронов, рентген, диффузия и т.д.), чего, как известно, не наблюдается. Концепция "льдоподобных" ассоциатов (правда, гораздо более скромных размеров) была предложена еще В.К. Рентгеном в 90-х годах XIX в., а затем количественно разрабатывалась в 30-е годы XX в. Однако она не нашла подтверждения в экспериментах и была оставлена уже в 40–50-х годах XX в. [7].

6. Еще на заре изучения ДП проводящих жидкостей (в том числе и воды) случались казусы: то ДП резко завышали (вплоть до утверждения, что она у воды равна бесконечности), то, наоборот, получали значения ~ 1.5 , т.е. равное квадрату показателя преломления на оптических частотах (см. [4]).

Все изложенное не означает, что, в принципе, нельзя ожидать уточнения диэлектрических свойств воды, особенно на низких и ультранизких частотах (0–10 Гц). Сейчас ведутся тщательные и глубокие исследования этой проблемы в различных странах. Однако необходимо избегать скороспелых, а тем более неверных выводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демиденко Н.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1107.
2. Ellison W.J., Lamkaouchi K. // J. Mol. Liquids. 1996. V. 68. P. 171.
3. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999.
4. Любимов Ю.А. // Исследования по истории физики и механики. 1995–1997. М.: Наука, 1999.
5. Grasso F., Musumeci F., Triglia A. // Nuovo Cimento. 1990. V. 12 D. P. 1117.
6. Усиков С.В. Электрометрия жидкостей. Л.: Химия, 1974.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. М.: Изд-во АН СССР, 1945.

ЮРИЙ АНДРЕЕВИЧ ПЕНТИН (К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

20 апреля 2001 г. исполняется 75 лет со дня рождения и 60 лет трудовой деятельности доктора химических наук, профессора кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета Юрия Андреевича Пентина.

Ю.А. Пентин родился в семье врача и учительницы в г. Перми. С началом Великой Отечественной войны он прерывает учебу в средней школе и начинает работать трактористом в Ирбитской МТС, в 1943 г. экстерном заканчивает школу в г. Свердловске и добровольно вступает в ряды Красной армии. С 1944 г. после окончания военного училища принимает участие в военных действиях. За участие в боях Ю.А. Пентин имеет боевые награды – ордена Красной Звезды и Отечественной войны II степени, медали “За взятие Вены” и “За победу над Германией в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.”. В 1947 г. после демобилизации из армии Ю.А. Пентин поступает на химический факультет МГУ, который заканчивает в 1952 г., а в 1955 г. после окончания аспирантуры защищает кандидатскую диссертацию. Затем в течение трех лет Ю.А. Пентин работает в одном из НИИ атомной промышленности (ныне Институте неорганических материалов им. А.А. Бочвара).

В 1958 г. Ю.А. Пентин вернулся на химический факультет МГУ в лабораторию молекулярной спектроскопии, где прошел путь от старшего научного сотрудника до заведующего крупнейшей в МГУ кафедрой физической химии. В 1956 г. он защитил докторскую диссертацию на тему “Спектроскопическое исследование строения молекул и равновесий молекулярных форм органических соединений”, в 1970 г. был избран профессором кафедры.

Имя Ю.А. Пентина неразрывно связано с развитием фундаментальных исследований в области физической химии, строения вещества и молекулярной спектроскопии. Он – один из пионеров количественных определений разностей энергий конформеров и оценки влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на конформационные и таутомерные равновесия. Его работы по относительной устойчивости поворотных изомеров молекул углеводов и их галогенпроизводных стали классическими, а вся совокупность выполненных им фундаментальных исследований в этой области способствовала созданию фи-

зико-химических основ современной теоретической стереохимии, в частности конформационного анализа, а также внесла существенный вклад в развитие экспериментальных методик колебательной спектроскопии (ИК и КР). Под руководством Ю.А. Пентина проведены обширные разносторонние исследования различных классов органических и элементоорганических соединений, результаты которых нашли широкие практические применения.

Большой вклад был сделан научной группой, возглавляемой Ю.А. Пентиным, также в теорию расчета и интерпретации колебательных спектров. Предложены принципиально новые подходы к решению обратных задач колебательной спектроскопии, основанные на совместной обработке результатов квантово-механического расчета и всех доступных экспериментальных данных.

Под руководством Ю.А. Пентина выполнено более 80 дипломных работ и защищено более 30 кандидатских диссертаций, пятеро его учеников стали докторами наук. Представители научной школы Ю.А. Пентина работают не только в разных точках России и стран Содружества (Урал, Якутия, Азербайджан, Казахстан и др.), но и в ряде других стран (Я. Минк и Г. Керестури – в Венгрии, Тран Суан Хоань – во Вьетнаме).

Около 40 лет Ю.А. Пентин читает в МГУ общие и специальные курсы лекций по строению вещества, физическим методам исследований в химии, молекулярной спектроскопии, физической химии. Он читал также курсы лекций в других вузах страны, преподавал по линии ЮНЕСКО в Университете Восточной Африки, был приглашенным профессором в Университете Южной Каролины (США). В 1987 г. Ю.А. Пентин выступил в качестве почетного Хасселевского лектора в Осло (Норвегия). Ю.А. Пентин имеет тесные научные контакты с учеными России и широкие международные связи за рубежом.

Круг научных интересов Ю.А. Пентина очень широк. Результаты исследований, выполненных при его участии, нашли отражение в более чем 450 научных статьях. Ю.А. Пентиным является соавтором нескольких книг – учебника “Расчет колебаний молекул” (совместно с Г.С. Коптевым, 1977 г.), “Вращательная изомерия молекул” (1969 г.), двухтомного учебника “Физические методы исследования в химии” (совместно с

Л.В. Вилковым, 1987 и 1989 гг.), а также монографии “Обратные задачи колебательной спектроскопии” (совместно с И.В. Кочиковым, Г.М. Курамшиной, А.Г. Яголой, 1993 г.), расширенный вариант которой в 1999 г. опубликован издательством VSP (Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy, A.G. Yagola, I.V. Kochikov, G.M. Kuramshina, Yu.A. Pentin, 1999, VSP, Zeist, The Netherlands). Он – титульный редактор и один из авторов сборника “Строение молекул” (1986 г.), а также титульный редактор переводов ряда зарубежных монографий ведущих специалистов в области молекулярной спектроскопии.

Научную и педагогическую работу Ю.А. Пентин совмещает с большой научно-организационной и учебно-методической деятельностью. Он был заместителем декана химического факультета МГУ по научной работе (1966 г.), 11 лет работал заместителем, а с 1981 по 1994 г. возглавлял крупнейшую в МГУ кафедру физической химии. В 1988–1996 гг. Ю.А. Пентин заведовал лабораторией молекулярной спектроскопии. С 1982 г. Ю.А. Пентин является председателем Совета по защитах докторских диссертаций, длительное время работал членом экспертного совета ВАК, членом секции химии и химической технологии Госкомитета по Ленинским и Государственным

премиям в области науки и техники при Совмине СССР, членом научных советов АН и Минвуза, нескольких редсоветов, был председателем и членом оргкомитетов многих Всесоюзных научных и учебно-методических конференций. В 1982 г. по настоящее время Ю.А. Пентин входит в редколлегия “Журнала физической химии”, до 1996 г. являясь заместителем главного редактора.

За научные достижения и успехи в деле подготовки научных и педагогических кадров химиков Ю.А. Пентин награжден орденом Дружбы, Знаком Минвуза СССР “За отличные успехи в работе”, медалями “За доблестный труд”, “Ветеран труда” и девятью юбилейными медалями, Почетной грамотой Президиума Верховного Совета РСФСР и удостоен почетных званий Заслуженного деятеля науки РСФСР и Заслуженного профессора Московского университета.

Юрий Андреевич полон творческих сил, идей и планов. Пожелаем ему доброго здоровья и успехов в научной и педагогической деятельности, а также счастья в семейной жизни.

*В.В. Лунин, Г.М. Курамшина,
Л.В. Вилков, Н.Е. Кузьменко*

Сдано в набор 22.01.2001 г.

Подписано к печати 07.05.2001 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 405 экз.

Зак. 2241

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

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