

Том 76, Номер 6

ISSN 0044-4537
Июнь 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 6 2002 Июнь

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 6, 2002

Физико-химические процессы в барьерном разряде <i>М. П. Попович, В. В. Лунин, И. С. Ткаченко</i>	967
Основные направления в теории активности растворов сильных электролитов <i>Е. М. Кузнецова</i>	976
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ	
Теплоемкость и термодинамические функции трипропиларсина <i>В. М. Шейман, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, И. А. Зеляев</i>	992
Низкотемпературная теплоемкость <i>трис</i> -диметиламиноарсина <i>В. М. Шейман, Н. В. Карякин, Б. И. Козыркин, И. А. Зеляев</i>	996
Стандартная энтальпия образования жидкого тетрахлорида германия <i>П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Б. Полупанова</i>	999
Расчет энергий активации реакций присоединения молекул H_2O и HF к F -олефинам в газовой фазе <i>Ю. А. Борисов</i>	1003
Исследование матрицы Гессе как способ решения проблемы “плохих” приближений обратных задач химических равновесий <i>С. М. Кузнецов, В. И. Голованов</i>	1009
Температурная зависимость внутреннего давления жидкостей <i>В. Н. Карцев, М. Н. Родникова, Й. Бартел, С. Н. Штыков</i>	1016
Термодинамика формирования стационарного потенциала на сульфиде кадмия в кислых сульфатных средах <i>Г. В. Макаров, Г. П. Рошупкина, И. Г. Горичев</i>	1019
Термодинамические свойства расплавов $CoCl_2-NaBr$ и $CoCl_2-KBr$ <i>Е. Б. Крицкая, Б. П. Бурыйлёв, Л. П. Мойсов, Н. Б. Костенко</i>	1023
Термодинамические функции реакций синтеза и термодинамические свойства алкил- <i>трет</i> -алкиловых эфиров C_7, C_8 <i>Р. М. Варущенко, Л. Л. Пащенко, А. Ю. Чуркина, А. В. Шабанова</i>	1027
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	
Получение низших олефинов из алканов C_3-C_4 на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием <i>А. С. Трофимова, В. И. Ерофеев, Л. М. Коваль</i>	1034
Электронное взаимодействие в оксидных медно-цериевых катализаторах по данным экзоэмиссии <i>И. В. Крылова, И. Г. Луговская</i>	1038
Влияние процессов катализа на прочность пористых материалов с глобулярной структурой <i>Б. В. Романовский, Е. Д. Шукин, Л. Н. Буренкова, Л. Н. Соколова</i>	1044
Влияние бинарного растворителя 2-пропанол-вода на кинетические закономерности гидрогенизации 4-аминоазобензола <i>А. Г. Кротов, О. В. Лефёдова</i>	1048
Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы $Zn-Sn-S$ <i>Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. С. Шевченко, А. П. Чупахин, В. В. Болдырев</i>	1052

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамический и корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-изопропанольных растворителей на координацию катиона серебра(I) с 18-краун-6-эфиром

О. В. Ларина, Юссеф Диди, Н. В. Бондарев, А. П. Керн, Е. Н. Цурко 1059

Количественная оценка степени связывания ионов металлов и протонов с различными акцепторами

В. И. Белеванцев, А. П. Рыжих 1067

Теплоемкости истинных водных растворов децилсульфата натрия

В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева 1077

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование методом молекулярной динамики границы (100)–(111) в кристалле с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса

А. Ю. Бакулина, И. И. Гайнудинов, Н. Ф. Уваров 1082

Особенности межатомного взаимодействия и строение молекулы XeF₆

А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон 1088

Четырехкратные кластеры во вращательных спектрах симметричных трехатомных гидридов. Особый случай молекулы воды

С. В. Петров, С. Е. Локштанов 1094

Метод калиброванной среды для молекулярно-динамического расчета коэффициентов диффузии низкомолекулярных соединений

К. В. Шайтан, С. С. Сарайкин 1101

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Обобщенный заряд в описании адсорбции в области Генри

А. М. Долгонос 1107

Адсорбция полиэлектролитов на синтетических алюмосиликатах заданного состава

Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский 1113

Сорбция углеводородов гидрофобными ферромагнитными частицами

В. Н. Горшенев, В. И. Филиппов 1119

Экспериментальное обоснование квазиравновесной модели динамики адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA

*Л. И. Хейфец, М. С. Сафонов, М. Б. Костромитина,
Ю. В. Павлов, Н. М. Воскресенский, В. К. Бельнов* 1124

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние pH раствора на переход от синергизма к конкуренции при сорбции лизоцима и рибонуклеазы на карбоксильном катионите

А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова, Е. Н. Павлова 1132

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Экзотермические эффекты в смесях порошков полиэтилена высокой плотности и KMnO₄ после пластического деформирования под высоким давлением

*В. А. Жорин, М. Р. Киселев, Т. П. Пуряева, А. Н. Зеленецкий,
Г. М. Плавник, В. И. Ролдугин* 1137

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кислотная диссоциация протонированных форм порфиринов
в среде хлорная кислота–ацетонитрил

О. В. Малкова, В. Г. Андрианов, Н. И. Исламова

1141

Термодинамика донорно-акцепторного взаимодействия цинк(II) тетрафенилпорфирина
с моно- и динитрилами

Н. Ш. Лебедева, К. В. Михайловский, А. И. Вьюгин, О. И. Давыдова

1145

ХРОНИКА

Карл Вагнер (к 100-летию со дня рождения)

1148

Анатолий Иванович Русанов (к 70-летию со дня рождения)

1150

Информационное сообщение

1152

Сдано в набор 21.12.2001 г.

Подписано к печати 16.04.2002 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.4 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 385 экз.

Зак. 6166

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

Contents

Vol. 76, No. 6, 2002

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

Physicochemical Process in the Barrier Discharge <i>M. P. Popovich, V. V. Lunin, and I. S. Tkachenko</i>	967
Basic Directions in the Theory of Activity of Strong Electrolyte Solutions <i>E. M. Kuznetsova</i>	976

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Tripropylarsine <i>V. M. Sheiman, N. V. Karyakin, M. S. Sheiman, and I. A. Zelyaev</i>	992
The Low-Temperature Heat Capacity of <i>tris</i> -Dimethylaminoarsine <i>V. M. Sheiman, N. V. Karyakin, B. I. Kozyrkin, and I. A. Zelyaev</i>	996
The Standard Enthalpy of Formation of Liquid Germanium Tetrachloride <i>P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and E. B. Polupanova</i>	999
Calculations of the Activation Energy for Addition of the H ₂ O and HF Molecules to F-Olefins in the Gas Phase <i>Yu. A. Borisov</i>	1003
Hesse Matrix Examination as a Method for Handling of "Poor" Approximations in Inverse Chemical Equilibrium Problems <i>S. M. Kuznetsov and V. I. Golovanov</i>	1009
The Temperature Dependence of Internal Pressure in Liquids <i>V. N. Kartsev, M. N. Rodnikova, I. Bartel, and S. N. Shtykov</i>	1016
The Thermodynamics of Formation of a Stationary Potential on Cadmium Sulfide in Acid Sulfate Media <i>G. V. Makarov, G. P. Roshchupkina, and I. G. Gorichev</i>	1019
The Thermodynamic Properties of CoCl ₂ -NaBr and CoCl ₂ -KBr Melts <i>E. B. Kritskaya, B. P. Burylev, L. P. Moisev, and N. B. Kostenko</i>	1023
The Thermodynamic Functions of Synthesis and the Thermodynamic Properties of Alkyl <i>tert</i> -Alkyl Ethers C ₇ and C ₈ <i>R. M. Varushchenko, L. L. Pashchenko, A. Yu. Churkina, and A. V. Shabanova</i>	1027

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Preparation of the Lower Olefins from C ₃ -C ₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified by Lithium <i>A. S. Trofimova, V. I. Erofeev, and L. M. Koval'</i>	1034
Electronic Interaction in Oxide Copper-Cerium Catalysts according to Exoemission Data <i>I. V. Krylova and I. G. Lugovskaya</i>	1038
The Influence of Catalytic Reactions on the Strength of Porous Materials with Globular Structures <i>B. V. Romanovskii, E. D. Shchukin, L. N. Burenkova, and L. N. Sokolova</i>	1044

2-Propanol–Water Binary Solvent Effects on the Kinetics of 4-Aminoazobenzene Hydrogenation <i>A. G. Krotov and O. V. Lefedova</i>	1048
Simulation of Combustion of Thermite Compositions in Mechanochemical Reactors for the Example of the Zn–Sn–S System <i>F. Kh. Urakaev, L. Takacs, V. S. Shevchenko, A. P. Chupakhin, and V. V. Boldyrev</i>	1052

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Thermodynamic and Correlation Analysis of the Influence of Water–Methanol and Water–Isopropanol Solvents on Ag(I) Cation Coordination with 18-Crown-6-Ether <i>O. V. Larina, Yussef Didi, N. V. Bondarev, A. P. Kern, and E. N. Tsurko</i>	1059
Quantitative Estimation of the Degree of Metal Ion and Proton Binding with Various Acceptors <i>V. I. Belevantsev and A. P. Ryzhikh</i>	1067
Heat Capacities of True Aqueous Solutions of Sodium Decyl Sulfate <i>V. S. Kuznetsov, N. V. Usol'tseva, V. V. Bykova, V. P. Zherdev, and G. A. Anan'eva</i>	1077

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Molecular Dynamics Simulation of the (100)–(111) Boundary in a Crystal with Lennard-Jones Interaction <i>A. Yu. Bakulina, I. I. Gainudinov, and N. F. Uvarov</i>	1082
The Characteristics of Interatomic Interaction in and the Structure of the XeF ₆ Molecule <i>A. V. Tsvetkov, M. F. Bobrov, and V. G. Tsirel'son</i>	1088
Fourfold Clusters in the Rotational Spectra of Symmetrical Triatomic Hydrides: the Special Case of Water Molecule <i>S. V. Petrov and S. E. Lokshtanov</i>	1094
The Method of Calibrated Medium for Molecular Dynamics Calculations of the Diffusion Coefficients of Low-Molecular-Weight Compounds <i>K. V. Shaitan and S. S. Saraikin</i>	1101

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Description of Adsorption in the Henry Region in Terms of Generalized Charge <i>A. M. Dolgonosov</i>	1107
Adsorption of Polyelectrolytes on Synthetic Aluminosilicates of Various Compositions <i>G. N. Kurochkina and D. L. Pinski</i>	1113
Sorption of Hydrocarbons on Hydrophobic Ferromagnetic Particles <i>V. N. Gorshenev and V. I. Filippov</i>	1119
Experimental Evidence on a Quasi-Equilibrium Adsorption of Nitrogen and Oxygen on NaX and CaA Zeolites <i>L. I. Kheifets, M. S. Safonov, M. B. Kostromitina, Yu. V. Pavlov, N. M. Voskresenskii, and V.K. Bel'nov</i>	1124

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Influence of Solution pH on the Change from Synergistic to Competitive Sorption of Lysozyme and Ribonuclease on Carboxylic Cationite <i>A. A. Demin, K. P. Papukova, E. S. Nikiforova, and E. N. Pavlova</i>	1132
--	------

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Exothermic Effects in Mixtures of Powders of High-Density
Polyethylene and KMnO_4 Subjected to Plastic Deformation under High Pressure

*V. A. Zhorin, M. R. Kiselev, T. P. Puryaeva,
A. N. Zelenetskii, G. M. Plavnik, and V. I. Roldugin*

1137

SHORT COMMUNICATIONS

Acidic Dissociation of Protonated Forms of Porphyrins in Perchloric
Acid–Acetonitrile Solutions

O. V. Malkova, V. G. Andrianov, and N. I. Islamova

1141

Thermodynamics of the Donor–Acceptor Interaction of Zinc(II) Tetraphenylporphyrin
with Mono- and Dinitriles

N. Sh. Lebedeva, K. V. Mikhailovskii, A. I. V'yugin, and O. I. Davydova

1145

CHRONICLE

Karl Wagner (To the 100th Anniversary)

1148

Anatolii Ivanovich Rusanov (To the 70th Birthday)

1150

Information

1152

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2002 г. М. П. Попович, В. В. Лунин, И. С. Ткаченко

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

Поступила в редакцию 27.09.2001 г.

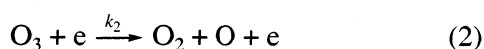
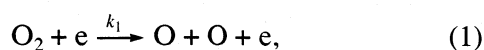
Предложена новая модель, описывающая образование озона в барьерном разряде. В предложенной модели отдельный микроразряд представлен теплопроводящим стержнем с постоянной температурой на концах, равной температуре электродов. Проведен расчет температуры в зависимости от координаты стержня (микроразряда) и времени его остывания. Обнаружен нестационарный участок, при котором средняя температура с увеличением количества тепловых импульсов стремится к постоянному пределу. Показано, что существует некоторое критическое число импульсов (критическая мощность), в пределах которых средняя температура меняется незначительно, так, что образование озона ниже критической мощности происходит в почти изотермических условиях. Полученные результаты сравнены с экспериментом.

Барьерный разряд характеризуется относительно высоким давлением (~1 атм.) и низкими температурами. Это делает его перспективным, например, при создании высокопроточных лазеров; наиболее широко он применяется для получения озона, как в лабораторной практике, так и в промышленности. Известно, что энергетическим параметром, описывающим кинетику образования озона в озонаторе, служит мощность, деленная на объемную скорость потока (P/ω , Вт ч/л). Однако при больших мощностях начинаются отклонения расчетных и экспериментальных значений концентраций, причем тем большие, чем больше вкладываемая в озонатор мощность.

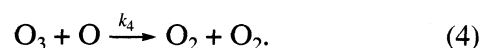
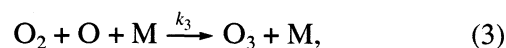
Цель настоящей работы состоит в том, чтобы дать краткий обзор состояния кинетики образования озона и объяснить вышеуказанные отклонения, используя новую модель охлаждения микроразрядов в барьерном разряде.

Фактор P/ω в кинетике барьерного разряда

Физико-химические исследования разряда в озонаторе начинались с определения электрических характеристик озонатора, изучения зависимости выхода озона от мощности, частоты тока, ширины разрядного промежутка и других параметров с целью получения оптимальных выходов и концентраций озона. Параллельно с физическими, производились и химические исследования кислорода. Основными реакциями предполагались диссоциация O_2 и O_3 при столкновениях с электронами:



и реакции образования и разложения озона:



Эта схема, за исключением второстепенных деталей, остается верной и сейчас. На базе огромного экспериментального материала Ю.В. Филипповым была создана электрическая и физико-химическая теория озонаторов [1–4].

В соответствии с экспериментом и схемой (1)–(4) концентрацию озона на выходе озонатора можно записать следующим образом:

$$[O_3] = \frac{K_0[O_2]_0}{K_1} \left[1 - \exp\left(-K_1 \frac{P}{\omega}\right) \right], \quad (5)$$

где $[O_3]_0$ и $[O_2]_0$ – текущая и начальная объемные концентрации озона и кислорода соответственно, K_0 и K_1 , л/(Вт ч) – брутто константы образования и разложения озона. Фактор P/ω (Вт ч/л) имеет ясный физический смысл. Поскольку $\omega = V/t$, то $P/\omega = Pt/V = E/V$, где E – энергия, вкладываемая в зону разряда, V – объем разрядной зоны, t – время пребывания элемента газа в разрядной зоне. Таким образом, P/ω есть плотность энергии (Дж/см³), вводимой в разряд.

Обычно в лабораторных кинетических исследованиях мощность изменяют незначительно ($0 < P/S < 1$ Вт/см²; S – рабочая площадь озонатора), иначе озонатор может выйти из строя. При таких условиях кинетика образования озона хорошо описывается уравнением (5). Переменным параметром является величина P/ω , а константы K_0 и K_1 находятся из опыта. Однако, специально поставленные опыты [5] показали, что при отноше-

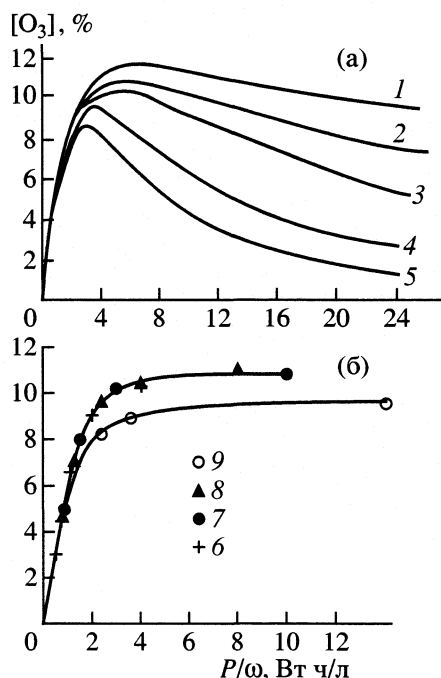


Рис. 1. Кинетические кривые синтеза озона при постоянных (а) скоростях: 1 – 3, 2 – 6, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 л/ч и (б) мощностях: 6 – 12, 7 – 24, 8 – 30, 9 – 72 Вт [4]; рис. 1б – пересчет из рис. 1а.

нии $\frac{P}{S} > 0.25$ Вт/см² концентрация O₃, вместо того, чтобы достигать насыщения, как это следует из (5) проходит через максимум (рис. 1а, рис. 1б пересчитан нами из рис. 1а). Озонатор, на котором проводились измерения, имел ширину разрядного промежутка 0.1 см, рабочую поверхность 123 см² и частоту тока 1350 Гц.

На рис. 1б видно, что при $P = 12, 24$ и 30 Вт получается классическая кривая, соответствующая (5). При $P = 72$ Вт также имеет место кривая с насыщением, и ее можно описать с помощью (5), но с большей константой K_1 . Близкие к рис. 1а кривые получены и для других разрядных промежутков [4]. Авторы [5] объясняют падение концентрации O₃ с ростом мощности увеличением температуры. Они получают хорошее совпадение расчетов с экспериментом, но при этом используют теплопроводность кислорода в два раза выше общепринятой (5.85×10^{-4} вместо 2.4×10^{-4} Дж/(см с К)). Кроме того, охлаждение озонатора производится с очень малой скоростью четыреххлористым углеродом, так, что между электродом и охлаждающей жидкостью образуется тонкая пленка, на которой происходит большая часть перепада температуры.

Таким образом, тщательно проведенные в [5] измерения лишь качественно можно сравнить с реальными результатами, получаемыми в озонаторах, охлаждаемых водой. По их данным увели-

чение температуры в газовом зазоре при $P/S \approx 0.27$ Вт/см² составляет всего ~ 3 К, а температура активации процесса разложения озона $T_a = 1150$ К. Поскольку разложение O₃ естественно связать с константой реакции (4), для которой $T_a = 2300$ К, возникшее несоответствие объяснялось позже искровым характером разряда [6].

Возвращаясь к средней температуре в газовом разряде, приведем выражение, связывающее ее с мощностью [7]:

$$\Delta T = \frac{0.67Pd}{12S\lambda}, \quad (6)$$

где P/S – мощность, отнесенная к единице поверхности озонатора (Вт/см²), d – ширина разрядного промежутка (см), λ – теплопроводность кислорода (Дж/см с К). Величина 0.67 показывает, что в самом благоприятном случае лишь 33% энергии идет на образование озона, остальные 67% превращаются в тепло. Цифра 12 появляется за счет того, что охлаждаются оба электрода. Каковы бы ни были оговорки, которые необходимо сделать (потери тепла в диэлектрических барьерах, вынос тепла потоком газа и т.п.) из (6) ясно, что с ростом мощности в данном озонаторе растет и температура в зоне разряда. Но тогда должна увеличиваться и константа разложения озона K_1 и вместо одной кривой при трех разных мощностях на рис. 1б должны наблюдаться три различные кривые; фактор P/ω не должен бы работать. Эта “нестыковка” связана, вероятнее всего, с очень низкой температурой активации образования озона в разряде ($T_a = 1150$ К). Действительно, при изменении мощности от 12 до 30 Вт (т.е. от 0.098 до 0.24 Вт/см²) температура увеличивается от 2.6 до 6.5 К; уменьшение концентрации озона на участке насыщения при 300 К составляет $\sim 5\%$. Такой точности, в то время, когда фактор P/ω только внедрялся в кинетику образования озона, достигнуть было нелегко.

Отметим, что зависимость концентрации озона от P/ω имеет вид кривой с насыщением, даже при очень больших мощностях лишь бы изменение этой величины происходило за счет изменения скорости при постоянной мощности. На рис. 2, взятом нами из [8], показаны соответствующие кривые при разных частотах, которые практически пропорциональны мощности. Скорость изменялась от 1 до 3.7 м³/ч; озонатор был сильно перегружен. Невзирая на это, практически все кривые получаются с насыщением, лишь кривая, соответствующая наибольшей частоте имеет слабо выраженный (из-за значительного перепада температуры на входе и выходе озонатора) максимум.

Структура барьерного разряда.

Во всех вышеуказанных исследованиях никак не затрагивался вопрос о структуре разряда. Несмотря на то, что визуально видно как в разрядном промежутке возникают и гаснут множество нитевидных искр, полагалось, что каждый элемент объема содержит усредненное число активных частиц и электронов, т.е. разряд считался однородным. С усовершенствованием техники физического эксперимента, в частности разрешающей силы осциллографов и скоростей фоторегистрации, накапливались сведения о параметрах отдельных искр (микроразрядов).

Не претендуя на полный литературный обзор, укажем основные работы, посвященные этому вопросу. Первыми здесь, по-видимому, следует назвать работы [9–11]; авторы сняли осциллограммы и ЭОП-граммы, т.е. развернули разряд в пространстве и во времени. В [7, 12, 13] создана оригинальная модель образования озона в микро-разряде; в [14] подведены итоги, проведены собственные расчеты и сделан обзор литературы до 1987 г. Важную роль для понимания механизма развития микроразряда сыграли работы [15, 16].

В результате было выяснено, что разряд в озонаторе состоит из отдельных микроразрядов кратковременно и случайным образом возникающих и исчезающих между диэлектрическими поверхностями. Поток микроразрядов при средних мощностях, подаваемых на озонатор, составляет $\sim 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что почти всегда позволяет рассматривать элемент объема как усредненное единое целое.

Параметры микроразряда – усредненные величины и, кроме того, зависят от многих побочных факторов, например, добавки паров воды могут совершенно изменить не только диаметр и энергию микроразряда, но и вид разряда в целом.

Ниже приведены те параметры микроразряда, которые понадобятся нам в дальнейшем: время существования микроразряда – 10^{-9} – 10^{-7} с, диаметр канала микроразряда – (0.02–0.1) см, переносимый заряд – $(3\text{--}5) \times 10^{-10}$ Кл. Энергия микроразряда – $(2\text{--}5) \times 10^{-6}$ Дж.

Сделаем несколько критических замечаний по поводу приведенных величин.

1. Пробой газа между двумя диэлектриками, с точки зрения физики – сложный процесс. Зарождение лавины электронов или стримеров, переход несамостоятельного разряда в самостоятельный, вопрос о существовании катодного падения – все это очень сложные экспериментальные и теоретические задачи не до конца решенные. Хороший обзор по этому вопросу вплоть до 2000 года сделан в [17]. Нам нет необходимости рассматривать весь этот механизм, достаточно взять необходи-

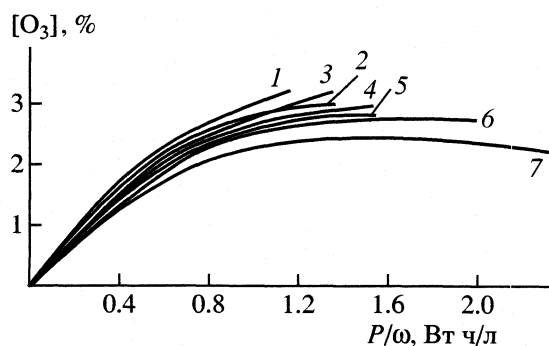


Рис. 2. Зависимости концентрации озона от фактора P/ω при различных частотах: 1 – 3000, 2 – 5000, 3 – 6000, 4 – 7000, 5 – 8000, 6 – 9000, 7 – 10000 Гц.

мые параметры и, по возможности, оценить степень их надежности.

2. Диаметр канала микроразряда – величина крайне неопределенная. По расчетным данным [18], она растет по мере развития микроразряда и может, вероятно, выходить за рамки значения, приведенного выше. Сечение канала микроразряда и его объем важны для определения концентрации озона, поскольку он, по современным представлениям, образуется как раз в канале. При этом ошибка в определении объема и площади сечения возрастает, так как они зависят от квадрата диаметра. К началу образования озона $(0.1\text{--}1) \times 10^{-6}$ с диаметр канала, вероятно, перестает изменяться и остается постоянным до их окончания ($\sim 10^{-5}$ с).

3. Заряд и энергия, переносимые микроразрядом, определены, на наш взгляд, более надежно, но могут значительно зависеть от примесей. Здесь они приведены для чистого сухого кислорода при давлении 1 атм.

4. Очевидно, что лишь часть энергии, переносимой в микроразряде, идет на диссоциацию атомов кислорода, которые затем, по реакции (3) образуют озон. Детальный подсчет, проведенный в [7] показал, что для чистого кислорода эта часть составляет 33% от общей энергии микроразряда. По мере увеличения концентрации озона в смеси доля энергии, идущей на его образование, падает из-за реакций (2) и (4); за их счет некоторое количество уже образованного озона превращается в кислород с выделением тепла. В стационарном состоянии наступает динамическое равновесие, и вся электрическая энергия микроразряда переходит в тепло.

Средняя температура в зоне разряда и каналах микроразряда

Следует, очевидно, различать среднюю температуру в разряде и температуру в канале микроразряда. Первую обычно измеряют калориметри-

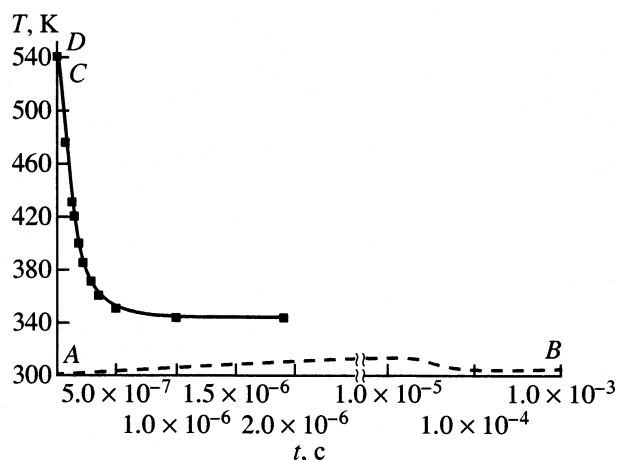


Рис. 3. Температура в канале микрозаряда по данным [7] и [25]; *A* – расчет по программе VACPRJ [7], *D* – эксперимент, по вращательным линиям $N_2^+(B)$ в смеси O_2-N_2 [25], *C* и кривая – эксперимент, по вращательным линиям $N_2^+(B)$ в смеси $He-N_2^+(B)$ [25].

ческим способом, вторую – спектроскопическим по вращательным линиям молекул. Кроме измерений, описанных в [5] и подробно рассмотренных выше, в [19], рассчитана и измерена средняя температура в газовом промежутке между двумя эмалевыми диэлектриками. Наблюдается прямая линейная зависимость между температурами газа, охлаждающей воды и мощностью разряда. Авторы [19] провели численный расчет, который дает полное согласие с экспериментом. Так или иначе, средняя температура газа в зазоре при удельных мощностях $P/S < 1$ Вт/см² не превышает нескольких десятков градусов.

Температуру в канале микрозаряда измеряли по вращательным линиям второй положительной системы азота и по линиям *g*-системы NO [20–23]. Известно, что вращательная температура равна обычной поступательной температуре. Это на квантовом уровне показал А.Д. Сахаров еще в 1948 г. [24]. В [20–22] температура находилась в пределах 500–1200 К. Разброс, вероятно, объясняется разными условиями опыта (шириной разрядного промежутка, частотой тока, количеством примеси азота к кислороду и т.п.).

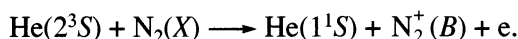
В [23] приводится значительно более низкая температура равная 340–350 К. Эта величина лучше подходит к современным представлениям о том, что озон образуется в канале микрозаряда, поскольку при температуре 500–1000 К концентрация озона слишком мала (при константе разложения озона отождествленной с K_4). Далее, если оценить рост температуры по формуле

$$\Delta T = 0.67 \frac{E}{\mu C}, \quad (7)$$

где E – энергия микрозаряда, μ – число молей кислорода в канале, C – молярная теплоемкость O_2 , то также получается очень низкая величина.

Действительно, если считать диаметр канала микрозаряда 0,05 см, разрядный промежуток 0,1 см, то объем канала равен 2×10^{-4} см³, а $\mu = 8.13 \times 10^{-9}$ (при $T = 300$ К), а при $C = 29.4$ Дж/(моль К) и $E \approx 3 \times 10^{-6}$ Дж значение $\Delta T = 8.4$ К. Более того, расчет, выполненный по программе VACPRJ [7], дающей зависимость плотности возбужденных уровней от напряженности поля показывает, что сразу после импульса температура остается постоянной (точка *A* на рис. 3). Затем, в силу релаксации, поступательная температура растет и достигает максимума в области 10^{-6} – 10^{-5} с, где происходят реакции (3), (4) и образуется озон; после этого происходит распыление объема и газ перемешивается (пунктирная линия на рис. 3).

Точка *B* соответствует окончанию вышеуказанных процессов. Максимальное значение $\Delta T = 8.4$ К. В [12] приводится величина $\Delta T \leq 11$ К, поскольку авторы исходят из других начальных данных. Для смеси O_2-N_2 вращательная температура, измеренная по полосам иона $N_2^+(B)$ равна 550 К [25] (точка *D* на рис. 3). При этом равенство вращательной и поступательной температур сохраняется. В [25] была также измерена по той же системе $N_2^+(B)$ вращательная температура в смеси $He + N_2$, в которой ионизация азота происходит не прямым электронным ударом, а путем передачи энергии возбужденного гелия молекуле азота (ионизация Пеннинга):



Поскольку сечение этого процесса известно и известна зависимость вращательной температуры от концентрации азота в смеси $He + N_2$ можно связать изменение температуры со временем и найти время релаксации. Экспериментальные точки и проведенная по ним линия изображены на рис. 3. Экстраполяция кривой ко времени $t = 0$ дает температуру 530 К, что близко к полученной в смеси O_2-N_2 (550 К); время релаксации равно $(160-170) \times 10^{-9}$ с. К началу химических реакций температура устанавливается близкой 350–340 К.

Измеренная с помощью терморезисторных датчиков в потоке газа величина $T = 300$ К. Кроме того, как сообщают авторы [25], температура, измеренная по лазерному поглощению, близка к спектральной.

Таким образом, вопрос о значениях температуры сразу после прохождения микрозаряда или во время его существования остается открытым. В дальнейшем будем придерживаться предположения, что во время химических реакций (3) и (4) температура остается постоянной и близкой к 350 К.

Модели образования озона; постановка задачи.

В [7,12,13] была предложена и последовательно рассчитана модель образования озона в барьерном разряде. Она основана на предположении, что время существования искры как электрической системы мало по сравнению с характеристическим временем образования озона, которое в свою очередь много меньше времени диффузионного перемешивания озono-кислородной смеси:

$$\tau_{эл} < \tau_p < \tau_d; \quad \tau_{эл} \approx 10^{-9} \text{ с}; \quad \tau_p \approx (1-20) \times 10^{-6} \text{ с}; \\ \tau_d \approx 1 \times 10^{-3} \text{ с}.$$

Таким образом, имеет место быстрый пробой газа, сопровождающийся диссоциацией O_2 и O_3 , после которого остается след, где находятся атомы кислорода и молекулы кислорода и озона. Предполагается, что диаметр канала микроразряда не меняется вплоть до $\sim 10^{-4}$ с и только через 1×10^{-3} с имеет место перемешивание за счет диффузии.

Время диффузии $\sim 10^{-3}$ с получено в [7] за счет того, что диаметр канала полагался равным ~ 0.016 см. По современным представлениям он равен 0.054 см. Полагая коэффициент диффузии озона равным $0.17 \text{ см}^2/\text{с}$, получим $\tau_d \approx 0.01$ с. Исходя из этого значения, можно оценить количество микроразрядов, одновременно существующих на границе поверхности электродов. Для мощности 12 Вт (самая малая мощность на рис. 1б) имеем:

$$N, \text{ см}^{-2} = \frac{P \tau_d}{S E_n} = \frac{12}{123} \frac{0.01}{3 \times 10^{-6}} = 325,$$

где S – рабочая площадь озонметра, E_n – полная энергия выделяющаяся в искре. С другой стороны, для сечения искры $S_n \approx 2 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ (это соответствует диаметру 0.05 см) на 1 см^2 может поместиться, не накладываясь друг на друга, 400–500 искр. Таким образом, ко времени полного выравнивания концентраций диффундировать озону просто некуда, так как рядом с данным микроразрядом существует другой, в котором в среднем та же концентрация.

Подчеркнем еще раз, что “микроразряд” или “искра” через несколько миллисекунд после пробоя – чисто условное понятие. Электронно-ионные процессы кончаются через несколько десятков наносекунд, а через 10–20 мкс заканчивается образование озона. В следе микроразряда остается повышенная концентрация озона и несколько пространством, температура. В модели, предложенной в [7, 12, 13], на последнем этапе существования канала микроразряда происходит диффузия, а затем (или одновременно с диффузией) охлаждение газа проточной водой. В соответствии с (б) при постоянной мощности и установившемся ре-

жиме процесс совершается при изотермических условиях.

В настоящей работе обращено внимание на другой крайний случай, когда диффузия никак не учитывается. Рассматривается отдельная искра, которая, после окончания в ней электрических и химических процессов, относительно медленно, не расплываясь, охлаждается через торцы на холодных электродах. Другими словами, она представлена теплопроводящим стержнем, концы которого находятся при постоянной температуре. Конечно, это лишь первое приближение. Строго говоря, необходимо учитывать теплопередачу от торца искры к электроду, падение температуры на электроде и на тонкой пленке охлаждающей жидкости. Для расчета необходимо знать коэффициенты теплопередачи от газа к электроду и от электрода к жидкости. Последний зависит от скорости потока жидкости. Задача сильно усложняется и первым приближением может быть предлагаемый здесь вариант: оба конца искры находятся при постоянной температуре, равной температуре внутренней поверхности электродов.

Расчет модели и обсуждение результатов

Задача о распределении температуры вдоль теплопроводящего стержня, у которого на концах поддерживается постоянная и равная температура, а боковая поверхность тепло – изолирована, хорошо известна в математической физике и решена вполне строго (см., например, [26]).

$$T(x, t) = \tilde{T}_0 + \frac{4}{\pi} (T_0 - \tilde{T}_0) \times \\ \times \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin[(2m+1)\pi x/l]}{2m+1} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 a^2 t}{l^2}\right], \quad (8)$$

$$a^2 = k/c_p \rho,$$

где $T(x, t)$ – температура в данный момент времени t в данном сечении стержня, \tilde{T}_0 и T_0 – температура торцов стержня и температура сразу после теплового импульса, мгновенно нагревающего стержень соответственно, k – коэффициент теплопроводности ($2.1 \times 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{см с К})$); c_p – удельная теплоемкость кислорода ($0.918 \text{ Дж}/(\text{г К})$), ρ – плотность кислорода ($1.3 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$), l – длина стержня, т.е. в нашем случае ширина разрядного промежутка (0.1 см). Подставляя приведенные данные, получим для постоянного множителя в экспоненте

$$\pi^2 a^2 / l^2 = 173.7 \text{ с}^{-1}.$$

Отсюда следует, что характеристическое время охлаждения стержня составляет несколько миллисекунд.

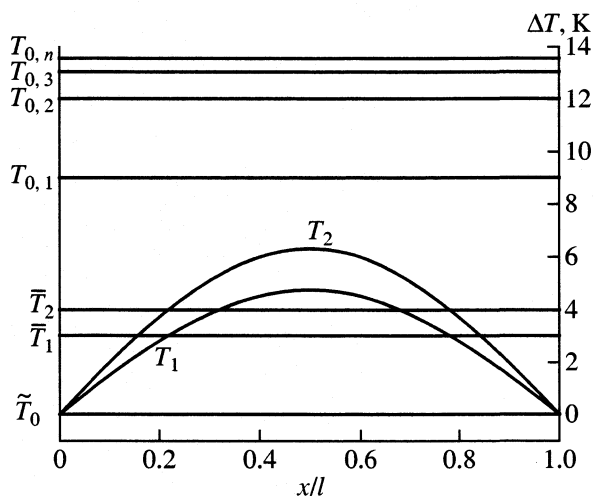


Рис. 4. Кривые изменения температуры теплопроводящего стержня при возникновении в нем тепловых импульсов.

Рассмотрим процесс нагрева и охлаждения теплопроводящего стержня (микроразряда) подробнее. Температуру торцов стержня \tilde{T}_0 положим равной 290 К. Действительно, если температуру охлаждающей воды считать равной 15°C, то, пренебрегая падением на тонкой пленке жидкости, получим температуру наружной стороны электрода равной 288 К. На одном стеклянном электроде толщиной 0.1 см происходит падение температуры:

$$\Delta T = (1/2)(P/S)(\delta/\lambda).$$

Для $P/S = 0.3$ Дж/(см² с) и $\lambda = 7.1 \times 10^{-3}$ Дж/(см с К) величина $\Delta T = 2$ К, что соответствует температуре охлаждающей воды 15°C. Из формулы (8) видно, что распределение температуры вдоль стержня в данный момент времени зависит только от разности температур $\Delta T_0 = T_0 - \tilde{T}_0$ и не зависит от абсолютной температуры \tilde{T}_0 . Таким образом, температуру $T(x, t)$ удобно отсчитывать от условного нуля 290 К.

Пусть в теплопроводящем стержне тепловые импульсы возникают с интервалом t_1 . Сразу после импульса температура стержня скачком увеличивается от \tilde{T}_0 до $T_{0,1}$; затем начинается охлаждение, которое продолжается в течение временного интервала t_1 . Второй импульс опять повышает температуру стержня, на сей раз до $T_{0,2} > T_{0,1}$; непосредственно перед приходом второго импульса, охлаждаемый стержень имеет температуру T_1 , зависящую от координаты x , и для корректного применения формулы (8) она (температура) усреднялась по координате.

Температурные изменения в стержне, связанные с возникновением тепловых импульсов и с последующим охлаждением, приведены на рис. 4 для времени $t_1 = 5 \times 10^{-3}$ с. На левой ординате даны обозначения температур в общем виде, на правой – соответствующие конкретные их значения в предположении, что нагрев стержня одним импульсом повышает температуру на $\Delta T \approx 9$ К (см. (7)). Температура 290 К взята за начало отсчета. Средние температуры помечены прямой чертой сверху. Расчет по (8) показывает, что периодическому колебанию нагрева и охлаждения стержня предшествует некоторый нестационарный процесс увеличения температуры.

Приведем конкретный пример. На рис. 4 на нижней оси абсцисс изображено отношение текущей координаты стержня к общей его длине x/l . На оси ординат отложена температура, за начало которой принято 290 К. Пусть после первого теплового импульса температура в стержне поднимается на $\Delta T = T_{0,1} = 9$ К. Через $(2-3) \times 10^{-5}$ с завершаются химические реакции и происходит окончательное установление температуры $T_{0,1}$, не связанное с охлаждением стержня. Реакции начинаются и заканчиваются при температуре $290 + 9 = 299$ К. Затем начинается охлаждение стержня (примерно с 10^{-4} с) так, что его температура к моменту времени $t_1 = 5 \times 10^{-3}$ с изображается кривой T_1 . Усредненная величина, показана на рис. 4 линией $\bar{T}_1 = 3.0$ К.

Второй импульс поднимает температуру стержня до $\bar{T}_1 + \Delta T = 3 + 9 = 12$ К. Химические реакции происходят теперь при $T = 302$ К. После повторного охлаждения, опять за время 5×10^{-3} с, температура изображается кривой T_2 , а ее средняя величина $\bar{T}_2 = 4.0$ К. Следовательно, третий импульс нагревает стержень до 13 К и реакции происходят при $T = 303$ К. Следующие средние температуры будут: $\bar{T}_3 = 4.3$ К, $\bar{T}_4 = 4.4$ К и т.д. Последовательность 3.0, 4.0, 4.3, 4.4... быстро сходится к пределу $\bar{T} = 4.5$ К так, что система приходит в стационарное состояние и температура варьирует между $\bar{T}_n = 4.5$ К и $T_{0,n} = 13.5$ К.

Химические реакции происходят при постоянной температуре 303.5 К. Температуру, до которой нагревается стержень после возникновения импульса, $\Delta T = 9$ К, условно назовем средней по времени между нижней средней по длине стержня $\bar{T}_n = 4.5$ К и верхней $T_{0,n} = 13.5$ К температурами для системы, находящейся в стационарном состоянии. Такое усреднение, когда подскок температуры после импульса находится ровно посередине между верхней и нижней температурами зависит только от времени между импульсами и равному

времени охлаждения. Это время было найдено на основании формулы (8) и, как уже отмечалось, равно 5×10^{-3} К.

Такая же картина наблюдается, когда вместо $\Delta T = 9$ К взята любая другая температура, лишь бы интервал между тепловыми импульсами был равен 5×10^{-3} с. Например, если $\Delta T = 12$ К, то колебания температур происходят между $\bar{T}_n = 6$ К и $T_{0,n} = 18$ К, причем реакции (3) и (4) идут при постоянной температуре $T = 290 + 18 = 308$ К. Возможны и другие подходы к этому вопросу, например, не усреднять температуру вдоль микроразряда непосредственно перед приходом импульса, а после импульса увеличить температуру соответствующей кривой на постоянную величину $\Delta T = 9$ К. Затем неравномерно нагретый стержень охлаждается до прихода следующего импульса. Мы не будем анализировать всех этих возможностей и обратимся к сравнению полученных результатов с опытом.

Сравнение результатов с опытными данными

Зная время, за которое охлаждается след микроразряда, можно найти максимальную мощность, когда образование озона происходит при постоянной температуре (в нашем случае при 303.5 К). Случайное распределение микроразрядов предполагает распределение Пуассона. Разделим мысленно единицу поверхности электрода на ячейки размер которых равен сечению микроразряда. Тогда число ячеек

$$N, \text{ см}^{-2} = 1/S_m = 1/(2 \times 10^{-3}) = 500.$$

Максимальная вероятность того, что в каждую ячейку попадет 1 микроразряд, как это следует из закона Пуассона, осуществляется, когда число микроразрядов равно числу ячеек. Мощность, снимаемая с единицы поверхности (когда она полностью занята микроразрядами, расположенными по одному) равна

$$P/S = NE_m/t_1.$$

Энергия микроразряда E_m варьирует от 2×10^{-6} Дж для разряда в чистом кислороде до 3×10^{-6} Дж для случая, когда озono-кислородная смесь находится в стационарном состоянии, где вся энергия превращается в тепло. Подставляя численные величины для N и t_1 , получим

$$P/S = (0.2-0.3) \text{ Вт/см}^2.$$

С другой стороны из рис. 1б видно, что максимальная мощность, при которой P/ω еще остается универсальным кинетическим параметром, равна 30-40 Вт, что при рабочей площади озонатора 123 см² дает $P/S = (0.24-0.33) \text{ Вт/см}^2$. Согла-

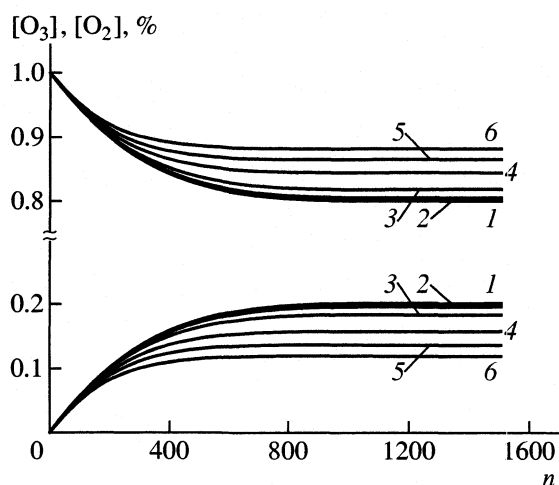


Рис. 5. Расчетные кривые зависимости образования озона в микроразряде по реакциям (1)-(4) при 1 - 303.5; 2 - 305; 3 - 310; 4 - 320; 5 - 330; 6 - 340 К. Константы приведены в тексте.

сие, при всех сделанных допущениях, более чем удовлетворительное.

Даже при очень малых мощностях температура, при которой происходят химические реакции, не может быть ниже температуры электродов плюс нагрев микроразряда за счет единичного пробоя: $T_s + \Delta T = 290 + 9 = 299$ К. Если мощность, например, удваивается, продолжая оставаться малой, то температура реакции не меняется, поскольку при малом числе микроразрядов вероятность их попадания в одну ячейку мала. При этом средняя температура в зоне разряда в соответствии с (6) увеличивается вдвое, так как средняя мощность также увеличивается вдвое.

Таким образом, при изменении мощности от нуля до некоторой критической величины изменение температуры происходит в узком коридоре, в нашем случае от 299 К до 303.5 К. На рис. 1б верхняя кривая описывает образование озона при мощностях, изменяющихся всего в 2.5 раза и интервал изменения температуры должен быть еще меньше. При постоянной температуре увеличение мощности и (во столько же раз) увеличение объемной скорости, т.е. уменьшение времени пребывания газа в разряде, не изменяет числа микроразрядов в единицу времени. Фактор P/ω является универсальной энергетической величиной, описывающей образование озона в озонаторе.

На рис. 5 приведен расчет образования озона в одном микроразряде в зависимости от количества пробоев (шагов). Подробности расчета описаны ранее в [27]. Различие состоит лишь в том, что в настоящей работе доля диссоциации молекул O_2 и O_3 электронным ударом (реакции (1) и (2)) значительно меньше (3×10^{-4} для кислорода и 6×10^{-3} для озона). Это лучше согласуется с современны-

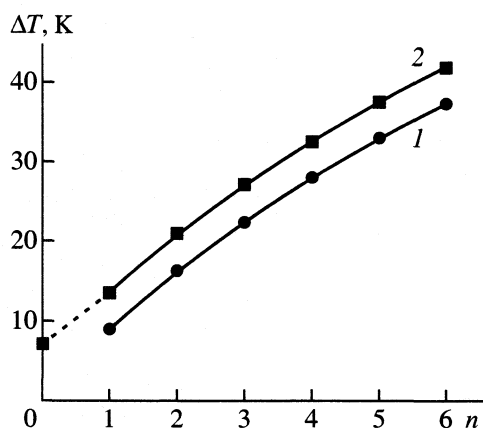


Рис. 6. Зависимости температуры в микроразряде от числа импульсов, попадающих в ячейку за время 5×10^{-3} с: 1 – средняя, 2 – максимальная температура.

ми данными о величине энергии микроразряда. Константы k_3 и k_4 взяты из [28]:

$$k_3 M, \text{ см}^3/(\text{молек с}) = \frac{8.23}{T} \times 10^{-13} \exp\left(\frac{510}{T}\right),$$

$$k_4, \text{ см}^3/(\text{молек с}) = 1.9 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{2300}{T}\right).$$

Определенный избыток озона в области насыщения можно объяснить наличием в канале микроразряда активных частиц, которые дополнительно к реакциям (2) и (4) разлагают озон. Полный набор реакций учтен в [12], где получено хорошее согласие с опытом. В области 300 К разность температур на 3–4 К дает концентрации O_3 , на протяжении всей кривой отличающиеся на величину $\sim 3\%$. Такое различие трудно обнаружить на опыте. В результате вместо нескольких получается одна кривая, как это видно на рис. 1б (верхняя кривая).

Так обстоит дело, когда все ячейки заполнены микроразрядами в среднем по одному. Если уменьшать время между микроразрядами, то мощность увеличивается. При уменьшении времени от 5×10^{-3} с до 2.5×10^{-3} с мощность удваивается, а число микроразрядов в каждой ячейке в среднем равно двум. Далее, подставляя в (8) время $t_2 = 2.5 \times 10^{-3}$ с, производим расчет также, как указывалось выше. Средняя стационарная температура охлажденного микроразряда (аналог температуры 4.5 К для мощности вдвое меньшей) равна 11.9 К. Здесь учтено, что падение температуры на электроде удвоилось. Отсчет, как и раньше, ведется от $T = 290$ К. Средняя температура микроразряда равна $11.9 + 4.5 = 16.4$ К, а температура, при которой образуется озон $11.9 + 9 = 20.9$ К. Далее, увеличивая число импульсов N в 3, 4 и т.д. раз, получаем рост температуры и соответствен-

но пропорциональный рост мощности. Несколько точек соответствующей зависимости показаны на рис. 6.

Такой расчет корректен, если за время 5×10^{-3} с в ячейку попадает один или более импульсов. Если рассматривать случай, когда $n = 0.5$, то это вовсе не значит, что за время 5×10^{-3} с в ячейку попадает половина импульса. Средний импульс квантован, так что в этом случае один импульс попадает в ячейку за время большее, т.е. за 0.01 с. Для $n < 1$ средняя мощность уменьшается, а температура, при которой образуется озон, остается постоянной: $\Delta T = 9$ или 7 К, поскольку при очень малых мощностях падение температуры на электродах пренебрежимо мало.

При малом числе микроразрядов, возникающих на единице поверхности, должна возрастать роль диффузии (и в связи с этим происходит уменьшение температуры), так что вся концепция бездиффузионной искры, охлаждающейся с торцов, становится в этом случае сомнительной. Желательно также было бы учесть распределение Пуассона. В связи со всем сказанным расчет при $n < 1$ не проводился, только на рис. 6 пунктирной линией изображено изменение температуры при монотонном уменьшении числа импульсов.

С ростом мощности, начиная с критической, растет и температура в отдельном микроразряде и, следовательно, в зоне разряда. Эксперимент [5, 19] указывает на прямую пропорциональность между средней мощностью и температурой, в то время как рис. 6 дает определенный загиб кривой. Это связано, вероятно, с несовершенством модели. Кроме вышеуказанных приближений, определенную роль может играть распределение Пуассона, которое здесь не учитывалось. Диффузия и многократные усреднения температур также могут повлиять на полученные результаты.

Несмотря на указанные упрощения, модель дает новые результаты. Она позволяет оценить критическую мощность, при которой фактор P/ω является универсальным кинетическим параметром, описывающим образование озона в барьерном разряде; предсказывает и объясняет наличие участка, в пределах которого температура реакции остается почти постоянной, хотя средняя мощность может меняться весьма значительно. Далее с ростом мощности температура возрастает, формула (5) становится неверной и концентрация озона в соответствии с экспериментом проходит через максимум (рис. 1а).

Таким образом, модель микроразряда как теплопроводящего стержня достаточно хорошо описывает энергетические соотношения в барьерном разряде.

Показано, что существует удельная критическая мощность ($P/S < \sim 0.5$ Вт/см²), ниже которой фактор P/ω является универсальным кинетичес-

ким параметром, т.е. изменение P и ω в одинаковое число раз не меняет содержания озона на выходе озонатора. Выше критической – с ростом мощности и постоянном P/ω , концентрация озона падает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Ю.В. // Вестник МГУ. 1959. № 4. С. 153.
2. Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Заводская лаборатория. 1959. № 4. С. 490.
3. Вендилло В.П., Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 5. С. 1145.
4. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ. 1987. 59 с.
5. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 1. С. 181.
6. Попович М.И., Егорова Г.В., Лунин В.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1170.
7. Eliasson B., Kogelshatz U., Strässler S., Hirth M. // BBC, Brown Boveri Forschungszentrum CH-5405 Baden-Dättwil. 1983. P. 1.
8. Вобликова В.А. Электросинтез озона в высокочастотных озонаторах с эмалированными электродами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982. 28 с.
9. Багиров М.А., Нуралиев Н.Э., Курбанов М.А. // ЖТФ. 1972. Т. 42. № 3. С. 629.
10. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. // Там же. 1971. Т. 41. № 6. С. 1287.
11. Курбанов М.А. Электрический разряд в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками. Автореф. дис. ... канд. физ. мат. наук. Баку, 1974. 24 с.
12. Eliasson B., Hirth M., Kogelshatz U. // BBC, Brown Boveri Forschungszentrum CH-5405 Baden-Dättwil, 1986.
13. Eliasson B., Hirth M., Kogelshatz U. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V. 20. P. 1421.
14. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. С. 19.
15. Shepeliuk O., Kozlov K., Monyakin A., et al. // Proc. 4-th Int. Symp. On High Pressure Low Plasma Chemistry Bratislava. Slovakia. 1993. P. 153.
16. Kozlov K., Shepeliuk O., Samoiloovich V. // Proc. 11-th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications. Tokyo. Japan. 1995. V. 2. P. 142.
17. Kozlov K. // Hakone VII Proc. Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Greinswald. Germany. 2000. V. 2. P. 292.
18. Гибалов В.И., Питч Г. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 931.
19. Ли Пэйго, Верецагин И.П., Соколова М.В. // 3-й международный конгресс "Вода, экология и технология". ЭКВАТЭК-98. Тез. докл. М. 1998. С. 661.
20. Попович М.П., Самойлович В.Г., Филиппов Ю.В. // Вестник МГУ. Сер. Хим. 1964. № 4. С. 30.
21. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 2. С. 303.
22. Виноградов В.Ю., Павловская Е.Н., Подмошенский И.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 25. Вып. 4. С. 598.
23. Yagi S., Tabata N. // Trans. Electr. Eng. Jap. 1976. V. 968. № 11. P. 569.
24. Сахаров А.Д. // Изв. АН СССР. Серия физич. 1948. Т. 12. С. 372.
25. Vinogradov I.P., Bibinov N.K., Wiesemann K. // Hakone VI. Proc. Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Cork Ireland, 1998.
26. Араманович И.Г., Левин В.И. // Уравнения математической физики. М.: Изд-во Наука, 1969. С. 192.
27. Попович М.П., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 39.
28. Мак-Ивен М., Филлипс Л. // Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. С. 341.

УДК 541.123.22

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕОРИИ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2002 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 21.11.2001 г.

Рассмотрены наиболее значимые направления в теории активности растворов сильных электролитов. Показано, что динамика решения проблемы тесно связана с противостоянием двух концепций, отличающихся разной концентрационной зависимостью логарифма коэффициента активности: в форме $c^{1/2}$ и $c^{1/3}$. Рассмотрены также попытки использования корреляционных функций распределения и методы Монте-Карло для оценки этих коэффициентов.

Результаты анализа экспериментальных исследований растворов электролитов в конце XIX и начале XX вв. привели к выводу о существовании особой группы электролитов, названных сильными. Они не подчинялись закону разведения Оствальда, имели не согласующиеся между собой значения степени диссоциации, определенные различными способами, влияли на растворимость труднорастворимых солей, обладали особыми оптическими свойствами. Для объяснения указанных явлений была предложена гипотеза о полной диссоциации таких электролитов в растворах [1–3].

Важным шагом в развитии термодинамики растворов сильных электролитов было введение Льюисом [3] метода активности, предполагавшим использование термодинамических уравнений идеальных растворов для описания свойств реальных при замене в них концентрации ее эффективной величиной – активностью a . Льюис использовал метод циклов – довольно громоздкий и неудобный в математическом плане. В форме термодинамических потенциалов его идею можно представить равенством:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln(a_i/a_i^{\text{ct}}). \quad (1)$$

Введение активности само по себе не вносит ничего нового в термодинамику, которая не может предсказать коэффициенты активности. Их значения определяют либо опытным путем, либо рассчитывают на основе молекулярных моделей. Тем не менее введение новой характеристики позволило уточнить и упростить целый ряд сложных термодинамических вычислений.

Активность зависит от выбора стандартного состояния, определяемого удобством описания термодинамических свойств компонентов раствора. Наиболее распространены два способа стандартизации. В первом стандартное состояние компонентов раствора отождествляется со стандарт-

ным состоянием чистого вещества в конденсированной фазе при $p = 1$ атм и температуре раствора. В этом случае уравнение (1) принимает вид

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln(x_i \gamma_{x_i}/a_i^{\text{ct}}), \quad (2)$$

где γ_{x_i} – рациональный коэффициент активности компонента i в растворе, a_i^{ct} – его активность в состоянии чистого вещества, т.е. при мольной доле $x = 1$.

Принято считать, что любое индивидуальное вещество при $p = 1$ атм имеет активность, равную единице. Нормировка на чистое вещество эквивалентна условию $\gamma_{x_i} \rightarrow 1$ при $x \rightarrow 1$ и отвечает физической картине практически полного отсутствия взаимодействия частиц *разного* сорта. В соответствии с этим уравнение (2) можно переписать в форме

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(p = 1 \text{ атм}, T) + RT \ln x_i \gamma_{x_i}. \quad (3)$$

В рассмотренном выборе стандартного состояния все компоненты равноправны, поэтому такая система сравнения получила название симметричной.

Второй способ стандартизации отвечает состоянию предельно разбавленного раствора, в котором свойства растворителя практически идентичны его свойствам в чистом виде, поэтому для растворителя остается в силе тип уравнения (3). В целях сохранения аналогичной зависимости для растворенного вещества используют гипотетическое состояние чистого вещества – некий математический образ. В этом случае можно записать

$$a_{is}^{\text{ct}} = x_2^{\text{ct}} \gamma_{x_2}^{\text{ct}} = x_2^{\text{гип}} \gamma_{x_2}^{\text{гип}},$$

где величины a_{is}^{ct} , $x_2^{\text{гип}}$ и $\gamma_{x_2}^{\text{гип}}$ относятся к гипотетическому состоянию чистого вещества в раство-

ре, соответствующему свойствам в предельно разбавленном растворе; $x_2^{\text{гип}} = 1$, $\gamma_{x_2}^{\text{гип}} = 1$.

Уравнение концентрационной зависимости химического потенциала принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus (p = 1 \text{ атм}, T) + RT \ln x_i \gamma_{x_i}, \quad (4)$$

где символ \ominus указывает на гипотетическое состояние чистого вещества. Такая нормировка коэффициентов активности соответствует структуре раствора, в которой молекулы растворенного вещества окружены только молекулами *растворителя* и не взаимодействуют между собой, а сами коэффициенты активности получили название концентрационных. При нормировке на бесконечно разбавленный раствор оба коэффициента (и растворителя и растворенного вещества) равны единице, поэтому эти растворы следовало бы назвать квазиидеальными.

Рассмотренная выше система сравнения, в которой состояния растворенного вещества и растворителя различны, получила название несимметричной.

Попытки выбора в качестве стандартного состояния насыщенного раствора не увенчались успехом вследствие различия величин растворимости отдельных компонентов, затрудняющего сравнение свойств в многокомпонентной системе.

Описание свойств растворов предполагает использование уравнения Гиббса–Дюгема, интегрирование которого реально при условии постоянства числа молей растворителя. Вследствие этого в ряду концентраций: x , c , m моляльная концентрация имеет преимущества перед всеми остальными. При ее использовании необходима формулировка нового стандартного состояния, вытекающая из рассмотренных выше. Его можно представить как гипотетическое состояние, в котором концентрация растворенного вещества равна 1 моль/кг, а его молекулы имеют окружение такое же, как и в предельно разбавленном растворе. Концентрационная зависимость химического потенциала в этом случае имеет вид

$$\mu = \mu_m^\circ (p = 1 \text{ атм}, T) + RT \ln m + RT \ln \gamma_m. \quad (5)$$

Предложенный выше выбор стандартного состояния удобен для растворов электролитов, так как позволяет стандартное состояние рассматривать как гипотетическое состояние незаряженных частиц, а все отклонения от квазиидеального раствора связать с электростатическим взаимодействием.

Ввиду электронейтральности раствора и невозможности выделения ионов одного какого-либо сорта вводят понятие среднеионных характеристик. Для электролита, имеющего формульный состав $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$, среднеионный химический

потенциал μ_{\pm} равен среднеарифметическому выражению химических потенциалов ионов:

$$\mu_{\pm} = (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) / (\nu_+ + \nu_-), \quad (6)$$

зависимость которых от концентрации имеет вид

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+, \quad (7)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_-. \quad (8)$$

При подстановке (7) и (8) в (6) получим

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^\circ + RT \ln a_{\pm}, \quad (9)$$

где

$$\mu_{\pm}^\circ = (\nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ) / (\nu_+ + \nu_-), \quad (10)$$

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}. \quad (11)$$

В термодинамике химический потенциал является парциальной мольной величиной энергии Гиббса, он равен производной по числу частиц:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j}.$$

В зависимости от выбора единичной частицы различают среднеионный потенциал, отнесенный к одному иону, и химический потенциал электролита ($\mu_{\text{эл}}$), где единичную частицу представляет состав электролита $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$. Упомянутые потенциалы однозначно связаны между собой:

$$\mu_{\text{эл}} = (\nu_+ + \nu_-) \mu_{\pm}. \quad (12)$$

Использование равенств:

$$m_+ = \nu_+ m, \quad m_- = \nu_- m, \quad (13)$$

$$a_+ = m_+ \gamma_+, \quad a_- = m_- \gamma_-,$$

а также учет соотношений (9) и (10) приводят к концентрационной зависимости среднеионного химического потенциала в виде:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^\circ + RT \ln (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)} + RT \ln m + RT \ln \gamma_{\pm}, \quad (14)$$

где

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}.$$

Здесь и далее, если специально не оговорено, под символом γ будем понимать моляльный коэффициент активности.

Неидеальность раствора можно охарактеризовать через свойства не только электролита, но и растворителя. Бьеррум и Гуггенгейм [4] ввели понятие рационального осмотического коэффициента \varnothing_x :

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + \varnothing_x RT \ln x_1.$$

Сравнение правых частей этого равенства и выражения Льюиса позволяет записать

$$\varnothing_x = \ln a_1 / \ln x_1 \quad (15)$$

или

$$\varnothing_x - 1 = \ln \gamma_1 / \ln x_1.$$

В теории сильных электролитов распространение получил моляльный осмотический коэффициент, являющийся предельной величиной рационального при условии преобладания молярной доли растворителя над молярной долей растворенного вещества:

$$\varnothing = -n_1 \ln a_1 / \nu m, \quad (16)$$

где n_1 – число молей растворителя в 1 кг его массы, в котором растворено m молей электролита, $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Аргументацию целесообразности введения осмотического коэффициента можно обосновать следующими соображениями.

1. Осмотический коэффициент приводит к более простой связи осмотического давления реального раствора (Π_p) и раствора той же концентрации со свойствами предельно разбавленного раствора ($\Pi_{пр}$): $\Pi_p = \Pi_{пр} \varnothing_x$.

2. Экспериментально определить \varnothing_x проще, чем γ_1 , например,

$$\varnothing_x = \Delta T_3 / \Delta T_p,$$

здесь ΔT_3 – экспериментальное значение изменения температуры замерзания реального раствора, ΔT_p – рассчитанное изменение температуры замерзания квазиидеального раствора.

3. Между \varnothing и радиальной функцией распределения существует более простая связь, чем для $\gamma_{\pm 2}$.

4. Величина \varnothing непосредственно связана с избыточной внутренней энергией (U^{ex}) через вириал Клаузиуса.

5. Описание неидеальности системы с использованием \varnothing позволяет более легко учесть эффект “жесткости” ядер ионов.

При решении ряда задач возникает необходимость перехода от \varnothing к $\gamma_{\pm 2}$ и обратно. Уравнения связи между этими характеристиками могут быть получены на основании уравнения Гиббса–Дюгема:

$$n_1 d \ln a_1 + m d \ln a_{эл} = 0. \quad (17)$$

Использование соотношений (9), (12) и (14) позволяет представить (17) в форме

$$-n_1 d \ln a_1 = \nu m d \ln m + \nu m d \ln \gamma_{\pm}.$$

Интегрирование обеих частей этого равенства в пределах от 1 до a_1 для активности растворителя

и от 0 до m (для концентрации электролита) приводит к выражению:

$$-n_1 \ln a_1 = \nu m + \nu \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm},$$

или

$$\frac{-n_1 \ln a_1}{\nu m} = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm}.$$

Учитывая равенство (16), представим искомую связь в виде

$$\varnothing - 1 = \frac{1}{m} \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm} \quad \text{или} \quad (\varnothing - 1)m = \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm}. \quad (18)$$

Дифференцирование выражения (18) с последующим алгебраическим преобразованием приводит к равенству

$$d \ln \gamma_{\pm} = d\varnothing + (\varnothing - 1) dm/m,$$

интегрирование которого позволяет записать

$$\ln \gamma_{\pm} |_1^{\gamma_{\pm}} = \varnothing |_1^{\varnothing} + \int_0^m (\varnothing - 1) d \ln m$$

или

$$\ln \gamma_{\pm} = (\varnothing - 1) + \int_0^m (\varnothing - 1) d \ln m. \quad (19)$$

Экспериментальное определение коэффициента активности может быть осуществлено различными способами: при измерении одного из коллигативных свойств раствора, методом ЭДС и т.д. Все они сопряжены с определенными трудностями. Согласно определению Льюиса коэффициент активности равен единице при бесконечно большом разведении, и это значение является началом отсчета для всех других определений. Для установления начала отсчета необходима экстраполяция экспериментальных данных к нулевой концентрации или использование некоторого эмпирического соотношения, отражающего изменение коэффициента активности с концентрацией. Экстраполяция может внести большие ошибки, так как в области низких концентраций трудно получить достаточно точные результаты измерений. Использование эмпирических соотношений вносит определенный алгоритм в описание коэффициентов активности в области малых концентраций. На основании этого можно понять, что надежные экспериментальные значения коэффициентов активности могут быть получены только при большой точности эксперимента, кропотли-

вых вычислениях и сравнении величин, полученных различными способами.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАННИХ НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ РАБОТ В ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Динамику решения проблемы активности сильных электролитов можно представить как противостояние двух концепций, отличающихся различной концентрационной зависимостью логарифма коэффициента активности ($c^{1/2}$ и $c^{1/3}$). Оно продолжалось несколько десятилетий с переменным успехом для каждой из них. В связи с этим представляет интерес анализ вклада экспериментаторов и теоретиков в указанное противостояние.

Работа Нойеса и Фалька, 1910 г. [5]. На основании измеренных величин понижения температур замерзания растворов 1,1-электролитов, полученных в [5], Бьеррум показал [6], что они соответствуют зависимости:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\beta m^{1/3}, \quad (20)$$

где β – некоторая постоянная.

Теория Мильнера, 1912 г. [7], была первой количественной теорией, построенной на идее полной диссоциации сильных электролитов, Мильнер считал, что свойства растворов этих электролитов обусловлены взаимодействием ионов, и попытался найти способ его описания на основе вычисления конфигурационного интеграла. Мильнер строго сформулировал задачу и одновременно указал на трудность, практическую невозможность точного ее решения в данном варианте. Аппроксимационная форма решения, предложенная им, очень близка к теории Дебая–Хюккеля, опубликованной несколько лет спустя. Следовательно, “закон корня квадратного из концентрации” теоретически впервые был сформулирован Мильнером. Хотя с работой Мильнера были знакомы многие исследователи, она не получила такого широкого отклика, как теория Дебая, вследствие сложности математического аппарата и осторожности к восприятию концепции полной диссоциации электролитов.

Гош [8, 9] и Бьеррум [6, 10] – сторонники зависимости $\ln \gamma = f(c^{1/3})$. В 1918 г. почти одновременно были опубликованы работы Гоша и Бьеррума, в которых концентрационная зависимость коэффициента активности в отличие от Мильнера представлена корнем кубическим. Оба они считали теорию Аррениуса не применимой к растворам сильных электролитов, в которых присутствуют только ионы.

Предложенные Гошем формулы для расчета значений избыточной энергии были получены на основе законов электростатики. Для 1,1-электро-

лита эта величина, отнесенная к молю вещества, имеет вид

$$U^{ex} = -e_0^2 N_A (2 \times 10^{-3} N_A)^{1/3} c^{1/3} / \epsilon, \quad (21)$$

где e_0 – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, c – концентрация электролита, N_A – число Авогадро. Расчет осмотического коэффициента Гош осуществил на основе теоремы о вириале Клаузиуса:

$$\oslash - 1 = (1/3) U^{ex} / \nu N_A k T, \quad (22)$$

где ν – число частиц в формульном составе электролита, T – температура, k – константа Больцмана. Вначале работа была встречена с интересом, затем подвергнута суровой критике, а вскоре забыта, несмотря на беспредметность некоторых критических замечаний.

Бродский [11] обвинил Гоша в игнорировании ионной атмосферы и использовании квазикристаллической структуры в модельных представлениях. Он упрекал его также за отсутствие в расчетных формулах индивидуальных характеристик электролитов. Модель Дебая–Хюккеля, использующая представление об ионной атмосфере, и модель Гоша полярны по своей идее: одна из них за основу берет газоподобное состояние, другая – квазикристаллическое. Следовательно, первый упрек Бродского не совсем корректен. Второе его замечание также несправедливо: уравнения описания свойств разбавленных растворов сильных электролитов в большинстве теорий (и Дебая–Хюккеля в частности) не содержат индивидуальных характеристик веществ – это беспараметрические уравнения.

Критику Фалькенгагена [12] о практической несостоятельности уравнения Гоша тоже нельзя считать обоснованной. Проиллюстрируем это на примере результатов расчета, проведенного нами. Совместное решение уравнений (21), (22) при использовании величин $\epsilon = 78.25$, $T = 298.15$ К приводит к выражению для концентрационной зависимости осмотического коэффициента:

$$(\oslash - 1)_{1,1} = -0.1270 c^{1/3}, \quad (23)$$

что дает возможность при учете формулы (19) записать уравнение для расчета коэффициента активности:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.5080 c^{1/3}. \quad (24)$$

В таблице приведены результаты расчета γ_{\pm} по формуле (24) и формуле первого приближения теории Дебая–Хюккеля. Расчет проведен для единиц молярной концентрации. Там же представлены экспериментальные значения коэффициентов активности [13, с. 557], соответствующие единицам молярной концентрации. Для сравнимого диапазона концентраций этим различ-

Сравнение результатов расчета γ_{\pm} для 1,1-электролита в водном растворе ($\epsilon = 78.25$, $T = 298$ К) по предельным законам Гоша (I), Дебая–Хюккеля (II), Баха (III), Раффа (IV), Кузнецовой (V) с экспериментальными значениями $\gamma_{\pm\text{KCl}}$ из [13]

m	I	II	III	IV	V	Опыт	m	I	II	III	IV	V	Опыт
0.0016	0.942	0.954	0.925	0.931	0.936	0.957	0.0400	0.840	0.790	0.796	0.811	0.825	0.831
0.0064	0.910	0.910	0.884	0.892	0.901	0.919	0.0576	0.822	0.754	0.773	0.789	0.804	0.808
0.0144	0.884	0.868	0.851	0.861	0.872	0.886	0.0784	0.805	0.719	0.752	0.769	0.786	0.787
0.0256	0.861	0.828	0.822	0.835	0.847	0.857	0.1024	0.788	0.686	0.732	0.751	0.768	0.766

ем можно пренебречь. Из таблицы видно, что формула Гоша лучше описывает экспериментальные значения γ_{\pm} во всем диапазоне концентраций, кроме $m = 0.0016$. Вопрос о достоверности значений γ_{\pm} в таких разбавленных растворах требует специального обсуждения вследствие большой экспериментальной ошибки в подобных системах и внесения в обработку результатов измерения алгоритма предельного закона, используемого при экстраполяции на нулевую концентрацию.

Бьеррум предложил для описания зависимости коэффициента активности иона i от концентрации в водном растворе при 298.15 К следующую эмпирическую формулу:

$$-\lg \gamma_i = 26z_i^2 c^{1/3} / \epsilon,$$

которая хуже описывает эксперимент, чем уравнение Гоша.

Иногда возникают возражения относительно правомерности использования предельного закона Дебая для 0.1 М растворов, хотя уравнение Гоша довольно удовлетворительно описывает свойства в рассмотренном диапазоне концентраций. Следовательно, модель Гоша более реалистична, хотя менее изящна в математическом плане, чем теория Дебая–Хюккеля. Простота теории Гоша не могла конкурировать с красивым математическим аппаратом теории Дебая–Хюккеля, предложенной несколько лет спустя после публикаций Гоша. Модель Гоша была забыта. К ее идее вернулись лишь несколько десятилетий спустя.

Публикации 1921–1922 гг. В 1921 г. Льюис и Рендалл [14] ввели понятие ионной силы раствора:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2,$$

которое отличается от полученного позже теоретическим путем Дебаем и Хюккелем:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

В случае разбавленных растворов различие между этими формами определений несущественно.

В ранних работах Льюиса [15] нет предпочтения какой-либо форме концентрационной зави-

симости коэффициента активности, необходимой для экстраполяции экспериментальных данных к нулевой концентрации. Он использует эмпирическое соотношение

$$\lg \gamma_{\pm} = -\beta m^{\alpha},$$

в котором для 1,1-электролита величину α принимаем равной 0.413. После публикаций работ Дебая он изменяет ее на 0.5. Однако описание многозарядных электролитов в эти рамки не укладывалось. Для них он использовал значение $\alpha = 0.384$.

В 1922 г. Бренстед [16] впервые поставил вопрос о необходимости учета двух составных частей сил взаимодействия: дальнедействующих (кулоновских) и короткодействующих. Кулоновские силы преобладают в разбавленных растворах и могут быть представлены универсальной функцией для данного типа электролита. Вклад вторых растет пропорционально концентрации в первой степени и отражает взаимодействие некулоновского характера. Согласно этой идее, коэффициент активности может быть представлен следующей формой зависимости:

$$\ln \gamma_{\pm} = -f(c) + \beta c. \quad (25)$$

Такой подход на протяжении многих десятилетий служил своеобразным ориентиром для исследователей. Уточнялись форма функциональной зависимости $f(c)$ и выбор численного значения β . Сам Бренстед в качестве $f(c)$ выбрал форму зависимости, согласующуюся с работой Мильнера, но с другим коэффициентом при $c^{1/2}$, более близким, как оказалось позже, к значению из теории Дебая–Хюккеля.

Теория Дебая–Хюккеля [17, 18]. Среди электростатических теорий сильных электролитов наибольший и довольно продолжительный успех имела модель Дебая–Хюккеля. Они впервые теоретически в явном виде получили функцию Бренстеда и показали физический смысл введенного Льюисом понятия активности. В модели Дебая–Хюккеля электролит представлен на молекулярном уровне, а растворитель – макроскопически в виде непрерывной бесструктурной среды с постоянным значением диэлектрической проницаемости ϵ . Для их теории характерно предположение о

существенной роли энергии поступательного движения, что приводит к важным следствиям как физического, так и математического плана. Приняв гипотезу о малом вкладе потенциальной энергии взаимодействия ионов по сравнению с энергией поступательного движения, они по существу отказались от квазикристаллической модели и перешли к представлениям о так называемых ионных атмосферах. В данной работе нет смысла рассматривать вывод уравнения Дебая–Хюккеля. Проанализируем лишь конструктивные элементы теории и их некорректности, указанные некоторыми исследователями.

Теория построена на двух фундаментальных уравнениях – уравнении Пуассона и законе распределения Больцмана. Уравнение Пуассона связывает потенциал поля объемных зарядов с величиной их плотности в любой точке рассматриваемого пространства. Описание взаимодействия ионов в растворе посредством уравнения Пуассона предполагает замену системы локализованных зарядов их непрерывным распределением по всему объему раствора, при котором в любой его точке плотность электрических зарядов отлична от нуля.

Фаулер [19–20] одним из первых выразил сомнение относительно возможности использования уравнения Пуассона для системы локализованных ионов в растворе и считал, что ошибка, допускаемая при этом, тем больше, чем меньше диаметр иона. Распределение Больцмана в форме экспоненциальной зависимости плотности зарядов от потенциала противоречит основным законам электростатики, согласно которым, такая связь должна быть линейной. Следовательно, распределение Больцмана не совместимо с уравнением Пуассона, и их нельзя объединять в одно целое для описания реальных систем.

Дебай и Хюккель случайно избежали этих противоречий, разложив функцию распределения в ряд и ограничив его первыми двумя членами. После алгебраических преобразований они пришли к линейной связи плотности зарядов с потенциалом:

$$\rho = -\sum_i \frac{n_i z_i^2 e_0^2}{kT} \psi.$$

В математическом плане указанное разложение возможно, если $z_i e_0 \psi \ll kT$, что соответствует слабому взаимодействию ионов. Следовательно, некорректность этой теории в описании свойств концентрированных растворов заранее предопределена. Неслучайно, что границы применимости предельного закона Дебая–Хюккеля в форме уравнения (водный раствор, 298 К):

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.512 z_+ z_- I_c^{1/2}$$

послужили предметом многочисленных обсуждений. Вскоре после публикаций работ Дебая Фаулер [19–20], Крамерс [21], Кирквуд [22] показали, что теория применима лишь к очень разбавленным растворам. К аналогичным выводам в более позднее время пришли Френк и Томпсон [23]. Нернст предложил область концентраций, для которой справедлив закон, назвать “областью Дебая” [24], а Банкрофт, желавший подчеркнуть узость этой области, назвал растворы, относящиеся к ней, “слегка загрязненной водой” [25].

В основе теории Дебая–Хюккеля лежит предположение о непрерывной ионной атмосфере, каждый элемент которой содержит достаточно большое число ионов. Эти условия нарушаются, когда эффективные размеры облака становятся сравнимы со средним расстоянием между ионами в растворе.

Концентрационный предел использования теории для водного раствора 1,1-электролита при 298 К Крамерс оценил в 0.024 М. Согласно теории Боголюбова, эта граница на порядок ниже [26]. Она определяется неравенством:

$$(lk)^3 \ll 1,$$

где l – среднее расстояние между ионами, а k – параметр теории Дебая. Используя характеристики водного раствора при 298 К, это неравенство можно переписать в форме:

$$c \ll 0.002279 / (z_+ z_-)^3 (v_+ + v_-). \quad (26)$$

В ряд оценок следует добавить результаты работы Карли [27], указавшего, что теория Дебая–Хюккеля идентична описанию гиперцелного приближения лишь до концентрации 10^{-4} М.

Одним из спорных моментов теории является некорректное сочетание уравнений Больцмана и Пуассона. Вследствие этого вопрос о строгом обосновании предельного закона без рассмотрения уравнения Пуассона–Больцмана ставился не один раз [26, 28, 29]. Майер [29] вывел предельный закон на основе метода описания реальных газов – путем суммирования отдельных членов группового разложения кольцевой диаграммы. Однако, как заметил Кирквуд [28], если рассматривать графы более сложного топологического типа, то нельзя однозначно утверждать, что решение задачи приведет к предельному закону. Боголюбов [26] при использовании метода корреляционных функций также получил выражение для предельного закона. Обычно считают, что вывод Боголюбова подтверждает состоятельность теории Дебая–Хюккеля. Такое утверждение нельзя назвать однозначным, так как Боголюбов при выводе использовал параметр, в который уже входил радиус ионной атмосферы по Дебаю, а значит, в решение уже был введен алгоритм дебаевской теории.

Предельный закон описывается беспараметрическим уравнением, полученным для системы точечных зарядов. Авторы понимали, что необходим учет конечных размеров ионов, вклад которых аналогичен действию сил отталкивания. Выведенное ими уравнение, названное вторым приближением теории Дебая–Хюккеля, для водного раствора при 298 К имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.512 z_+ z_- I_c^{1/2} / (1 + 0.3292 a I_c^{1/2}).$$

Этот вывод не решил проблемы, так как параметр a , имеющий смысл расстояния наибольшего сближения ионов, превратился в подгоночный коэффициент, в ряде случаев имеющий отрицательное значение.

Дальнейшие попытки усовершенствовать теорию можно сгруппировать по трем направлениям: 1) совершенствование математического аппарата при выводе уравнения, 2) учет дополнительных факторов; 3) введение элементов эмпиризма с целью понижения числа свободно варьируемых параметров. К первому направлению относятся работы [30, 31], в которых решение задачи Дебая–Хюккеля осуществлено с учетом более высоких степеней в разложении экспоненты Больцмана. Математически более точное решение, как было указано выше, противоречит физическим основам электростатики, и не могло привести к положительным результатам.

В работах второго направления была сделана попытка учета зависимости диэлектрической проницаемости среды от концентрации раствора. Первый такой шаг сделал Хюккель [32], который постулировал линейное изменение диэлектрической проницаемости раствора от концентрации. Гронвелл и Ла-Мер [33] показали, что Хюккель допустил ошибку при выводе, поэтому формулу, предложенную им и известную как третье приближение теории Дебая–Хюккеля, следует рассматривать как эмпирическую.

К третьему направлению работ следует отнести публикации [34–37]. Гюнтельберг [34] для водных растворов при 298 К предложил использовать запись второго приближения теории Дебая–Хюккеля в форме:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.512 z_+ z_- I_c^{1/2} / (1 + I_c^{1/2}),$$

что эквивалентно равенству $a = 3.04 \text{ \AA}$ для всех электролитов независимо от их природы. Васильев [35] считает, что это значение следует заменить на величину 4.9 \AA . Гуггенгейм [36] показал, что согласие между расчетом и экспериментом можно повысить, используя формулу:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0.512 z_+ z_- I_c^{1/2}}{1 + I_c^{1/2}} + \frac{4v_+ v_-}{v_+ + v_-} \beta_c,$$

где β – постоянная величина, индивидуальная для каждого электролита. Девис [37] модифицировала уравнение Гуггенгейма, предложив заменить его следующей формой:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.512 z_+ z_- \{ [I^{1/2} / (1 + I^{1/2})] - 0.2I \}.$$

Из всех полуэмпирических беспараметрических уравнений, построенных на фундаменте теории Дебая–Хюккеля, эту формулу следует признать наиболее удачной, хорошо описывающей экспериментальные данные вплоть до концентраций 0.2 М для различных типов электролитов, кроме сложных, таких как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Красивая математическая форма теории Дебая, доступность ее понимания привели к чрезмерному увлечению ею, обернувшись застойным периодом в теории растворов электролитов. “Было не фешенебельным”, – по выражению Девиса [38] изучать электролиты, отклоняющиеся от идеального поведения по Дебаю. Показательно в этом плане выступление Ланге на Международном симпозиуме по растворам электролитов в 1959 г. в Триесте, который заявил: “Более чем тридцатилетние исследования теплот разведения водных растворов электролитов в зоне весьма больших разбавлений и сравнения экспериментальных величин с расчетными по усовершенствованному уравнению Дебая–Хюккеля показали отсутствие строгого соблюдения предельного закона” [38]. Присутствующий на этом симпозиуме Дебай отметил, что прогресс в теории сильных электролитов возможен лишь при учете сил некулоновского характера.

Теории ионной ассоциации. Параллельно рассмотренным выше работам проводились исследования, направленные на учет ассоциации сильных электролитов. Они представляли в какой-то мере возврат к идеям классической теории электролитической диссоциации, но в модернизированном виде, в свете современных представлений. Определенную роль в развитии этого направления сыграли абсурдные по физическому смыслу значения параметра a , вытекающие из вычислений на основе второго приближения теории Дебая–Хюккеля. Для многих электролитов они оказались близкими к нулю или отрицательными [12].

В 1922 г. Семенченко предположил, что в концентрированных растворах сильных электролитов при сближении ионов на расстояние, при котором их потенциальная энергия превышает кинетическую, возможно образование ионных пар или квазимолекул (вроде квазидиполей), не участвующих во взаимодействии со свободными ионами. Это способствует изменению коэффициентов активности [39].

Идеи Семенченко в более определенной математической форме были выражены Бьеррумом [12].

Используя закон распределения Больцмана, он вычислил вероятность нахождения иона в шаровом слое dr на достаточно малом расстоянии r от центрального иона, что позволило ему оценить размеры критической области, внутри которой возможна ассоциация. При небольшом эффекте степень ассоциации отождествляется с вероятностью попадания иона в эту область. Для больших эффектов Бьеррум использовал мало оправданный в этом случае постулат о термодинамическом равновесии между ионами и ассоциированным комплексом, характеризуемым определенным значением константы. При учете ассоциации расчет параметров наибольшего сближения ионов привел к более реальным значениям, чем следовало из теории Дебая–Хюккеля, например, 1.33 и 1.57 Å для KIO_3 и KNO_3 вместо 0.03 и 0.43 Å соответственно. Хотя идеи об ассоциации были поддержаны многими исследователями, сам Бьеррум довольно скептически относился к ним, рассматривая свою концепцию как удачный математический прием.

Крамерс [21] критически отнесся к основным предпосылкам Бьеррума, считая некорректным использование закона Кулона в обычной форме при тесном контакте ионов. По мере сближения ионов большое значение приобретают короткодействующие силы отталкивания и поляризационный эффект. Дальнейшее развитие теория ассоциации получила в работах Фуосса и Крауса. Они рассмотрели случаи образования ионных тройников и комплексов ионов из ионов с недиссоциированными молекулами-диполями. Работа Фуосса и Крауса [40] представляет дальнейшую детализацию идей Семенченко и Бьеррума.

Сольватационная теория растворов сильных электролитов внесла существенное изменение в модель системы – вместо бесструктурной непрерывной среды, каким рассматривался растворитель, принимается во внимание его молекулярный характер (учет взаимодействия с ионами).

Это направление начали развивать Бьеррум [10], Робинсон и Стокс [41] и Микулин [42, 43]. В наиболее простом виде идея сольватационной теории сводится к разграничению молекул растворителя на входящих в комплекс с ионом и выполняющих роль среды.

В соответствии с этими представлениями, Бьеррум [12] для 1,1-электролита в водном растворе предложил следующую форму зависимости коэффициента активности от концентрации:

$$\lg \gamma_{\pm} = \lg \gamma'_{\pm} - \frac{h}{2} \lg a_w - \lg \left(1 - \frac{h-2}{55.51} m \right),$$

где γ и γ' – соответственно коэффициенты активности гидратированного и негидратированного электролита, a_w – активность воды, 55.51 – число

молей воды в 1 кг массы, m – моляльная концентрация, h – число гидратации.

Робинсон и Стокс [41] рассмотрели более общий случай при одновременной замене первого слагаемого этого уравнения на выражение второго приближения теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0.511 z_+ z_- I_m^{1/2}}{1 + 0.3292 a I_m^{1/2}} - \frac{h}{v} \lg a_w - \lg \left(1 - \frac{h-v}{55.51} m \right),$$

где v – число ионов в молекулярной формуле электролита. Обычно считают, что приведенная выше формула содержит два свободно варьируемых параметра: h и a . На самом деле при отсутствии информации о a_w ее трудно использовать. Несмотря на хорошее согласие для 1,1-электролита расчета с экспериментом вплоть до концентрации $4m$, теоретические предпосылки Робинсона и Стокса вызвали ряд критических замечаний со стороны многих исследователей.

Микулин [43] считал некорректным распространение уравнения второго приближения теории Дебая–Хюккеля на концентрированные растворы. Глюкауф [44] возражал против гипотезы постоянства энергии Гиббса вне зависимости от состава комплекса, которую авторы использовали при выводе написанного выше уравнения. Ряд исследователей выступили против независимости чисел гидратации от концентрации. Микулин рассмотрел несколько вариантов формулировок задачи – от более простой к более строгой. Однако последняя оказалась неразрешимой даже с привлечением компьютерной техники. Ее упрощенный вариант решения содержит до шести свободно варьируемых параметров и вряд ли имеет практический интерес.

Рассматриваемое направление на современном этапе представлено различными вариантами кластерных теорий в сочетании с другими методами описания. Например, в работе Корти [45] модифицированные идеи образования кластеров, рассмотренные в [46], сочетаются с методом описания на основе метода сферической аппроксимации.

Формализм Питцера. Среди модельных и полуэмпирических методов описания свойств растворов сильных электролитов одним из наиболее популярных долгое время был формализм Питцера [47–54]. Эту популярность, с одной стороны, можно объяснить относительной простотой расчета: все уравнения имеют явный вид и не требуют итерационных методов вычислений, с другой – наличием таблиц параметров, необходимых для расчетов. При анализе проблемы термодинамики растворов сильных электролитов Питцер убедился в невозможности строгого квантово-механического описания этих систем вследствие сложности взаимодействия частиц, их составляющих. Альтернативное решение задачи он видел в поис-

ке полуэмпирического приближения, способного описать свойства индивидуальных растворов и их смесей.

Как и большинство исследователей в этой области, Питцер дифференцирует силы взаимодействия ионов на дальнедействующие и короткодействующие. Вклад первых в энергию Гиббса, по его мнению, близок к слагаемому в теории Дебая–Хюккеля, вклад вторых – представлен серией вириальных коэффициентов по концентрации. Предложенное Питцером уравнение для описания коэффициента активности имеет вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_+ z_-| f(I) + \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} B(I) m + \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} C m^2,$$

где

$$f(I) = -A \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right],$$

$$B(I) = 2\beta_0 +$$

$$+ \frac{2\beta_1}{\alpha_1^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2}{2} I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right].$$

Здесь $A = 0.392$ для водного раствора при 298 К, I – ионная сила раствора, b и α_1 – постоянные коэффициенты, равные $b = 1.2$, $\alpha_1 = 2$; β_0 , β_1 , c – свободно варьируемые параметры, индивидуальные для каждого электролита. Приведенное уравнение пригодно для расчетов коэффициентов 1,1-, 1,2-, 1,3- и 1,4-электролитов; 2,2- и 3,2-электролиты обладают особыми свойствами даже при низкой концентрации. Для их описания следует ввести еще два дополнительных параметра: $\alpha_2 = 12$ (для 2,2-электролита) и 50 (для 3,2-электролита); величины β_2 индивидуальны для каждого электролита. Несмотря на наличие такого числа параметров, верхний предел описываемых концентраций невысок.

При описании коэффициентов активности в бинарной смеси необходимы еще два параметра, характеризующие смесь. Оценивая метод в целом, необходимо указать, что наряду с достоинствами он содержит ряд крупных недостатков.

1. Описание коэффициентов требует большого числа свободно варьируемых параметров, которое особенно возрастает при описании температурной зависимости.

2. Метод характеризуется относительно невысоким концентрационным пределом.

3. Метод не может быть использован для описания многокомпонентной системы.

Статистические методы описания представлены в работах Боголюбова [26], Майера [29], Мартынова [55], Левича и Кириянова [56], Маркина и Чизмадзева [57], Казалика и Пати [58, 59],

Львова [60] и многих других. Развитие вычислительной техники позволило применить метод Монте-Карло для описания свойств растворов электролитов. Результаты, полученные этими методами, будут рассмотрены в следующих разделах.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Возможны два различных подхода к решению проблемы. Первый из них предполагает расчет конфигурационного интеграла или использование радиальной функции распределения, второй – связан с выбором определенной модели, например, квазикристаллической или ионных атмосфер. Точный расчет конфигурационного интеграла невозможен, поэтому обычно используют гипотезу об аддитивности потенциальной энергии по отношению к взаимодействию всех пар частиц между собой. Силы взаимодействия постулируются центральными, т.е. зависящими только от расстояния между частицами. Утверждение об аддитивности даже в случае межмолекулярных сил не является абсолютно строгим, а в отношении к ионным системам, вероятно, справедливо только для точечных зарядов [29].

Прежде всего важен выбор природы частиц, составляющих систему. По классификации авторов работы [59], решение задачи для ионсодержащих систем может быть осуществлено на трех разных уровнях: 1) система – совокупность электронов и нуклонов (уровень Шредингера), 2) система состоит из ионов и молекул растворителя (уровень Борна–Оппенгеймера), 3) система представлена набором ионов, по отношению к которым растворитель является непрерывной макроскопической средой с диэлектрической проницаемостью, равной ее статическому значению. (Такой вариант описания принято называть решением на уровне МакМиллана–Майера.)

До последнего времени преобладал третий подход, хотя учет сольватационных явлений частично отражает молекулярный характер растворителя. Решение задачи на этом уровне должно содержать, по крайней мере, один подгоночный параметр, в неявном виде отражающий всю совокупность сложных взаимодействий ион–растворитель, а потому, возможно, утративший свой изначальный физический смысл.

Прямое решение на уровне Борна–Оппенгеймера осуществлено в [58, 59]. Успехи в этом направлении пока невелики: для разбавленных растворов различие в описании $\gamma_{\pm \text{KCl}}$ по второму и третьему способам решения задачи не наблюдается. Для концентрированных растворов решение по Борну–Оппенгеймеру даже качественно

не отражает эксперимент: коэффициент активности не проходит через экстремум.

При учете размера частиц различают ограниченную простую модель, RPM (в которой принимают равенство диаметров частиц разного сорта: катионов и анионов) и простую модель (в которой это равенство отсутствует). Допущение о равенстве диаметров значительно упрощает математический аппарат решения задачи и в то же время не является, по мнению Майера [29], грубым приближением. Для разбавленных растворов этот фактор вообще несуществен. В концентрированных растворах условие равенства диаметров для реальных ионов заведомо не выполняется, однако, ошибка, допускаемая при этом в оценке энергии взаимодействия одинаково заряженных ионов, слишком мала по сравнению с величиной вклада взаимодействия ионов различного заряда. Таким образом, указанный одномерный параметр наибольшего сближения ионов следует интерпретировать как сумму радиусов твердых сердцевин положительно и отрицательно заряженных ионов.

Вычисление интеграла большой кратности, каким является конфигурационный интеграл, сопряжено с большими трудностями даже при описании нейтральных частиц. В случае растворов электролитов эта трудность возрастает вследствие дальнедействующего характера сил, при котором интегралы медленно сходятся, и к ним не применимы различные упрощения, используемые при описании неэлектролитов. Необходим поиск как новых форм, так и новых путей решения.

При решении этих задач неизбежны приближения как физического, так и математического плана. Вследствие этого метод Монте-Карло, который будет рассмотрен ниже, приобрел в теории электролитов особую значимость, как тест на проверку выбранных моделей и выбранных решений. Когда теория плохо согласуется с экспериментом, не всегда ясны истоки такого расхождения: плохая модель или плохое решение. Анализ на основе метода Монте-Карло в ряде случаев позволяет сделать правильный вывод.

ОПИСАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Несмотря на простоту идеи использования метода статистической термодинамики для описания свойств растворов сильных электролитов, ее реализация далека от действительности вследствие сложности, практической невозможности расчета конфигурационного интеграла. В качестве альтернативы был предложен "обходной" путь решения проблемы посредством использования корреляционных функций распределения, учитывающих

расположение частиц в пространстве, т.е. их корреляцию. Этот метод вначале был рассмотрен для описания свойств реальных газов и жидкостей, состоящих из нейтральных частиц. Он был разработан Кирквудом [61–64], Боголюбовым [26], Борном и Гринном [65, 66]. Затем сформулированные ими положения были перенесены на описание свойств растворов электролитов.

Распределение частиц в фазовом пространстве характеризует плотность вероятности. Многочастичные корреляционные функции F тоже имеют смысл вероятности, но только в пространстве координат s частиц. Они могут быть получены из плотности вероятности канонического распределения в результате исключения множителей, связанных с импульсами. Для удобства их нормируют еще на объем системы. Простое введение таких функций несколько не облегчило решение задачи вследствие большой их совокупности и зависимости от конфигурационного интеграла.

Гипотеза о возможности представления потенциальной энергии системы суммой энергий парных взаимодействий заставила сосредоточить внимание на бинарной функции распределения $F_2(q_1, q_2)$, зависящей от координат двух частиц. Для однородных систем, сферически симметричных, при отсутствии внешних полей, бинарная функция становится эквивалентной радиальной функции распределения $g(r)$, представленной одним координационным аргументом – расстоянием между парой рассматриваемых ионов. Эта функция определяет вероятность нахождения двух выделенных частиц любого типа на определенном расстоянии друг от друга и может быть охарактеризована отношением локальной плотности систем на расстоянии r от центральной частицы, и среднего значения объемной плотности.

Для описания вводятся столько парных функций распределения, сколько различных пар имеется в системе. Для растворов электролитов необходимы данные о $g_{+-}(r)$, $g_{++}(r)$, $g_{--}(r)$. Если электролит симметричен и имеет ионы, близкие по размерам, то достаточно двух функций, так как в этом случае $g_{++}(r) = g_{--}(r)$.

Связь большинства термодинамических характеристик с радиальной функцией распределения довольно проста. Проиллюстрируем ее на примере описания избыточной внутренней энергии U^{ex} :

$$U^{ex} = \frac{2\pi N_A^2}{V} \int_0^{\infty} \phi(r) g(r) r^2 dr,$$

где $\phi(r)$ – потенциал парного взаимодействия, $g(r)$ – радиальная функция распределения, V – объем системы, N_A – число Авогадро. К сожалению, до

сих пор не найдена общая аналитическая форма для $g(r)$.

Для описания растворов электролитов реализованы два пути частных решений, основанных либо на разложении корреляционных функций по степеням малого параметра, либо на использовании уравнения Орнштейна–Цернике. Первый из них был предложен Боголюбовым, который в качестве малого параметра выбрал отношение среднего объема, приходящегося на одну частицу, к кубу радиуса ионной атмосферы по Дебаю. Отбрасывая члены ряда со степенями выше первой, после ряда преобразований он получил выражение для $g(r)$, что позволило ему найти аналитическую форму зависимости $\ln \gamma_{\pm}$ от c , которая оказалась эквивалентной предельному закону Дебая–Хюккеля.

Маркин и Чизмаджев [57] продолжили разложение до квадрата малого параметра и получили выражение для $g(r)$, которое носит название “экспонента в экспоненте”, что затруднило реализацию решения для $\gamma_{\pm}(c)$ в аналитической форме.

Совокупность взаимодействий частиц системы можно разграничить на прямые и косвенные. Их учет представлен в уравнении Орнштейна–Цернике, предложенном в [67] и составляющем основу для большинства современных работ рассматриваемого плана. Оно связывает полную корреляционную функцию $h(r)$, введенную для удобства из чисто математических соображений: $h(r) = g(r) - 1$, так как $h(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, и прямую корреляционную функцию $C(r)$ посредством равенства:

$$h(r_{1,2}) = C(r_{1,2}) + \frac{N}{V} \int C(r_{1,3})h(r_{2,3})dV_3,$$

где N – число частиц в объеме V .

Уравнение Орнштейна–Цернике не имеет строго обоснования, а физический смысл его можно раскрыть при повторной замене $h(r)$ в правой части приведенного выше выражения:

$$h(r_{1,2}) = C(r_{1,2}) + \frac{N}{V} \int C(r_{1,3})C(r_{2,3})dV_3 + \left(\frac{N}{V}\right)^2 \iint C(r_{1,3})C(r_{3,4})C(r_{4,2})dV_3dV_4.$$

Откуда следует, что полная корреляционная функция частиц 1, 2 может быть разбита на прямую функцию, тесно связанную с потенциалом парного взаимодействия, и непрямую, учитывающую все цепочки корреляций. Орнштейн и Цернике полагали, что функция $C(r)$ быстро убывает с расстоянием и в отличие от радиальной функции распределения не имеет наглядной физической интерпретации.

Современные теории основаны на сочетании уравнения Орнштейна–Цернике с дополнитель-

ной формулировкой связи $h(r)$ и $C(r)$, которая носит название условия замыкания цепочки. В зависимости от формы этой связи различают варианты описаний: метод гиперцепного приближения (ГЦП), метод Перкуса–Йевики (ПЙ), метод сферической модели и ряд других.

Метод гиперцепного приближения, метод Перкуса–Йевики. В ГЦП условием замыкания цепочки является равенство:

$$h(r_{1,2}) - C(r_{1,2}) - \ln[1 + h(r_{1,2})] = \varphi(r_{1,2})/kT,$$

которое в предположении, что разность $h(r_{1,2}) - C(r_{1,2})$ мала, а потому возможна замена:

$$\ln[1 + h(r_{1,2}) - C(r_{1,2})] = h(r_{1,2}) - C(r_{1,2}),$$

в методе ПЙ приобретает вид

$$C(r_{1,2}) = [1 + h(r_{1,2})][1 - \exp(\varphi(r_{1,2})/kT)].$$

Решение и анализ этих методов в применении к растворам электролитов рассмотрен в работах [27, 68–70]. Оба метода не имеют уравнений в аналитической форме, а требуют использования компьютерной техники. Опытной проверке решения не подвергались. Их эффективность оценивалась посредством метода Монте-Карло, отдавшего предпочтение ГЦП. Решение ПЙ в аналитической форме получено только для описания твердосферного вклада – учета собственных размеров частиц. При малом его значении выражение в методе ПЙ становится идентичным описанию кообъема по Ван-дер-Ваальсу.

Метод сферической модели. Условие дополнительной связи представлено равенствами:

$$h(r) = -1 \text{ при } r < a,$$

$$C(r) = -\varphi(r)/kT \text{ при } r \geq a.$$

В литературе известны два варианта этого приближения: собственно метод сферической модели (MSM) [71–73] и метод сферической аппроксимации (MSA) [74–76]. Исходные положения этих работ одинаковы, результаты решений отличаются вследствие различия используемых упрощений.

В методе MSM решение имеет простую аналитическую форму при одном свободно варьируемом параметре a (расстоянии наибольшего сближения ионов). При $a = 0$ формулы эквивалентны приближению Дебая–Хюккеля, а при $\varphi(r) = 0$ превращаются в выражение ПЙ для незаряженных частиц. Считают, что MSM – это теория Дебая–Хюккеля с корректным учетом жесткой сердцевины ионов. Его корректность установлена согласно тестам авторов [71]. Механическая комбинация этих слагаемых, по их мнению, требованиям теста не отвечает.

В методе MSA уравнения имеют более сложный вид и требуют использования вычислительной техники. Как и в методе MSM для описания необходимо один свободно варьируемый параметр –

расстояние наибольшего сближения ионов, причем варьируется только размер катиона, а радиус аниона приравнивается его кристаллохимическому значению. В [75] была рассмотрена зависимость a от концентрации, учет которой повысил согласие расчета с экспериментом, но и увеличил число варьируемых параметров. В той же работе обнаружена интересная деталь: чем выше поляризуемость ионов, тем ближе они могут подойти друг к другу, тем меньше значение эффективного диаметра их сближения a . Согласие между величинами \varnothing , рассчитанными по методу MSA и экспериментом хорошее в диапазоне концентраций $0.2 \leq m \leq 2$.

Анализ публикаций, посвященных описанию свойств растворов сильных электролитов на основе корреляционных функций распределения, приводит к следующим выводам.

1. Строгое решение задачи не дает явной аналитической формы зависимости γ_{\pm} от m .

2. Все современные теории сильных электролитов, построенные на основе этого метода, не в состоянии описать свойства растворов с высокой концентрацией.

3. Низкий концентрационный предел применимости этих решений связан с различными упрощениями, которые в большинстве случаев физически не оправданы, а продиктованы чисто математическими трудностями.

4. Большинство современных теорий, которые квалифицируются как лучшие, (ГЦП, ПИ) экспериментальной проверке не подвергались, а их достоинства были оценены методом Монте-Карло.

На основании этих выводов можно утверждать, что предложенный вариант описания ненамного продвинул решение проблемы растворов сильных электролитов.

Новый математический аппарат решения задач для систем с кулоновским типом взаимодействия, предложенный Деминим, Абросимовым, Колкнером [77], при использовании компьютерной техники приводит к результатам, близким к расчету по методу Монте-Карло. К сожалению, практически он ничего не меняет, так как верхний концентрационный предел ограничен значением $2 M$.

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

При статистическом описании термодинамических свойств реальных систем необходимы расчеты конфигурационного интеграла и канонических средних величин, осуществление которых, как уже упоминалось не раз, сопряжено с большими трудностями. В принципе непрерывное конфигурационное пространство можно заменить дискретным, представив его совокупностью большого числа равных между собой ячеек, нахождение

точки в каждой из которых соответствует определенной конфигурации. При большом числе ячеек такая замена не отразится на оценке средних величин. Однако при отсутствии алгоритма выбора конфигураций по важности такой способ вычисления ничего не меняет, так как число слагаемых по-прежнему остается бесконечно большим.

В [78] было предложено совокупность всех возможных состояний системы рассматривать как набор случайных событий, образующих однородную цепь Маркова. Для однородных марковских процессов характерно отсутствие "памяти", т.е. в последовательности испытаний вероятность события в них зависит от результатов предыдущих испытаний и не зависит от остальных. Для того, чтобы предельное среднее некоторой функции вдоль неограниченной цепи Маркова совпадало со средним каноническим значением этой функции, должны быть сформулированы определенные требования к генерации перехода от одной конфигурации к другой. Согласно Метрополису с сотр. [79], необходимо, чтобы отношение вероятностей перехода одной конфигурации в другую и обратно зависело бы только от изменения потенциальной энергии, что позволяет для оценки вероятности переходов использовать следующие соотношения:

$$W(q_i \rightarrow q_j) = \begin{cases} \exp(-\delta U/kT), & \delta U > 0, \\ 1, & \delta U \leq 0. \end{cases}$$

Для организации построения марковских цепей осуществляют следующую последовательность операций: после произвольного расположения частиц в системе, соответствующего энергии $U(q_i)$, выбирают одну из частиц и меняют ее координаты на основе трех независимых случайных величин, генерируемых на ЭВМ. Изменение координат означает переход в новое энергетическое состояние $U(q_j)$. Если $U(q_j) < U(q_i)$, то переход в новое состояние считается действительным. Если $U(q_j) > U(q_i)$, то генерируется еще одна случайная величина ξ , лежащая в пределах от 0 до 1, и проводится оценка на основе неравенства:

$$\xi < \exp\{-[U(q_j) - U(q_i)]/kT\}.$$

Если оно выполнимо, то система переходит в новое состояние, в противном случае переход аннулируется, частица сохраняет свои прежние координаты, а состояние $U(q_i)$ учитывается второй раз. В современном методе Монте-Карло осуществим вариант, при котором допускается одновременное перемещение только одной частицы.

Для расчета энергии отдельных конфигураций $U(q_i)$ необходимо задать вид потенциалапарного взаимодействия, который должен быть введен в ЭВМ. Кроме того, должны быть сформулированы условия такого подсчета, например, гипотеза

парно-аддитивного взаимодействия. Наибольшую трудность составляет оценка значений $U(q_i)$, которую следует повторять при каждом шаге в цепи. Конечная скорость работы ЭВМ приводит к ограничению учета числа соседних молекул, взаимодействующих с центральной. Статистическому моделированию в настоящее время доступны системы с числом частиц 10^3 – 10^5 . Однако описание свойств растворов электролитов, как правило, ограничено наличием 1024 частиц. Более ранние публикации соответствуют рассмотрению систем, содержащих 32, 64, 128 частиц.

Ограничение системы малым числом частиц может привести к заметным искажениям результатов вследствие не только невыполнимости условий статистики, но и действия поверхностных эффектов. На возможность их устранения посредством наложения граничных условий было указано в [79]. Их смысл состоит в следующем: систему имитируют совокупность гиперячеек. Одна из них выбирается центральной, а все остальные повторяют конфигурации главной.

При описании кулоновских систем возникают специфические трудности, обусловленные дальнедействующим характером сил, при котором возможно взаимодействие соседних ячеек. При подсчете состояний кулоновских систем используют специальные приемы. При нестрогом расчете осуществляют экстраполяцию на бесконечно большое число частиц.

Метод Монте-Карло в применении к растворам электролитов был использован в ряде работ, в частности [78, 80–82]. Согласно [78], результаты расчетов осмотического давления методом Монте-Карло значительно отличаются от описания по предельному закону Дебая–Хюккеля даже при относительно низких концентрациях. Авторы [80] провели оценку ограниченной простой модели электролита. Они исследовали системы равновзарядных ионов с различным отношением их диаметров (4/3, 5/3) и пришли к выводу, что в пределах точности их расчетов термодинамические свойства таких асимметричных электролитов эквивалентны свойствам системы однородных ионов с диаметром $(d_1 + d_2)/2$.

В [81] метод Монте-Карло был применен для описания свойств раствора 1,1-электролита в диапазоне концентраций 0.01–2 М с использованием следующих параметров: $\epsilon = 78.5$, $T = 298$ К, $d = 4.25$ Å, при числе частиц 16, 32, 64 и 216. Во всех случаях наблюдалась зависимость U^{ex} от числа частиц. Результирующие величины были определены на основе экстраполяции до значений $1/N \rightarrow 0$.

Сравнение результатов расчета по методу Монте-Карло с вычислениями по ГЦП и ПИ показало, что они согласуются между собой, причем ГЦП-описание является лучшим.

Известно, что расстояние 4.25 Å используют как некоторый эталон, отвечающий свойствам LiBr. Сравнение рассчитанных величин осмотического коэффициента для $c = 1$ М по методам Монте-Карло, ГЦП, ПИ с экспериментальными значениями показало отсутствие согласованности между ними. Вероятно, это можно объяснить выбором несовершенной формы потенциала парного взаимодействия.

Между тем результаты расчетов по методу Монте-Карло могут быть источником другой важной информации, на которую раньше не обращали внимание. Автор настоящей работы проанализировал результаты вычислений радиальной функции распределения для $c = 0.425$ М из [81] и обнаружил, что при среднем расстоянии между ионами в растворе радиальная функция распределения близка к единице, а при расстоянии, соответствующем радиусу ионной атмосферы по Дебаю, заметно отличается от этой величины. Аналогичная закономерность была обнаружена при анализе результатов расчета из [82] для доли скомпенсированного заряда как функции расстояния от центрального иона.

Роль метода Монте-Карло в развитии любой теории чрезвычайно скромна, так как он не формулирует новых идей. Однако он может быть хорошим помощником при отборе уже имеющихся моделей.

КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРА СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В конце пятидесятых годов прошлого века происходит возрождение интереса к функциональной зависимости коэффициента активности от концентрации в степени 1/3, особенно после публикации [23]. Авторы этой работы поставили под сомнение приемлемость результатов описания по теории Дебая–Хюккеля даже для наиболее разбавленных растворов. Свое заключение они построили на опытном материале, который показал, что с увеличением точности эксперимента даже в очень разбавленных растворах для коэффициентов активности характерна зависимость от корня кубического из концентрации.

Мерфи [83] указал на три причины возврата к квазикристаллической модели: 1) зависимость подтверждена опытными результатами многих исследователей [23, 84–86]; 2) наличие решеточной структуры в случае концентрированных растворов было обнаружено при рентгеноструктурном анализе и нейтронографии [87] (затем было показано, что идея об упорядоченности структуры справедлива и для малых концентраций), 3) силы отталкивания должны действовать как некоторый стабилизирующий фактор, ведущий к упорядочению.

Работы Глюкауфа [88, 89]. Глюкауф провел практическую значимость зависимости от $c^{1/3}$ и пришел к заключению, что она хорошо описывает эксперимент. Тем не менее он не может отказаться от зависимости γ ($c^{1/2}$), и пытается связать обе закономерности в одно целое. Он обращается к работе Кирквуда [22] и на ее основе предлагает две формы уравнений, справедливых для разного аргумента y : $y < 2$ и $y > 2$, где $y = ka$, k – дебаевский параметр, a – расстояние наибольшего сближения ионов.

Предложенное Глюкауфом уравнение при наличии двух свободноварируемых параметров позволило ему описать осмотические коэффициенты для растворов LiCl и NaCl соответственно в интервале концентраций 0.1–12*m* и 0.1–6*m*. Вопрос о многозарядных ионах количественно не рассматривался, но принципиальная возможность такого описания не отрицалась. Хотя предлагаемые Глюкауфом уравнения имеют простую аналитическую форму, их вывод крайне математизирован, в результате чего исчезла физическая картина модели.

Теория Баха [85, 86]. Из теорий, построенных на квазикристаллической модели, работа Баха занимает особое место благодаря оригинальной постановке задачи: короткодействующие силы он связывает с градиентом диэлектрической проницаемости вблизи иона. При анализе проблемы Бах обращается к публикациям [90] и [91]. Согласно первой из них, диэлектрическое насыщение происходит на расстоянии 2 Å от точечного заряда с падением диэлектрической проницаемости воды до 4–5. С увеличением расстояния от центра заряда эта величина растет и при 4 Å достигает своего макроскопического значения. Автор второй работы считает, что вблизи иона значение $\epsilon = 3$, а макроскопическое значение ϵ достигается уже при расстоянии от центра заряда, равном 3 Å.

Ряд исследователей полагают, что последнее утверждение является веским аргументом корректности использования макроскопического значения ϵ для описания свойств растворов сильных электролитов, так как расстояние между ионами в обычной ситуации не превышает указанный предел. Для описания системы зарядов в диэлектрике Бах использует известное в физике выражение для плотности сил электрического поля, такое же как и в [92].

Решение задачи в указанных рамках позволило Баху представить потенциал парного взаимодействия ионов в форме, отличной от общепринятой:

$$\phi = \frac{z_i z_j e_0^2}{\epsilon R} + \frac{z_+^2 e_0^2}{8\pi\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial R} V_s \frac{1}{R^3}.$$

Первое слагаемое соответствует классическому кулоновскому вкладу, его знак зависит от знака заряда соседнего иона. Второй член всегда положителен – он описывает силы отталкивания. При переходе от описания взаимодействия ионной пары к оценке потенциальной энергии системы ионов Бах использует квазикристаллическую модель и приближенное равенство избыточных значений внутренней энергии и энергии Гиббса. Свое решение он предлагает в форме аппроксимационной зависимости:

$$\frac{G^{ex}}{N_A} = -\frac{A'' z_+ z_- e_0^2}{\epsilon R} + \frac{B'' z_+^2 e_0^2}{8\pi\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial R} V_s \frac{1}{R^3},$$

где A'' и B'' – константы аппроксимации, причем A'' – константа Маделунга или величина, близкая к ней. В соответствии с этим, уравнение для расчета γ_{\pm} имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -Ac^{1/3} + Bc.$$

Для 1,1-электролита Бах принимает структуру объемно-центрированной решетки, для 2,1-электролита – структуру флюорита, что позволяет ему определить численные значения коэффициента A'' и представить написанное выше уравнение в форме, имеющей один свободно варьируемый параметр B :

$$\lg \gamma_{\pm}(1, 1) = -0.28894c^{1/3} + Bc,$$

$$\lg \gamma_{\pm}(2, 1) = -0.64100c^{1/3} + Bc.$$

Формула для 1,1-электролита применима в диапазоне концентраций 0.1–4*m*.

Из-за отсутствия величин постоянной Маделунга, устанавливаемой для растворов опытным путем, теория не пригодна для описания коэффициентов активности электролитов более высокого ранга зарядности.

Теория Раффа [93]. Исходные положения Раффа аналогичны формулировкам Баха. Свою задачу он видит в расшифровке члена $\partial \epsilon / \partial R$, обеспечивающей вывод уравнения без свободно варьируемых параметров. К сожалению, предложенные им уравнения в широком диапазоне концентраций плохо описывают экспериментальные данные для большинства электролитов. Предельные выражения для расчета γ_{\pm} аналогичны выражениям Баха. Они имеют вид:

$$\lg \gamma_{\pm}(1, 1) = -0.2663c^{1/3},$$

$$\lg \gamma_{\pm}(2, 1) = -0.6390c^{1/3}.$$

Модель Кузнецовой [94, 95]. В 1982 г. Кузнецовой была предложена квазикристаллическая модель, охватывающая широкий концентрационный диапазон. Более подробно эта модель будет

рассмотрена в следующей публикации. Предельная форма уравнения описания γ_{\pm} имеет вид

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.5642m^{1/3}.$$

В таблице представлены результаты расчета γ_{\pm} по Гошу, Баху, Раффу и Кузнецовой, где они сравниваются с экспериментальными величинами, взятыми из [13].

Из таблицы следует, что предельное выражение Раффа описывает эксперимент лучше, чем уравнение Баха, но обе эти формы описания уступают по эффективности расчетам по Гошу и Кузнецовой. У Гоша согласие расчета с экспериментом лучше для диапазона 0.0016–0.0256*m*, у Кузнецовой – в интервале 0.0400–0.1024*m*.

Оценивая квазикристаллическую модель в целом, можно утверждать, что в настоящее время она наиболее эффективна для описания коэффициентов активности сильных электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Laai J.J. // Z. Phys. Chem. 1894. В. 15. S. 457; 1895. В. 17. S. 245; 1896. В. 19. S. 318.
2. Sutherland W. // Phil. Mag. 1903. V. 3. P. 161.
3. Lewis G.N. // Proc. Amer. Acad. Sci. 1907. V. 43. P. 259.
4. Гуггенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.; М.: Госхимиздат, 1941.
5. Noyes A.A., Falk K.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1910. V. 32. P. 1011.
6. Bjerrum N. // Z. Electrochem. 1918. В. 24. S. 321.
7. Milner S. // Phil. Mag. 1912. V. 23. P. 551; 1913. V. 25. P. 742; 1918. V. 35. P. 214, 352.
8. Ghosch J.C. // J. Chem. Soc. 1918. V. 113. P. 449, 707; 1920. V. 117. P. 823, 1390.
9. Ghosch J.C. // Trans. Farad. Soc. 1919. V. 15. P. 154.
10. Bjerrum N. // Z. anorg. allgem. chem. 1920. В. 109. S. 275.
11. Бродский А.И. Современная теория электролитов. Л.: Госхимиздат, 1934.
12. Фалькенгаген Г. Электролиты. Л.: Онти-хим. теор., 1935. С. 124.
13. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 597.
14. Lewis G.N., Randall M. // J. Amer. Chem. Soc. 1921. V. 43. P. 1112.
15. Lewis G.N., Linhart G. // Ibid. 1919. V. 41. P. 1951.
16. Brönsted J.N. // Ibid. 1922. V. 44. P. 939, 877.
17. Debye P., Hückel E. // Phys. Z. 1923. В. 24. S. 185.
18. Debye P. // Ibid. 1924. В. 25. S. 97.
19. Fowler R. // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1925. V. 22. P. 861.
20. Fowler R. // Trans Farad. Soc. 1927. V. 23. P. 434.
21. Kramers H.A. // Proc. Amsterd. Acad. 1927. V. 30. P. 145 (цит. по Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика). М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 397.
22. Kirkwood J.G. // Chem. Rev. 1936. V. 19. P. 275.
23. Frank H.S., Thompson // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1026.
24. История учения о химическом процессе / Под ред. Ю.В. Соловьева. М.: Наука, 1981. С. 243.
25. Глестон С. Успехи физической химии. М.: Онти. Гл. ред. хим. лит., 1936. С. 380.
26. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
27. Carley D.D. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 3783.
28. Kirkwood J.G., Poirier J.C. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 591.
29. Майер Дж., Геннерт-Майер М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980. С. 313.
30. Müller H. // Phys. Z. 1927. В. 28. S. 324; 1928. В. 29. S. 78.
31. Gronwall T.H., La Mer V.K., Sanved K. // Ibid. 1928. В. 29. S. 358.
32. Hückel E. // Ibid. 1925. В. 26. S. 93.
33. Gronwall T.H., La Mer V.K. // Sci. 1926. V. 64. P. 122.
34. Güntelberg E. // Z. Phys. Chem. 1926. В. 123. S. 199.
35. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 164.
36. Guggenheim E.A. // Phil. Mag. 1935. V. 19. P. 588.
37. Davies C.W. // J. Chem. Soc. 1938. V. 153. P. 2093.
38. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 7.
39. Семенченко В.К. Физическая химия растворов электролитов. М.; Л.: Изд-во техн.-теор. лит., 1941. С. 67.
40. Fuoss R.M., Kraus C.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 1.
41. Stokes R.H., Robinson R.A. // Ibid. 1948. V. 70. P. 1870.
42. Микулин Г.И. // Укр. хим. журн. 1954. Т. 20. С. 602.
43. Микулин Г.И. // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 45.
44. Glueckauf E. // Trans. Farad. Soc. 1955. V. 51. P. 1235.
45. Corti H.R., Fernander-Prini R. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. Pt 2. 1986. V. 82. P. 921.
46. Tani A., Henderson D. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 2390.
47. Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
48. Pitzer K.S., Mayorga G. // Ibid. 1973. V. 77. P. 2300.
49. Pitzer K.S., Kim J.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
50. Pitzer K.S., Roy R.N., Silvester L.F. // Ibid. 1977. V. 99. P. 4930.
51. Silvester L.F., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1822.
52. Pitzer K.S., Silvester L.F. // Ibid. 1978. V. 82. P. 1239.
53. Pitzer K.S., Peiper J.C. // Ibid. 1980. V. 84. P. 2396.
54. Rogers P.S., Pitzer K.S. // Ibid. 1981. V. 85. P. 2886.
55. Мартынов Г.А. Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 332, 557.
56. Левич В.Г., Кирьянов В.А. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 1646.

57. Маркин В.С., Чизмаджев Ю.А. // Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 1202; 1966. Т. 2. С. 131.
58. Kusalik P.G., Patey G.N. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5110.
59. Kusalik P.S., Patey G.N. // Ibid. 1988. V. 89. P. 7478.
60. Львов С.Н. Авторефер. дис. докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1991.
61. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 300.
62. Kirkwood J.G. // Ibid. 1939. V. 7. P. 919.
63. Kirkwood J.G. // Ibid. 1941. V. 9. P. 514.
64. Kirkwood J.G. // Ibid. 1942. V. 10. P. 394.
65. Born M., Green H.S. // Proc. Roy Soc. 1946. V. A.188. P. 10.
66. Born M., Green H.S. // Ibid. 1947. V. A.189. P. 455.
67. Ornstein L.S., Zernike F. Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1914. V. 17. P. 793 (цит. по Физика простых жидкостей) / Под ред. Г. Темперли. М.: Мир, 1973. С. 24.
68. Rasaiah J.C., Friedman H.L. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 2742.
69. Rasaiah J.C., Friedman H.L. // Ibid. 1969. V. 50. P. 3965.
70. Rasaiah J.C. // Ibid. 1972. V. 56. P. 248.
71. Stillinger F.H., Lovett R. // Ibid. 1968. V. 49. P. 1991.
72. Waisman E. // Ibid. 1972. V. 56. P. 4307.
73. Waisman E., Labowitz J.L. // Ibid. 1972. V. 56. P. 3086.
74. Blum L., Høye J.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1311.
75. Triolo R., Blum L., Floriano M.A. // Ibid. 1978. V. 82. P. 1368.
76. Corti H.R. // Ibid. 1987. V. 91. P. 686.
77. Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Колкнер Б.Г. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 73. С. 3379.
78. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982.
79. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1087.
80. Воронцов-Вельяминов П.Н., Ельяшевич А.М. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 1430.
81. Card D.N., Valleau J.P. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 6232.
82. Воронцов-Вельяминов П.Н., Ельяшевич А.М., Крон А.К. // Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 708.
83. Murphy G.W. // J. Chem. Soc. Far. Trans. Pt II. 1982. V. 78. P. 881.
84. Desnoyes J.E., Conway B.E. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 881.
85. Bahe L.W. // Ibid. 1972. V. 76. P. 1062, 1608.
86. Bahe L.W., Parker D. // Ibid. 1975. V. 79. P. 5664.
87. Albright J.N. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3783.
88. Glueckauf E. // Proc. Roy Soc. Ser. A. 1969. V. 310. P. 449.
89. Glueckauf E. // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 65. P. 91.
90. Ritson D.M., Hasted J.B. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 11.
91. Padova J. // Ibid. 1963. V. 39. P. 1552.
92. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. М.: Высш. школа, 1971. С. 237.
93. Ruff I. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. Pt I. 1977. V. 73. P. 2; 1979. V. 75. P. 1858; Pt II. 1981. V. 77. P. 1189.
94. Кузнецова Е.М. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 2. С. 360.
95. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.

УДК 541.11:536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ТРИПРОПИЛАРСИНА

© 2002 г. В. М. Шейман, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, И. А. Зеляев

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре измерена теплоемкость трипропиларсина в области 6–300 К. Определены температуры стеклования и плавления, энтальпия и энтропия плавления, рассчитаны термодинамические функции его в стеклообразном, кристаллическом и жидком состояниях в указанной области температур. Рассчитана стандартная энтропия образования $\text{As}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ при 298.15 К. Оценены нулевая энтропия вещества в стеклообразном состоянии и разность нулевых энтальпий его в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Теплоемкость триметил- и триэтиларсинов подробно изучена в [1, 2]. Данные о теплоемкости и термодинамических функциях при 298.15 К трипропиларсина (ТПА, $\text{As}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$) впервые опубликованы в [3]. В настоящей работе представлены результаты измерений теплоемкости этого вещества в широкой области температур от 6 до 300 К.

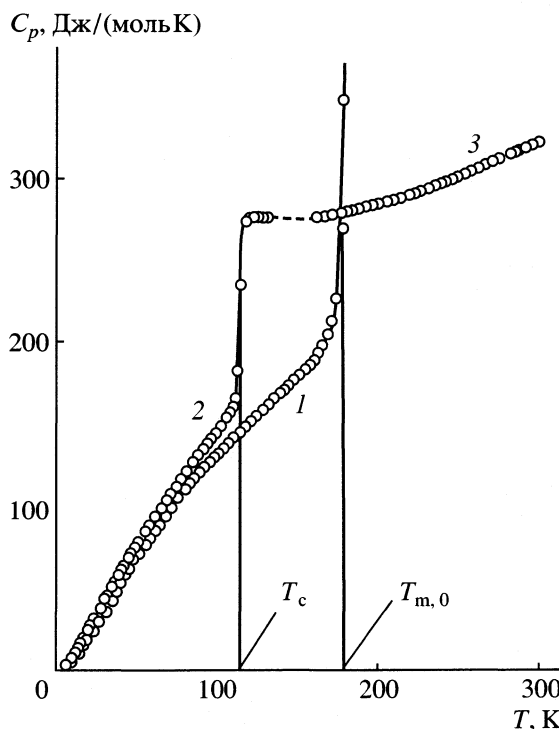
Образец ТПА был очищен от примесей вакуумной ректификацией на колонне эффективностью в 25 теоретических ступеней разделения. По данным хроматографического анализа содержание примесей в изученном образце составляло 0.4 мол. %. Теплоемкость определяли с помощью вакуумного адиабатического калориметра, описание конструкции которого, методики измерений и особенности калибровки приведены в [4, 5]. Для проверки методики была измерена теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости бензойной кислоты, приведенными в метрологической работе [6] в области ниже 10 К с погрешностью 1.8%, от 10 до 25 К – 0.4% и выше 25 К ~0.2%.

Загрузку вещества в калориметрическую ампулу проводили под вакуумом, переливанием из стеклянной емкости через медный, позолоченный с внутренней поверхности штуцер, соединенный со стеклом тефлоновой трубкой. Навеска ТПА составила 5.1946 г ($M = 204.186$ г/моль).

При расчетах вводились необходимые поправки на теплоемкость меди, сплава Вуда и гелия с учетом различия их массы при определении теплоемкости вещества и энергетического эквивалента калориметра. Поправка на кривизну функции $C_p = f(T)$ не вводилась, поскольку подъем температуры в каждом отдельном опыте не превышал 2.5–3 К. Для обеспечения равновесного распре-

ления введенного количества энергии интервалы времени между измерениями теплоемкости составили не менее 45 мин.

Теплоемкость ТПА определена в 184 экспериментальных точках, которые приведены в табл. 1 по сериям измерений и изображены на рисунке. При быстром (5–10 К/мин) охлаждении от температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ образец трипропиларсина легко



Температурная зависимость теплоемкости трипропиларсина: теплоемкость кристалла (1), стекла (2), жидкости (3); $T_{m,0}$ и T_c — температуры плавления и стеклования соответственно.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (ст – стекла, к – кристалла, ж – жидкости) трипропиларсина, Дж/(моль К)

T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p
Серия 1 (ст)		102.4	137.3	222.9	295.0	151.2	183.7	17.06	17.47	24.25	32.18
92.73	139.2	106.0	140.8	226.6	296.1	154.0	186.8	18.33	18.72	26.03	36.66
96.13	144.2	109.5	144.2	230.3	297.7	156.8	188.5	20.03	22.04	27.95	40.13
103.6	156.9	112.9	147.3	234.2	299.3	159.6	193.9	22.53	26.57	30.59	44.50
107.3	162.8	116.1	150.3	238.0	300.2	162.5	197.7	25.37	32.01	34.25	51.92
114.4	199.1	119.9	153.9	241.8	392.6	165.2	201.9*	28.47	37.55	38.25	58.63
Серия 2 (ст)		123.5	157.0	245.6	303.9	167.9	207.5*	31.66	43.91	41.42	64.30
82.43	126.2	127.6	150.4	249.4	203.1	170.6	214.0*	34.42	48.81	44.75	69.64
86.58	131.8	130.4	163.5	253.2	307.6	173.2	228.9*	37.22	54.00	48.09	75.15
91.03	138.1	134.1	166.8	256.2	308.3	175.8	272.2*	40.16	58.45	51.19	80.53
94.56	142.1	138.3	170.6	259.1	309.6	Серия 13 (ст)		43.16	63.15	54.10	84.57
97.39	146.5	Серия 5 (к)		Серия 8 (ж)		59.49	93.22	46.23	67.96	57.03	88.84
100.3	150.5	142.9	174.7	186.5	283.8	61.61	95.21	Серия 16 (к)		59.49	93.22
105.9	159.1	146.7	178.7	189.3	284.3	67.10	105.8	54.23	80.14	61.61	95.21
108.8	164.4	150.5	182.7	192.9	285.9	70.12	109.4	54.24	83.65	67.10	104.8
Серия 3 (ст)		154.3	186.9	196.7	286.5	73.19	114.3	56.63	87.05	70.12	109.4
104.4	156.2	158.0	191.6	200.5	287.3	76.14	117.7	59.28	89.04	73.19	113.4
105.6	162.5	161.3	195.9	204.3	288.6	Серия 14 (ж)		62.29	96.82	76.14	117.7
110.6	173.7	164.3	200.1*	208.0	289.9	170.6	280.4**	68.25	99.03	Серия 18 (ж)	
112.8	182.2	167.2	205.6*	211.7	291.0	172.2	280.7**	Серия 17 (ст)		258.1	308.8
114.6	209.0	Серия 6 (к)		215.4	292.2	173.8	281.1**	6.900	2.924	262.3	310.4
116.1	275.0	79.68	112.9	Серия 9 (ст)		175.5	281.5**	0.815	4.154	266.3	312.3
117.7	277.9**	81.00	114.4	83.87	128.6	177.3	281.9**	8.934	5.610	270.1	314.1
119.6	277.9**	82.51	116.4	87.81	134.1	179.2	282.5**	10.15	7.956	274.0	315.7
122.2	277.6**	84.21	118.5	91.62	139.0	181.1	282.9	11.30	9.816	277.8	317.2
125.3	277.4**	86.04	180.3	Серия 10 (ж)		Серия 15 (к)		12.55	11.59	281.5	319.0
128.4	277.5**	87.99	122.6	295.5	325.4	6.022	1.939	13.65	13.60	285.2	321.1
Серия 4 (к)		89.90	125.1	299.4	326.6	8.057	3.552	15.09	16.29	288.8	322.2
81.54	115.2	91.70	126.1	Серия 11 (ж)		8.916	4.437	17.21	19.44	292.3	323.9
84.46	118.8	93.66	127.5	127.5	277.3**	9.996	5.714	18.67	21.97	295.8	325.0
87.57	122.2	95.89	130.8	129.3	277.6**	10.87	7.202	19.58	24.42	299.2	326.8
91.05	126.6	98.48	133.5	Серия 12 (к)		12.36	9.676	20.66	26.03	302.6	328.5
94.93	129.7	Серия 7 (ж)		145.7	177.9	13.62	11.36	21.75	29.05		
98.70	133.9	219.2	294.0	148.6	180.8	15.41	14.12	22.70	30.20		

* Кажущиеся значения теплоемкости в области предплавления.

** Теплоемкость переохлажденной жидкости.

переохлаждается и стеклится. Резкий подъем теплоемкости, обусловленный расстеклованием происходит в интервале 108–118 К. За температурой стеклования (T_c) принята температура точки перегиба кривой $S^\circ = f(T)$, равная 114.5 ± 0.5 К. После расстеклования, из состояния переохлажденной жидкости, ТПА кристаллизуется при тем-

пературах 130–150 К. Кристаллизация начинается также при 165–170 К, если проводить медленное охлаждение образца со скоростью не более 0.1 К/мин.

Теплоемкость ТПА в кристаллическом состоянии изменяется монотонно от 6 до 180 К, а затем наблюдается быстрый подъем и разрыв кривой

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции трипропиларсина

T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T)-H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)],$ кДж/моль	T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T)-H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)],$ кДж/моль
Кристалл					Жидкость				
5	0.947	0.0012	0.322	0.00038	250	305.8	55.80	399.6	44.11
10	5.720	0.0164	2.299	0.0058	260	309.9	58.88	411.7	48.17
15	13.33	0.0648	6.046	0.0258	270	314.0	62.00	423.5	52.34
20	21.98	0.1535	11.09	0.0683	280	318.1	65.16	435.0	56.64
25	31.31	0.2865	16.99	0.1382	290	322.2	68.36	446.2	61.04
30	40.60	0.4658	23.50	0.2392	298.15	325.5	71.00	455.6	64.84
40	58.21	0.9640	37.71	0.5443	300	326.3	71.60	457.2	65.56
50	73.80	1.624	52.38	0.9945	Стекло				
60	87.40	2.436	67.13	1.592	5	1.100	7.191	21.37	-7.084
70	99.78	3.381	81.68	2.336	10	7.303	7.210	23.74	-6.973
80	113.2	4.444	95.85	3.224	15	16.05	7.268	28.32	-6.843
90	125.9	5.637	109.9	4.253	20	25.10	7.371	34.17	-6.688
100	135.6	6.935	123.6	5.420	25	34.76	7.520	40.80	-6.500
110	144.7	8.334	136.9	6.723	30	44.40	7.718	47.99	-6.278
120	154.0	9.827	149.9	8.157	40	61.70	8.251	63.18	-5.724
130	163.1	11.41	162.5	9.719	50	78.39	8.952	78.75	-5.074
140	172.2	13.09	174.9	11.41	60	94.01	9.814	94.44	-4.148
150	181.5	14.85	187.1	13.22	70	108.9	10.83	110.1	-3.123
160	190.7	16.71	199.1	15.15	80	123.0	11.99	125.5	-1.950
170	199.9	18.67	211.0	17.20	90	136.7	13.29	140.8	-0.168
180	209.1	20.71	222.7	19.37	100	150.1	14.72	155.9	0.870
180.15	209.4	20.74	222.8	19.40	110	167.0	16.31	171.0	2.500
Жидкость					120	277.8	18.59	190.7	4.294
180.15	282.6	35.35	303.9	19.40	130	277.4*	21.36	213.0	6.330
190	285.0	38.14	319.0	22.47	140	277.5*	24.14	233.5	8.550
200	287.4	41.00	333.7	25.73	150	278.1*	26.91	252.7	10.99
210	290.4	43.89	347.8	29.14	160	279.0*	29.70	270.6	13.60
220	293.6	46.81	361.4	32.69	170	280.2*	32.46	287.6	16.43
230	297.5	49.77	374.5	36.37	180	281.2*	35.30	303.6	19.35
240	301.7	52.76	387.2	40.18	180.15	282.6*	35.35	303.9	19.40

* Интерполированные значения теплоемкости.

$C_p = f(T)$, связанный с плавлением вещества. Во всей области существования стеклообразного ТПА теплоемкость кристаллического вещества лежит ниже теплоемкости стекла. Теплоемкость жидкого трипропиларсина изменяется с ростом температуры практически прямолинейно. Удалось также измерить теплоемкость ТПА в состоянии переохлажденной жидкости при температурах на 10 К ниже температуры плавления и на 15 К выше T_c .

Температуру плавления абсолютно чистого трипропиларсина ($T_{m,0}$), так же как и температуру плавления изучавшегося образца (T_m) определяли по графику зависимости температуры равновесия твердой и жидкой фаз при плавлении вещества от обратной величины доли расплавленного ТПА: $T_{m,0} = 180.15 \pm 0.02$ К и $T_m = 180.02 \pm 0.02$ К.

Энтальпию плавления ТПА определяли методом непрерывного ввода энергии. При этом ампу-

лу с веществом нагревали от $T_n < T_{m,0}$ до $T_k > T_{m,0}$, где T_n, T_k – температуры начала и конца опыта соответственно, вводили необходимые поправки на теплообмен, нагревание калориметрической ампулы, вспомогательных веществ, а также теплоемкость вещества в кристаллическом и жидком состояниях. Теплоемкость кристаллического ТПА вблизи температуры плавления получили экстраполяцией ветви кривой $C_p = f(T)$, не искаженной предплавлением, до T_m . Средняя величина энтальпии плавления, по данным двух опытов, составляет $\Delta_m H = 14603 \pm 11$ Дж/моль. Энтропия плавления $\Delta_m S = 81.06 \pm 0.05$ Дж/(моль К).

Криоскопические постоянные ТПА: $A = (5.41 \pm 0.01) \times 10^{-1}$ К⁻², $B = (3.05 \pm 0.01) \times 10^{-3}$ К⁻¹, $C = (1.84 \pm 0.02) \times 10^{-5}$ К⁻². Учитывая, что депрессия температуры плавления для изученного образца вещества $\Delta T_m = (0.13 \pm 0.04)$ К, суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, составило (0.70 ± 0.05) мол. %.

Термодинамические функции трипропиларсина рассчитаны для кристаллического (0–180.15 К), стеклообразного (0–115 К) и жидкого, включая и переохлажденное (120–300 К) состояний. Необходимые для такого расчета данные о теплоемкости кристаллического и стеклообразного ТПА при температурах ниже 6 К получены экстраполяцией экспериментальных кривых теплоемкости к 0 К по уравнению Дебая $C_p = nD(\Theta/T)$, в котором $n = 5$, $\Theta = 72.5$ К и $n = 5$, $\Theta = 71.6$ К для кристалла и стекла соответственно. Коэффициенты n и Θ определены таким образом, что описывают экспериментальные данные о теплоемкости в интервале 6–15 К с погрешностью ~1.5%. Значения теплоемкости переохлажденной жидкости в области 130–150 К получены интерполяцией.

Расчет энтальпии нагревания и энтропии ТПА проводили интегрированием кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ соответственно. Величину $G^\circ(T) - G^\circ(0)$ получили по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результат расчета приведены в табл. 2. В приведенных значениях термодинамических функций учтены нулевая энтропия стекла $S^\circ(0)(ст) = 21.00 \pm 0.05$ Дж/(моль К) и разность нулевых энтальпий стекла и кристалла $[H^\circ(0)(ст) - H^\circ(0)(к)] = 7.19 \pm 0.03$ кДж/моль. Эти величины получены по уравнениям:

$$S^\circ(0)(ст) = \int_0^{T_{m,0}} [C_p^\circ(к) - C_p^\circ(а)] d \ln T + \Delta_m S^\circ,$$

$$H^\circ(0)(ст) - H^\circ(0)(к) = \int_0^{T_{m,0}} [C_p^\circ(к) - C_p^\circ(а)] dT + \Delta_m H^\circ,$$

где $C_p^\circ(а)$ – теплоемкость аморфного (стекла и переохлажденной жидкости) ТПА.

Характерно, что энтропия алкильных производных мышьяка в жидком состоянии равномерно и прямолинейно (с погрешностью определения энтропии) возрастает в зависимости от молекулярной массы радикала в ряду $As(CH_3)_3$ – $As(C_2H_5)_3$ – $As(C_3H_7)_3$. Такая же закономерность наблюдается (судя по данным, приведенным в [7, 8]) для соответствующих производных германия и теллура – элементов IV и VI-групп периодической системы.

По величине стандартной энтропии жидкого трипропиларсина при 298.15 К (табл. 2) равной (455.6 ± 2.5) Дж/(моль К) и энтропиям соответствующих простых веществ [9] рассчитана стандартная энтропия образования ТПА при 298.15 К, равная (-1001.8 ± 5.5) Дж/(моль К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нистратов В.П., Шейман М.С., Рабинович И.Б. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2219.
2. Нистратов В.А., Маслова В.П., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1973. Вып. 3. С. 53.
3. Шейман М.С., Тельной В.И., Перов В.А. и др. // Тез. Докл. II Всесоюзной конференции по синтезу и использованию мышьякорганических соединений. Казань: 1989. С. 51.
4. Rabinovich I.B., Nistratov V.P., Sheiman M.S., Burchalova G.V. // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 523.
5. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2414.
6. Рыбкин Н.П., Орлова М.П., Баранюк П.К. и др. // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
7. Тельной В.И., Шейман М.С. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 330.
8. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. // Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд. ННГУ, 1996. 297 с.
9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965. Вып. 1. 1968. Вы. 2. 1970. Вып. 3.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ *трис*-ДИМЕТИЛАМИНОАРСИНА

© 2002 г. В. М. Шейман, Н. В. Карякин, Б. И. Козыркин, И. А. Зеляев

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 30.05.2001 г.

Изучена температурная зависимость теплоемкости *трис*-диметиламиноарсина в интервале 5–300 К, определены температура, энтальпия и энтропия плавления. Рассчитаны термодинамические функции *трис*-диметиламиноарсина во всей изученной области температур, а также термодинамические функции образования при 298.15 К.

Высокая летучесть и сравнительно низкие температуры термораспада *трис*-диметиламинопроизводных элементов V группы позволяют считать эти соединения перспективными для применения в технологии изготовления материалов электронной техники [1–3]. В то же время их термодинамические свойства практически не изучены [4]. В частности, для *трис*-диметиламиноарсина определены только давление пара и энтальпия испарения [5]. В связи с этим в настоящей работе впервые определена температурная зависимость теплоемкости *трис*-диметиламиноарсина ($\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$) в интервале 5–300 К.

По данным хроматографического анализа содержания примесей в очищенном вакуумной дистилляцией образце *трис*-диметиламиноарсина не превышает 0.1 мас. %. Содержание других элементов, кроме входящих в формулу соединений, найденное спектральным анализом, составило менее 0.005 мас. %. Теплоемкость *трис*-диметиламиноарсина определяли в вакуумном адиабатическом калориметре, особенности конструкции, методики измерения и калибровки которого подробно описаны в [6]. Была использована платиновая, паянная золотом, калориметрическая ампула объемом 7.5 см³. Температуру измеряли германиевым (в области 5–15 К) и платиновым (15–300 К) термометрами сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра нашли путем определения теплоемкости ампулы, заполненной гелием до давления 75 мм рт. ст. Для проверки методики была измерена теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1. Результаты совпали со значениями теплоемкости бензойной кислоты, полученными в метрологической работе [7] с погрешностью не хуже 0.12% при температурах ниже 10 К, 0.5% при 10–25 К и 0.2% при более высоких температурах. Переливанием в вакууме в калориметрическую ампулу было помещено 5.2748 г изучаемого вещества.

Экспериментальные значения теплоемкости $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (всего 113 точек) приведены в табл. 1 по сериям измерений и на рисунке вместе с усредняющей кривой. Из-за небольшого подъема температуры в каждом отдельном опыте по определению теплоемкости (3–3.5 К) поправка на кризисную функцию $C_p = f(T)$ при расчетах не вводилась.

На кривой теплоемкости $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ наблюдается разрыв, обусловленный плавлением вещества. Ниже и выше области плавления температурная зависимость теплоемкости не имеет каких-либо аномалий. Температуры плавления изученного образца ($T_{m,1} = 222.37 \pm 0.02$ К) и абсолютно чистого *трис*-диметиламиноарсина ($T_{m,0} = 222.58 \pm 0.02$ К) найдены графически по зависимости температуры равновесия жидкой и твердой фаз от обратной величины доли расплавленного вещества навески. Долю расплавленного вещества определили по отношению количества энергии, которое потребовалось ввести в калориметр от начального момента плавления до данной равновесной температуры, к общему количеству энергии, необходимой для плавления всей навески.

Энтальпию плавления $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ определили методом непрерывного введения энергии в калориметр. При этом ампулу с веществом нагревали от $T_n < T_{m,0}$ до $T_k > T_{m,0}$, где T_n , T_k – температуры начала и конца опыта соответственно и вводили необходимые поправки на теплообмен, нагревание калориметрической ампулы, вспомогательных веществ, а также теплоемкость вещества в кристаллическом и жидком состояниях. Теплоемкость кристаллического *трис*-диметиламиноарсина в области предплавления получили экстраполяцией кривой $C_p = f(T)$, не искаженной предплавлением, к $T_{m,0}$. По данным трех опытов (13301, 13321 и 13307 Дж/моль) энтальпия плавления $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ равна 13310 ± 8 Дж/моль, энтропия плавления – 59.80 ± 0.01 Дж/(моль К).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости *трис*-диметиламинарсиана, Дж/моль К

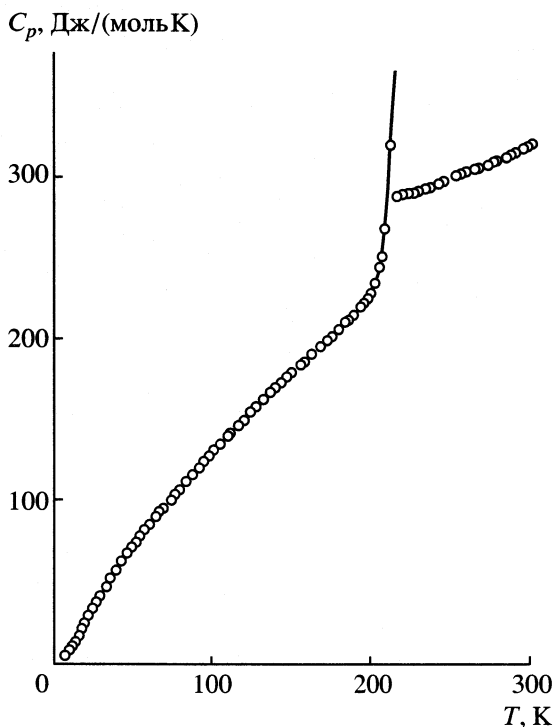
T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		67.28	94.23	Серия 7	
7.732	3.260	69.78	97.64	172.79	203.1
8.349	3.846	72.30	100.0	177.18	207.6
8.360	3.838	74.84	103.1	186.63	215.0
8.973	4.830	79.86	108.9	Серия 8	
9.498	5.535	Серия 2		280.38	313.6
9.999	6.241	9.85	5.902	284.72	315.8
10.51	7.069	10.71	7.210	289.31	318.0
10.99	7.864	10.92	7.805	293.86	320.6
11.46	8.658	11.39	8.511	298.36	322.4
11.94	9.577	11.84	9.404	Серия 9	
12.30	10.16	12.44	10.35	191.23	220.3
14.03	13.28	13.17	11.61	195.43	224.6*
14.77	14.46	13.88	12.92	200.06	232.0*
15.51	15.84	14.60	14.21	204.85	243.6*
16.25	17.13	Серия 3		209.41	264.5*
16.94	18.44	79.11	104.9	213.62	312.4*
17.65	19.65	81.33	110.5	217.29	471.6*
18.34	20.91	84.72	114.9	Серия 10	
19.02	22.13	88.90	119.3	189.47	219.0
19.70	23.43	93.30	124.6	193.74	222.7*
21.36	26.45	97.62	129.5	197.94	228.4*
23.74	30.83	101.81	134.2	202.08	236.0*
26.16	36.07	Серия 4		Серия 11	
28.58	40.09	110.4	143.8	217.45	289.2**
30.98	44.04	114.95	148.4	220.71	290.6**
33.45	48.03	118.75	152.5	224.22	291.7
35.92	51.91	122.74	157.0	228.07	293.0
37.48	54.18	126.73	161.7	232.25	294.9
39.96	58.02	130.96	165.7	236.71	296.6
42.43	62.72	Серия 5		241.44	298.8
44.90	65.45	138.91	172.1	Серия 12	
47.39	68.83	143.41	176.0	86.90	117.6
49.89	72.44	147.79	180.2	90.97	122.6
52.37	75.33	152.13	184.2	94.99	127.0
54.86	78.84	156.64	184.0	99.08	131.5
57.33	81.52	161.33	192.2	105.23	136.1
59.80	85.04	Серия 6		107.26	140.6
62.29	87.91	264.50	309.1	Серия 13	
64.76	91.11	268.04	308.2	248.02	300.4
		271.89	309.6	252.51	302.3
		275.99	311.3	257.49	304.2
		277.50	312.5	260.02	305.2

* Кажущиеся значения теплоемкости в области предплавления.

** Теплоемкость переохлажденной жидкости.

Таблица 2. Термодинамические функции *трис*-диметиламинарсиана

T, K	C_p^r Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/мол	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Кристалл				
5	1.002	0.0013	0.3369	0.0004
10	6.240	0.0177	2.403	0.0063
20	24.01	0.1676	12.08	0.0740
30	42.30	0.5026	25.45	0.2596
40	58.28	1.007	39.79	0.5852
50	72.27	1.661	54.35	1.056
60	85.06	2.448	68.65	1.671
70	97.61	3.361	82.70	2.428
80	109.2	4.395	96.49	3.324
90	120.7	5.545	110.0	4.357
100	132.2	6.809	123.3	5.524
110	142.9	8.184	136.4	6.823
120	153.7	9.668	149.3	8.252
130	164.2	11.26	162.1	9.809
140	173.1	12.95	174.6	11.49
150	181.9	14.72	186.8	13.30
160	190.8	16.59	198.8	15.23
170	200.0	18.54	210.7	17.28
180	209.3	20.59	222.4	19.44
190	218.4	22.72	233.9	21.72
200	227.3	24.95	245.4	24.12
210	236.4	27.27	256.7	26.63
220	245.5	29.68	267.9	29.25
222.58	248.1	30.32	270.8	29.95
Жидкость				
222.58	291.0	43.63	330.6	29.95
230	293.8	45.80	340.1	32.44
240	297.8	48.76	352.7	35.90
250	300.2	51.75	364.9	39.49
260	304.2	54.77	376.8	43.20
270	308.2	57.83	388.8	47.02
280	313.6	60.94	399.6	50.96
290	317.3	64.09	410.7	55.02
298.15	321.3	66.69	419.5	58.41
300	322.1	67.29	421.5	59.18



Температурная зависимость теплоемкости *трис*-диметиламиноарсина.

Первая, вторая и третья криоскопические константы $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ равны: $A = (3.23 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, $B = (2.88 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $C = (1.053 \pm 0.013) \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$. Рассчитанное с использованием этих констант и депрессии точки плавления ($\Delta T = T_{m,0} - T_{m,1} = 0.21 \text{ K}$) суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в образце *трис*-диметиламиноарсина составило 0.66 мол. %, что существенно больше, чем количество примесей, определенное хроматографическим методом. Это связано, вероятно, с тем, что криометрия дает суммарное содержание примесей, в том числе и не разделяемых хроматографически, но может быть и обусловлено загрязнением вещества продуктами его распада, накопившимися в калориметрической ампуле за время измерения теплоемкости.

Интегрированием экспериментальных кривых зависимости теплоемкости от температуры и логарифма температуры рассчитали соответствен-

но энтальпию нагревания и энтропию *трис*-диметиламиноарсина. Функцию $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ нашли по данным об энтальпии нагревания и энтропии. Необходимые для такого расчета значения теплоемкости $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ниже 6 К получены экстраполяцией экспериментальных кривых к 0 К по уравнению $C_p = 3D(\Theta_D/T)$, где D – функция Дебая, $\Theta_D = 62.4$ – средняя характеристическая температура Дебая, определенная по экспериментальным значениям теплоемкости вещества в интервале от 6 до 12 К. В табл. 2 приведены рассчитанные термодинамические функции изученного соединения вместе с усредненными значениями его теплоемкости.

По величине стандартной энтропии (табл. 2) жидкого *трис*-диметиламиноарсина при 298.15 К ($S^\circ(298.15, \text{ж}) = 419.5 \pm 1.4 \text{ Дж/(моль К)}$), литературным данным [5] о его давлении пара ($\lg p = 8.289 - 2391/T$ и энтальпии испарения ($\Delta_r H(298.15) = 45.75 \pm 0.20 \text{ кДж/моль}$) вычислили стандартную энтропию указанного вещества в газообразном состоянии при той же температуре, равную $520.9 \pm 1.5 \text{ Дж/(моль К)}$. С использованием энтропии соответствующих простых веществ [8] рассчитаны стандартные энтропии образования (Дж/(моль К)) *трис*-диметиламиноарсина в жидком и газообразном состояниях при 298.15 К: $\Delta_r S^\circ(298.15, \text{ж}) = -1112.5 \pm 3.6$ и $\Delta_r S^\circ(298.15, \text{г}) = -1011.2 \pm 5.1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shin J., Verma A., Stringfellow G.B., Gedridge R.W. // J. of Crystal Growth. 1994. V. 143. P. 15.
2. Li N.Y., Dong H.K., Wong W.S., Tu C.W. // Ibid. 1996. V. 164. P. 112.
3. Yamamoto K., Asahi H., Hayashi T. et al. // Ibid. 1996. V. 164. P. 117.
4. Finch A., Cordner P.J., Head A.J. et al. // 12th UPAC Conf. on Chem. Thermodynamics, Abstracts. Utah. U.S.A. 1992. P. 184.
5. Burg A.B., Solota P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1107.
6. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. хим. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
7. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерит. Техника. 1974. № 7. С. 29.
8. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965. Вып. 1, 1966. Вып. 2, 1968. Вып. 3.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:546.289'13

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОГО ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ

© 2002 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Б. Полупанова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 04.06.2001 г.

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения металлического германия и жидкого тетрахлорида германия в растворах гидроксида натрия, содержащих пероксид водорода. Определены энтальпии разбавления растворов пероксида водорода, гидроксида натрия и энтальпии растворения кристаллического хлорида натрия в растворах NaOH, содержащих соответствующие компоненты. На основании полученных данных рассчитана стандартная энтальпия образования жидкого GeCl_4 .

Термохимия соединений германия в растворах практически не изучена [1–4]. Объясняется это сложностью поведения ионов германия(IV) в растворе: их склонностью к гидролизу, образованию комплексов и т.д. Недостаточно надежна величина стандартной энтальпии образования $\text{GeCl}_4(\text{ж})$, являющаяся ключевой величиной для проведения различных термодинамических расчетов в процессах с участием германия (IV). В [5] приводится значение $\Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -540 \text{ кДж/моль}$. Приведенная величина является приближенной. В связи с этим проблема определения стандартной энтальпии образования $\text{GeCl}_4(\text{ж})$ остается актуальной. Одним из путей получения надежной величины $\Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$ является определение энтальпии растворения металлического германия и тетрахлорида германия в пероксидных растворах гидроксида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энтальпий растворения $\text{GeCl}_4(\text{ж})$ и $\text{Ge}(\text{к})$ в пероксидных растворах гидроксида натрия использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [6, 7]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, изготовлены из металлического тантала и тефлона. Работу калориметра проверили по результатам определения энтальпии растворения в воде хлорида калия квалификации “ос.ч.”. Полученные данные хорошо согласуются с литературными, так например, нами получено значение $\Delta_{\text{sol}} H(\text{KCl}, \text{р-р } 3255\text{H}_2\text{O}) = 17408 \pm 18 \text{ Дж/моль}$, а в [5] приведена величина $17401 \pm 21 \text{ Дж/моль}$, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей в работе калориметра.

При измерении энтальпии растворения жидкого GeCl_4 и металлического германия в стаканчик калориметра вносили 40.02 мл необходимого рас-

творителя. Предварительными испытаниями установлено, что в 1 М растворе гидроксида натрия, содержащем 0.5915 М H_2O_2 растворение навески (~0.03 г) металлического германия происходит в течение 30–40 мин. Увеличение навески германия при выбранных условиях заметно увеличивает время растворения, что отрицательно влияет на точность измерений. Обработка кривых калориметрических опытов при растворении германия проводили по методу Реньо–Пфаундлера в варианте Иконникова, Васильева [8]. Истинный перепад температуры рассчитывали прибавлением к “наблюдаемому” перепаду температуры, который определяли из графика калориметрического опыта) поправки на теплообмен.

Поправку на теплообмен (δ) вычисляли на основании закона охлаждения по формуле

$$\delta = K \int_{\tau_0}^{\tau_n} (t - t_{\text{конв}}) d\tau,$$

где K – константа охлаждения калориметра, t и $t_{\text{конв}}$ – температура калориметрического стаканчика и конвергенционная соответственно; τ_0 , τ – отсчет времени в начале и в конце главного периода соответственно. Значения $\int_{\tau_0}^{\tau_n} t d\tau$ определяли графически как площадь фигуры калориметрического опыта, ограниченной прямыми $\tau_0 = \tau$, $\tau = \tau_n$, $t = 0$ и кривой $t = f(\tau)$.

В работе использовали металлический германий квалификации “ос.ч.” (содержание германия 99.99%), а пероксид водорода, гидроксид натрия и хлорид натрия квалификации “х.ч.”. Навески металлического германия готовили непосредственно перед опытом. Германиевый порошок помещали во взвешенную на весах ВЛР-20 с точностью $\pm 0.05 \text{ мг}$ пустую стеклянную ампу-

Таблица 1. Энтальпии растворения GeCl_4 (кДж/моль) в растворах NaOH , содержащих $0.5915 \text{ M H}_2\text{O}_2$ при 298.15 K

m	$-\Delta_r H_1$	m	$-\Delta_r H_1$	m	$-\Delta_r H_1$
$c = 1.00$		$c = 2.00$		$c = 3.00$	
35.58	373.56	43.32	396.58	36.21	402.05
31.69	372.29	38.02	398.52	33.66	403.12
30.86	373.29	36.70	396.85	31.76	402.10
30.01	373.64	24.88	398.20	25.80	402.68
25.85	373.79	23.70	396.84	25.06	402.25
Среднее	373.31 ± 0.75		397.40 ± 1.11		402.44 ± 0.56

Обозначения: m – навеска GeCl_4 , мг; c – концентрация NaOH , М.

Таблица 2. Энтальпии растворения металлического германия (кДж/моль) в растворах NaOH , содержащих $0.5915 \text{ M H}_2\text{O}_2$, 0.0136 M NaCl при 298.15 K

m	$-\Delta_r H_2$	m	$-\Delta_r H_2$	m	$-\Delta_r H_2$
$c = 1.00$		$c = 2.00$		$c = 3.00$	
11.83	713.44	11.88	740.83	11.66	745.60
11.79	713.47	10.99	739.85	10.93	744.81
11.45	714.15	10.25	739.73	10.92	746.95
11.39	713.59	10.13	741.03	10.04	745.24
10.25	713.28	9.53	740.09	9.97	745.76
9.73	712.95	9.52	740.95	9.92	745.11
9.70	713.37	8.99	741.63	9.59	746.63
8.04	712.67	8.53	741.25	9.53	745.99
Среднее	713.41 ± 0.34		740.64 ± 0.58		745.96 ± 0.64

Обозначения см. табл. 1.

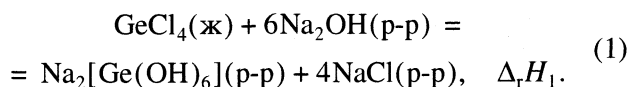
лу, после чего снова взвешивали и запаивали на горелке с острым пламенем. Растворы пероксида водорода готовили и титровали перед проведением опытов.

Концентрации растворов гидроксида натрия и пероксида водорода определяли титриметрическими методами. Жидкий тетрагидрид германия квалификации “х.ч.” дополнительно очищали двойной перегонкой на специальной установке [7]. Навески металлического германия и GeCl_4 (ж) растворяли в щелочных растворах пероксида водорода при различных концентрациях гидроксида натрия (ионных силах раствора: 1.0, 2.0, 3.0). Экспериментальные данные приведены в табл. 1 и 2.

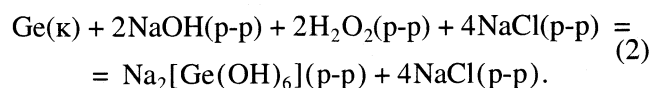
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [9], что в растворах при $\text{pH} > 13$ германий (IV) существует в виде иона $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$, поэтому процесс растворения жидкого тетрагидрида германия в растворах гидроксида натрия, содержа-

щих пероксид водорода, можно описать следующим образом:

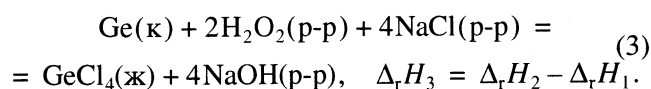


Такой же по составу конечный раствор, как и в (1), можно получить растворением металлического германия в растворах гидроксида натрия, содержащих пероксид водорода и хлорид натрия, в концентрациях, соответствующих концентрационным условиям (1)



Изменение энтальпии в этом процессе – $\Delta_r H_2$.

При вычитании из (2) уравнения (1) находим:



Согласно (3),

$$\Delta_r H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) =$$

Таблица 3. Энтальпии разбавления (кДж/моль) раствора H₂O₂ (1.957 × 10⁻³ моль/г р-ра) в растворах NaOH различной концентрации (с, М), содержащих 0.5915 М H₂O₂, 0.0136 М NaCl, 0.0034 М Ge при 298.15 К

<i>m</i>	-Δ _r H ₄	<i>m</i>	-Δ _r H ₄	<i>m</i>	-Δ _r H ₄
<i>c</i> = 1.00		<i>c</i> = 2.00		<i>c</i> = 3.00	
0.1447	22.350	0.1448	22.946	0.1452	24.657
0.1439	22.351	0.1434	22.945	0.1438	24.655
0.1432	22.350	0.1413	22.942	0.1418	24.653
Среднее	22.350 ± 0.002		22.944 ± 0.014		22.655 ± 0.005

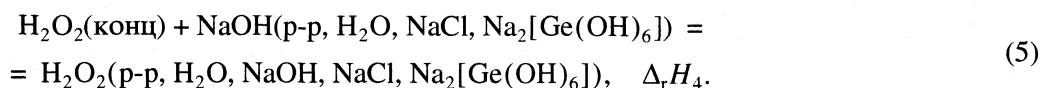
Примечание. Стандартные энтальпии образования водного раствора H₂O₂ (-Δ_fH°(H₂O₂, р-р, NaOH, NaCl, Ge, 298.15 К)) при *c* = 1.00, 2.00 и 3.00 М равны 213.56, 214.15 и 215.86 ± 0.08 кДж/моль соответственно; *m* – навеска H₂O₂, г.

$$\begin{aligned}
 &= 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{р-р}, 298.15 \text{ К}) + \\
 &+ 4\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, \text{р-р}, 298.15 \text{ К}) - \\
 &- \Delta_f H^\circ(\text{NaOH}, \text{р-р}, 298.15 \text{ К}) + \Delta_r H_3.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Таким образом, для расчета стандартной энтальпии образования жидкого тетраоксида германия (4) необходимы также энтальпии образования растворов пероксида водорода, хлорида натрия, гидроксида натрия в присутствии соответствующих компонентов. Эти величины получены измерением эн-

тальпии растворения пероксида водорода, хлорида натрия и гидроксида натрия в растворах, которые были разбавлены так, чтобы их конечный состав был такой же, как при растворении тетраоксида германия и металлического германия.

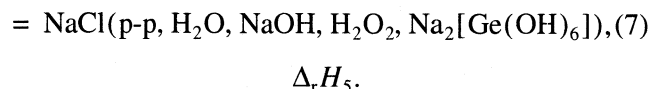
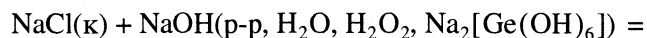
Разбавление концентрированного раствора пероксида водорода в растворах гидроксида натрия, содержащих хлорид натрия и Na₂[Ge(OH)₆], можно представить схемой:



Согласно (5),

$$\begin{aligned}
 &\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{NaOH}, \text{NaCl}, \\
 &\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц})), \Delta_r H_4.
 \end{aligned} \tag{6}$$

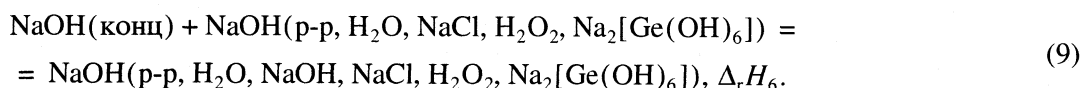
Процесс растворения кристаллического хлорида натрия в растворах гидроксида натрия, содержащих пероксид водорода и Na₂[Ge(OH)₆], протекает по уравнению:



Согласно (7):

$$\begin{aligned}
 &\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}_2, \\
 &\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]) = \Delta_f H^\circ(\text{NaCl(к)}), \Delta_r H_5.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Разбавление раствора гидроксида натрия (5.428 моль/л) в растворах гидроксида натрия, содержащих NaCl, Na₂[Ge(OH)₆], H₂O₂ описывается уравнением:



Из уравнения (9) следует:

$$\begin{aligned}
 &\Delta_f H^\circ(\text{NaOH}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}_2, \\
 &\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]) = \Delta_f H^\circ(\text{NaOH(к)}), \Delta_r H_6.
 \end{aligned} \tag{10}$$

По (6), (8), (10) были вычислены стандартные энтальпии образования растворов H₂O₂, NaCl и NaOH при различных значениях ионной силы раствора. Стандартные энтальпии образования кон-

центрированных растворов пероксида водорода, гидроксида натрия и кристаллического хлорида натрия взяты из [5].

Рассчитанные значения стандартной энтальпии образования водных растворов H₂O₂, NaCl и NaOH и энтальпии процессов (5), (7), (9) приведены в табл. 3–5. Стандартная энтальпия образования (4) жидкого тетраоксида германия Δ_fH°(GeCl₄, ж,

Таблица 4. Энтальпии растворения (кДж/моль) NaCl (κ) в растворах NaOH различной концентрации (c , М), содержащих 0.5915 М H_2O_2 и 0.0034 М Ge при 298.15 К

m	$-\Delta_r H_5$	m	$-\Delta_r H_5$	m	$-\Delta_r H_5$
$c = 1.00$		$c = 2.00$		$c = 3.00$	
0.03298	2.483	0.03680	1.730	0.03368	0.965
0.03152	2.477	0.03120	1.720	0.03227	0.970
0.03107	2.487	0.03055	1.726	0.03216	0.970
0.03011	2.488	0.03015	1.725	0.03042	0.960
Среднее	2.480 ± 0.011		1.730 ± 0.011		0.966 ± 0.008

Примечание. Стандартные энтальпии образования раствора NaCl ($-\Delta_f H^\circ(\text{NaOH}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{NaCl}, \text{Ge}, 298.15 \text{ К})$), содержащего 0.5915 М H_2O_2 и 0.0034 М Ge при $c = 1, 2$ и 3 М равны 470.93, 470.96 и 470.94 ± 0.08 кДж/моль соответственно; m – навеска NaCl, г.

Таблица 5. Энтальпии разбавления (кДж/моль) раствора NaOH ($c = 4.528 \times 10^{-3}$ моль/г р-ра) в растворах NaOH различной концентрации (c , М), содержащих 0.5915 М H_2O_2 , 0.0034 М Ge, 0.0136 М NaCl при 298.15 К

m	$-\Delta_r H_6$	m	$-\Delta_r H_6$	m	$-\Delta_r H_6$
$c = 1.00$		$c = 2.00$		$c = 3.00$	
0.1262	0.954	0.1261	0.984	0.1245	0.958
0.1224	0.946	0.1243	0.982	0.1229	0.955
0.1219	0.948	0.1234	0.982	0.1218	0.958
Среднее	0.949 ± 0.010		0.983 ± 0.003		0.957 ± 0.004

Примечание. Стандартные энтальпии образования раствора NaOH ($-\Delta_f H^\circ(\text{NaOH}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{NaCl}, \text{Ge}, 298.15 \text{ К})$), содержащего 0.5915 М H_2O_2 , 0.0034 М Ge, 0.0136 М NaCl, при $c = 1, 2, 3$ М равны 470.93 ± 0.08 кДж/моль; m – навеска NaOH, г.

298.15 К) при ионных силах раствора 1, 2 и 3 М NaOH ($1-3 \text{ М NaOH} + 0.5915 \text{ М H}_2\text{O}_2$) равна $539.1 \pm \pm 1.3, 540.3 \pm 1.6$ и 541.0 ± 1.4 кДж/моль соответственно. Стандартная энтальпия образования жидкого GeCl_4 с ростом ионной силы имеет слабо выраженную тенденцию к увеличению экзотермичности. С нашей точки зрения это увеличение является случайным и находится в пределах погрешности определения.

Таким образом, получены три независимые значения $\Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4 \text{ ж}, 298.15 \text{ К})$. Средняя взвешенная величина из них равна -540.1 ± 0.8 кДж/моль. Это значение хорошо согласуется со справочной величиной $\Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4 \text{ ж}, 298.15 \text{ К}) = -540$ кДж/моль [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth W.A., Schwarz O. // Z. physik Chem. 1928. В. 134. S. 456.
2. Васильев В.П., Воробьев П.Н., Вагин А.А. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 336.
3. Васильев В.П., Воробьев П.Н., Яшкова В.И. // Там же. 1985. Т. 30. Вып. 1. С. 9.
4. Васильев В.П., Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г., Яшкова В.И. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. Вып. 2. С. 491.
5. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.Б. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. 4. 1989. Вып. 10.
6. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 30. № 4. С. 699.
7. Васильев В.П., Воробьев П.Н. // Там же. 1969. Т. 33. С. 2859.
8. Иконников А.А., Васильев В.П. // Там же. 1970. Т. 44. С. 1940.
9. Назаренко В.А., Флятникова Г.В. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. С. 1855.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 615.9:547.22+547.841

РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛ H₂O И HF К F-ОЛЕФИНАМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2002 г. Ю. А. Борисов

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: yabor@ineos.ac.ru

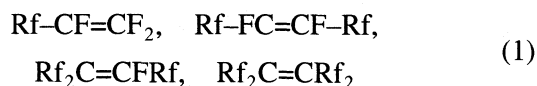
Поступила в редакцию 11.07.2001 г.

Методом теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка (MP2) в базисе 6-31G* с полной оптимизацией геометрии проведены расчеты переходных состояний реакций присоединения H₂O и HF в газовой фазе к соединениям олефинового ряда, содержащих дифторметиленовую группу: H₂C=CF₂ (I), FC=CF₂ (II), F₂C=CF₂ (III), (CF₃)FC=CF₂ (IV), (CF₃)₂C=CF₂ (V). Вычисленные энергии активации сопоставлены с энтальпиями присоединения истинных нуклеофилов (OH⁻ и F⁻) и электрофила (H⁺) к F-олефинам. Сродство молекул к гидроксиданиону и к фтораниону монотонно увеличивается в ряду I–V, а сродство к протону монотонно уменьшается в ряду I–IV и далее растет при переходе от IV к V. На основании корреляций между энтальпиями присоединения OH⁻, F⁻ и H⁺ с энергиями активации реакций присоединения молекул H₂O и HF к F-олефинам и на основании особенностей строения переходных состояний реакций присоединения сделано заключение, что реакции присоединения молекулы воды к F-олефинам имеют нуклеофильный, а реакции присоединения HF – электрофильный характер.

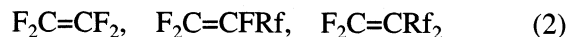
Фторолефины (ФО) являются важными исходными соединениями в органическом синтезе. Замещение атомов водорода в молекуле этилена на атомы фтора приводит к существенному изменению молекулярной геометрии, физико-химических свойств и реакционной способности молекул [1, 2]. Винильный атом фтора ослабляет C=C-связь, вызывая снижение энергии активации *цис-транс*-изомеризации [3]. Ослаблением C=C-связи и значительным вкладом бирадикальной структуры объясняется уникальная способность тетрафторэтилена к термическому [2 + 2] циклоприсоединению [4–6]. Ослабление кратной связи, однако, плохо согласуется с укорочением связи C=C по мере замещения атомов водорода в этилене на атомы фтора [7, 8]. Согласно экспериментальным данным [8] расстояние C=C в молекуле этилена равно 1.337 Å, а в тетрафторэтилене 1.311 Å.

Если для молекулы этилена характерны реакции электрофильного характера, то тетрафторэтилен легко присоединяет нуклеофильные реагенты, т. е. проявляет ярко выраженные электрофильные свойства. Такая реакционная способность тетрафторэтилена объясняется сильным акцепторным эффектом винильных атомов фтора. Казалось бы, что замещение атомов фтора в тетрафторэтилене на дифторметильные (Rf) группы должно приводить к еще большему электрофиль-

ному характеру фторолефинов. Однако в последовательности



происходит снижение электрофильности [9–11]. В последовательности молекул с дифторметиленовым фрагментом



с ростом числа Rf-групп электрофильность фторолефинов увеличивается [12, 13]. В литературе имеются сведения о значительном числе реакций присоединения галогенов, галогенводородов и органических галогенидов к F-олефинам. В ряде случаев для объяснения реакционной способности в этих реакциях привлекаются представления об электрофильной атаке. Одним из признаков существования электрофильной стадии таких реакций является повышение реакционной способности в присутствии кислот Льюиса. Некоторые авторы полагают, что присоединение HF к F-олефинам включает электрофильную атаку.

Особенности реакционной способности фторолефинов естественным образом связаны с их геометрическим и электронным строением. Фторолефины изучались методами *ab initio* достаточно подробно и достаточно точными расчетными методами в основном для представителей ряда от моно- до тетрафторэтилена [7, 14–16]. Для высших фторолефинов известны в основном кванто-

во-химические расчеты полуэмпирическими методами [17–20].

Для того, чтобы разобраться в сущности электрофильности и нуклеофильности F-олефинов различного строения, нами предпринято теоретическое исследование процессов присоединения молекул к F-олефинам в газовой фазе на модельных системах. Для этого выполнены неэмпирические расчеты энергий активации присоединения молекул воды (как простейшей модели спиртов) и HF к F-олефинам следующего ряда: $H_2C=CF_2$ (I), $FHC=CF_2$ (II), $F_2C=CF_2$ (III), $(CF_3)FC=CF_2$ (IV), $(CF_3)_2C=CF_2$ (V) в газовой фазе. Параллельно с расчетом энергий активации указанных реакций мы рассчитали сродство к протону (истинный электрофил) I–V и сродство к гидроксид- и фтораниону (истинные нуклеофилы). Сопоставление величин энергий присоединения истинных нуклеофилов (OH^- и F^-) и электрофила (H^+) с вычисленными энергиями активации реакций присоединения H_2O и HF представляет теоретический интерес, поскольку позволяет установить склонность данных реакций к нуклеофильности или электрофильности. Дело в том, что в литературе нет четко установленного понятия нуклеофильности или электрофильности реакций присоединения различных молекул к F-олефинам.

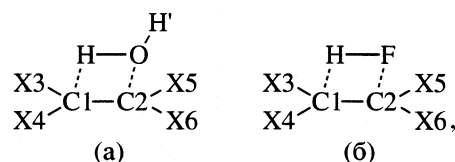
МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Геометрические конфигурации всех систем оптимизировались с использованием теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (MP2) [21] в базисе 6–31 G*, где в качестве невозмущенного гамильтониана использован N-электронный гамильтониан Хартри–Фока. Сначала мы приближенно идентифицировали переходное состояние при использовании аналога метода Ньютона синхронного перехода (LST и QST3) [22]. В дальнейших расчетах структура переходного состояния уточнялась градиентным методом, проводился анализ частот колебаний в седловой точке и доказывалось соответствие исследуемой реакции методом внутренней координаты реакции (IRC). Приведенные в этой статье эффективные заряды на атомах определены по правилам Малликена. Все расчеты выполнены с использованием программ GAUSSIAN-94, -98 [23] и GAMESS [24] на компьютерах CRAY J-90 и DEC AXP 3000–400.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ниже приведены структуры переходных состояний реакций присоединения молекул H_2O (а)

и HF (б) к молекулам F-олефинов (с нумерацией основных атомов):



где для фторолефина I – $X_3=X_4=H$, $X_5=X_6=F$, II – $X_3=H$, $X_4=X_5=X_6=F$, III – $X_3=X_4=X_5=X_6=F$, IV – $X_3=CF_3$, $X_4=X_5=X_6=F$, V – $X_3=X_4=CF_3$, $X_5=X_6=F$.

В табл. 1 приведены основные геометрические параметры переходных состояний этих реакций. Во второй строке в скобках даны разности геометрических параметров переходных состояний и геометрических параметров свободных молекул F-олефинов, воды и HF.

Анализируя данные табл. 1, можно охарактеризовать особенности переходных состояний реакций присоединения воды и HF к F-олефинам. При присоединении молекулы воды к фторолефинам происходит увеличение расстояния C=C в ряду I–III от значения 1.409 до 1.465 и далее уменьшение этого расстояния при переходе от III ($R_{cc} = 1.465 \text{ \AA}$) к V ($R_{cc} = 1.449 \text{ \AA}$), т.е. отклонение (в сторону больших значений) расстояний C1–C2 в переходном состоянии реакций F-олефинов с водой по сравнению с расстояниями в изолированных молекулах F-олефинов проходит через максимум. Расстояние между атомами C2 и атомом кислорода молекулы воды в переходном состоянии реакции присоединения воды к F-олефину монотонно уменьшается в ряду I–V, а расстояние C1–H в основном имеет тенденцию к росту.

Для реакции F-олефинов с HF наблюдается монотонный рост расстояния C1–C2 в переходном состоянии в ряду F-олефинов I–V. Расстояние C2–F в переходном состоянии проходит через максимум в ряду I–V: сначала растет от I к III и далее падает к V. Расстояние C1–H имеет тенденцию к росту в ряду I–V.

В табл. 2 наряду с величинами эффективных зарядов на атомах по Малликену и величинами дипольных моментов переходных состояний реакций присоединения воды даны также вычисленные значения частот нормальных колебаний C=C-, O–H-, O–H'-связей, а также мнимые частоты, соответствующие движению через седловую точку переходного состояния реакции присоединения. Анализируя распределение зарядов в переходных состояниях реакций присоединения воды к F-олефину, следует отметить, что положительный заряд на “молекуле воды” увеличивается в ряду F-олефинов I–V (от 0.1 до 0.2) за счет увеличения сродства к электрону F-олефинов от I к V.

Таблица 1. Геометрическое строение переходных состояний реакций F-олефинов I–V с H₂O и HF (межатомные расстояния приведены в Å, а валентные углы в градусах)

Параметр	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
	Реакция F-олефина с H ₂ O					Реакция F-олефина с HF				
C1–C2	1.409 (0.084)	1.430 (0.101)	1.465 (0.137)	1.453 (0.118)	1.449 (0.112)	1.397 (0.072)	1.411 (0.082)	1.438 (0.110)	1.438 (0.103)	1.448 (0.111)
C1–X3	1.083 (0.004)	1.087 (0.008)	1.378 (0.050)	1.487 (–0.003)	1.486 (0.000)	1.083 (0.004)	1.086 (0.007)	1.361 (0.033)	1.512 (0.022)	1.508 (0.012)
C1–X4	1.084 (0.005)	1.399 (0.047)	1.385 (0.057)	1.401 (0.051)	1.485 (–0.019)	1.083 (0.004)	1.379 (0.027)	1.361 (0.033)	1.386 (0.036)	1.512 (0.008)
C2–X5	1.324 (–0.007)	1.322 (0.008)	1.311 (0.017)	1.319 (–0.001)	1.321 (0.008)	1.307 (–0.024)	1.304 (–0.026)	1.292 (–0.036)	1.301 (–0.019)	1.303 (–0.010)
C2–X6	1.337 (0.006)	1.328 (0.002)	1.328 (0.000)	1.330 (0.009)	1.341 (0.022)	1.307 (–0.024)	1.297 (–0.029)	1.292 (–0.036)	1.300 (–0.021)	1.304 (–0.015)
C2–O(F)	1.816	1.785	1.783	1.704	1.650	1.907	1.919	1.962	1.788	1.725
O–H (F–H)	1.195 (0.226)	1.156 (0.187)	1.059 (0.090)	1.109 (0.140)	1.126 (0.157)	1.220 (0.251)	1.199 (0.230)	1.148 (0.179)	1.083 (0.114)	1.085 (0.151)
C1–H	1.507	1.588	1.777	1.675	1.682	1.368	1.390	1.436	1.519	1.512
X3C1C2	114.94 (–4.75)	115.33 (–8.35)	109.66 (–13.33)	117.13 (–10.2)	116.70 (–6.88)	115.34 (–4.35)	116.55 (–7.13)	112.58 (–10.41)	119.63 (–7.7)	113.21 (–10.37)
X4C1C2	114.70 (–4.99)	110.72 (–9.13)	108.47 (–14.52)	108.87 (–10.25)	114.98 (–2.71)	115.33 (–4.36)	113.19 (–6.66)	112.58 (–10.41)	110.43 (–8.69)	109.83 (–7.86)
X5C2C1	122.25 (–2.8)	118.72 (–3.89)	119.74 (–3.25)	119.80 (–5.23)	118.58 (–8.1)	122.96 (–2.09)	121.46 (–1.15)	122.24 (–0.75)	124.33 (–0.7)	121.10 (–5.58)
X6C1C1	121.19 (–3.86)	122.59 (–2.36)	122.36 (–0.63)	120.19 (–2.19)	121.85 (–0.49)	122.99 (–2.06)	122.90 (–2.05)	122.21 (–0.78)	118.28 (–4.1)	121.66 (–0.68)
H'OH	110.65 (6.64)	107.40 (3.39)	107.83 (3.82)	108.45 (4.44)	106.46 (2.45)	–	–	–	–	–
C1C2O (C1C2F)	94.55	95.11	94.55	96.14	98.16	89.66	88.39	85.35	91.42	89.84
C2C1H	74.04	72.78	71.89	71.22	70.27	76.95	77.57	79.22	72.63	74.89
X3C1C2X5	3.73	24.43	24.61	25.59	19.71	9.09	–19.24	21.62	–19.95	24.82
X4C1C2X6	–5.85	4.70	–8.72	5.55	12.74	–8.83	8.35	–21.68	11.50	–1.57
C1C2OH (C1C2FH)	2.47	–6.29	–3.32	–6.32	–7.53	–0.07	–3.09	0.04	–0.49	–3.61
C1C2OH'	107.56	96.64	102.42	99.33	96.62	–	–	–	–	–
X4C1C2O (X4C1C2F)	–111.4	–102.6	–113.0	–102.8	–92.10	–108.4	–108.2	–116.7	113.71	–104.36

Частотные характеристики для IV и V не удалось рассчитать методом MP2/6-31G*, поскольку эти расчеты превышали финансовые и технические ресурсы, выделенные для проведения этих расчетов на суперкомпьютере CRAY-J90 (требовалось дополнительно более 400 ч машинного времени и более 2 гигабайт оперативной памяти под один расчет). В ряду F-олефинов I–III частота колебания C=C-связи в переходном состоянии реакции присоединения воды к F-олефину уменьшается от 1578 до 1480 см⁻¹. Величины уменьшения частот колебаний C=C-связи в переходном состоянии по сравнению с изолированными молекулами приведены в табл. 2 в скобках. Эти вели-

чины растут при последовательном замещении атомов водорода в F-олефинах на атомы фтора. Частота колебаний связи O–H, разрываемой в ходе реакции присоединения воды, увеличивается в ряду молекул I–III. Отклонение частоты колебания O–H от соответствующего значения для свободной молекулы воды уменьшается по абсолютной величине. Само значение отклонения приведено в скобках (табл. 2). Частота колебаний второй O–H-связи (не подвергающейся разрыву в ходе реакции) претерпевает небольшое изменение: понижаясь по сравнению с изолированной молекулой воды. Мнимая частота колебания пе-

Таблица 2. Характеристики переходных состояний реакций F-олефинов с H₂O

Параметр	I	II	III	IV	V
μ	1.60	1.16	4.17	4.74	4.63
$q(C1)$	-0.794	-0.203	0.345	-0.164	-0.861
$q(C2)$	1.039	1.021	1.003	1.076	1.161
$q(O)$	-0.899	-0.876	-0.855	-0.841	-0.826
$q(H)$	0.463	0.454	0.463	0.495	0.523
$q(H')$	0.446	0.468	0.486	0.494	0.507
$\nu(C=C)$	1578 (-237)	1531 (-335)	1480 (-464)	-	-
$\nu(O-H)$	1773 (-1992)	1823 (-1942)	2382 (-1383)	-	-
$\nu(O-H')$	3690 (-218)	3673 (-235)	3674 (-234)	-	-
ν_i	-1981	-1837	-1015	-	-

Обозначения: μ – дипольный момент, D; q – заряд на атомах, единицы заряда электрона; ν – частота колебаний, см⁻¹.

Таблица 3. Характеристики переходных состояний реакций F-олефинов с HF

Параметр	I	II	III	IV	V
μ	3.21	2.88	2.01	1.59	1.51
$q(C1)$	-0.798	-0.190	0.354	-0.189	-0.815
$q(C2)$	1.032	1.012	0.992	1.079	1.179
$q(F)$	-0.616	-0.608	-0.603	-0.543	-0.519
$q(H)$	0.493	0.485	0.493	0.537	0.537
$\nu(C=C)$	1645 (-170)	1657 (-209)	1621 (-323)	-	-
$\nu(F-H)$	1736 (-2610)	1732 (-2614)	1771 (-2575)	-	-
ν_i	-1920	-2007	-1947	-	-

Обозначения см. табл. 2.

переходного состояния (ν_i) понижается по абсолютной величине в ряду I–III от 1981 до 1015 см⁻¹.

В табл. 3 приведены аналогичные данные для реакции присоединения HF к F-олефинам. Дипольные моменты переходного состояния реакций монотонно уменьшаются в ряду F-олефинов I–V. Частоты колебаний C=C-связей в переходном состоянии как и в случае реакции с водой понижаются в ряду F-олефинов I–III. Частоты колебаний H–F слабо изменяются в ряду F-олефинов I–III. В этом плане здесь наблюдается существенное отличие от переходного состояния реакции присоединения воды, где частоты O–H-связи уменьшаются в этом ряду. Мнимые частоты переходного состояния также слабо изменяются в ряду I–III, что отличает их поведение от зависимости для переходного состояния реакции присоединения молекулы воды.

В табл. 4 приведены значения полных энергий нейтральных молекул F-олефинов, энергии активации рассмотренных процессов и результаты расчета протонированных молекул F-олефинов и продуктов присоединения гидрокси- и фторид-иона. Для этих ионов приведены значения полной

энергии и величины сродства молекул F-олефинов к протону, гидрокси- и фторид-аниону. Эти данные необходимы для обсуждения механизма реакций присоединения молекул воды и HF к F-олефинам I–V. В ряду F-олефинов вычисленные энергии активации присоединения молекулы воды несколько увеличиваются при переходе от I к II и далее уменьшаются при переходе от F-олефина II к V. Энергия активации присоединения воды к 1,1-дифторэтилену приблизительно на 3.5 ккал/моль ниже, чем для трифторэтилена (49.70 ккал/моль).

Проведем сравнение значений энергий активации реакции присоединения молекулы воды к F-олефинам с энергиями протонного сродства (ПС) и сродства к гидроксид-аниону (ГС). Здесь можно наблюдать корреляцию в изменениях энергии активации $\Delta E_{\text{акт}}(H_2O)$ и сродства к гидроксид-аниону: чем выше сродство к гидроксид-аниону, тем ниже значение энергии активации присоединения. Таким образом, расчеты показывают, что реакция присоединения молекулы воды к фторолефинам в газовой фазе напоминает по своему характеру нуклеофильную реакцию.

Таблица 4. Энергетические характеристики (полные энергии в а. е., энергии превращений в ккал/моль) F-олефинов I–V

Параметр	I	II	III	IV	V
$-E_{\text{нм}}$	276.3294	375.3289	474.3409	711.5759	948.8238
$-E_{\text{пм}}$	276.6206	375.6045	474.6094	711.8218	949.0837
$-E_{\text{пф}}$	375.9307	474.9448	573.9836	811.2351	1048.5101
$-E_{\text{акт}}(\text{H}_2\text{O})$	352.4527	451.4465	550.4600	787.7048	1024.9659
$-E_{\text{акт}}(\text{HF})$	376.4551	475.4462	574.4546	811.6889	1048.9445
ГС	60.12	71.10	88.17	91.93	110.57
ПС	182.64	172.85	168.40	154.30	163.09
ФС	46.87	56.04	72.85	83.21	100.21
$\Delta E_{\text{акт}}(\text{H}_2\text{O})$	46.12	49.70	48.76	44.90	34.32
$\Delta E_{\text{акт}}(\text{HF})$	35.83	40.73	43.05	43.42	38.59

Обозначения: $E_{\text{нм}}$ – полные энергии нейтральных молекул, $E_{\text{пм}}$ – протонированных F-олефинов, $E_{\text{пф}}$ – продуктов присоединения фторид-иона, $E_{\text{акт}}(\text{H}_2\text{O})$ – активированных комплексов реакции присоединения H_2O к F-олефинам, $E_{\text{акт}}(\text{HF})$ – активированных комплексов реакции присоединения HF к F-олефинам; ГС – сродство F-олефинов к гидроксид-аниону; ПС – протонное сродство молекул F-олефинов, ФС – сродство молекул к фторид-иону; $\Delta E_{\text{акт}}(\text{H}_2\text{O})$ – энергии активации присоединения молекулы воды к F-олефинам, $\Delta E_{\text{акт}}(\text{HF})$ – HF к F-олефинам.

Рассмотрим теперь реакцию присоединения HF к F-олефинам. Данные об этой реакции также приведены в табл. 4. Энергия активации присоединения HF к F-олефинам увеличивается при переходе от I к IV и затем падает при переходе к V. Сродство к фторид-аниону монотонно увеличивается в ряду I–V. Причем величины сродства к фторид-аниону приблизительно на 10–15 ккал/моль ниже, чем сродство к гидроксид-аниону соответствующего F-олефина. Сродство к протону монотонно понижается при переходе от I к IV и далее увеличивается к V. Таким образом, для реакции присоединения HF к F-олефинам наблюдается полная корреляция между изменениями протонного сродства в ряду F-олефинов и энергии активации присоединения HF к F-олефинам. Рассчитанные в данной работе конфигурации седловых точек и энергии активации для реакций присоединения молекул H_2O и HF к соединениям олефинового ряда использованы для расчета констант скоростей элементарных реакций [25].

Работа выполнена при поддержке фонда Министерства образования Российской Федерации (грант Е00-12.0-120). Время на суперкомпьютере CRAY J-90 было предоставлено Тихоокеанской северо-западной Национальной Лабораторией США (контракт DE-AC06-76RLO 1830). Автор выражает благодарность рецензенту за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Organofluorine Chemicals and their Industrial Application. / Ed. by R.E. Banks. Horwood: Chichester, 1979. P. 29.
2. Шенарм У., Шапмс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. 480 с.
3. O'Neal H.E., Benson S.W. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1866.
4. Schlag E.W., Kaiser E.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 1171.
5. Buravtsev N.N., Kolbanovskii Y.A., Ovsyannikov A.A. // Mendeleev Communication. 1994. № 2. P. 48.
6. Борисов Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 4. с. 605.
7. Dixon D.A., Fukunaga T. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1585.
8. Carlos J.L., Karl R.R., Bauer S.L. // J. Chem. Soc., Far. Trans. 1974. 2. V. 70. P. 177.
9. Evans H.H., Fieds R., Haszeldine R.N. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1973. 1. V. 6. P. 649.
10. Chambers R.D., Lindly A.A., Fielding H.C. // J. Fluor. Chem. 1979. V. 13. № 1. P. 85.
11. Ishikawa N., Butter S., Maruta M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. V. 54. № 10. P. 3084.
12. Synthetic fluorine chemistry / Ed. by G.A. Olah, R.D. Chambers, S. Prakash. N.Y.: Wiley, 1992.
13. Barton D., Ollis W.D. // Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds. Stereochemistry. Hydrocarbons. Halo Compounds. Pergamon Press, 1979. V. 1.
14. Carter E.A., Goddard W.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4077.
15. Wang S. Y., Borden W.T. // Ibid. 1989. V. 111. P. 7282.

16. *Getty S.J., Borden W.T.* // *Ibid.* 1991. V. 113. P. 4334.
17. *Rozhkov I.N., Borisov Yu.A.* // *The Fifth Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists, Thesis.* Tokio: 1988. P. 775.
18. *Rozhkov I.N., Stepanoff A.A., Borisov Yu.A.* // *The Fourth Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists, Thesis.* Kiev: 1985. P. 126.
19. *Rozhkov I.N., Borisov Y.A.* // *Bull. Russ. Acad. Science. Div. Chem. Science.* 1989. V. 38. № 8. P. 1649.
20. *Rozhkov I.N., Borisov Y.A.* // *Bull. Russ. Acad. Science. Div. Chem. Science.* 1992. V. 41. № 6. P. 1041–1045.
21. *Möller C., Plesset S.* // *Phys. Rev.* 1938. V. 49. P. 4852.
22. *Peng C., Schlegel H.B.* // *Israel J. Chem.* 1993. V. 33. P. 449.
23. *Frisch A., Frisch M.* // *Gaussian 98.* Inc. Pittsburgh PA, 1998, 268 p.
24. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. № 14. P. 1347.
25. *Borisov Yu.A., Arcia E.E., Mielke, S.L. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2001. V. 32. P. 7724.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЦЫ ГЕССЕ КАК СПОСОБ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ “ПЛОХИХ” ПРИБЛИЖЕНИЙ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

© 2002 г. С. М. Кузнецов, В. И. Голованов

Челябинский государственный университет

E-mail: vigchel@hotmail.ru, golovvi@csu.ru.

Поступила в редакцию 28.06.2001 г.

Методами компьютерной графики построены и изучены поверхности функций МНК-рассогласования $SS(\theta)$, где $\theta = \|\ln K_1, \ln K_2, \dots, \ln K_s\|$ – вектор логарифмов констант образования. Обнаружены общие закономерности в топологии поверхности $SS(\theta)$. Показано, что топологические особенности связаны со свойствами собственных векторов и собственных чисел матрицы $\|\partial^2 SS / \partial \ln K_i \partial \ln K_j\|$. Предложен алгоритм корректировки движения к глобальному минимуму $SS(\theta)$ в дополнение к той или иной известной процедуре отыскания вектора $\theta^* = \arg \min SS(\theta)$. Алгоритм реализован как структурный элемент, дополняющий итерационную процедуру Марквардта, в доступной через Internet программе. Показано, что в качестве первых приближений можно задавать практически любые значения θ_0 , глобально решая проблему “плохих” приближений при параметрической идентификации модели сложного равновесия.

Центральной проблемой моделирования сложных равновесий на ЭВМ с целью параметрической идентификации модели является задание начального набора параметров $\theta = \|\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_s\|$. Стартовые значения параметров затем уточняют последовательным приближением к искомой оценке $\theta^* = \|\theta_1^*, \theta_2^*, \dots, \theta_s^*\|$, исходя из выбранного критерия аппроксимации. Чаще других применяется принцип метода наименьших квадратов. МНК-оценкой параметров является вектор $\theta^* = \arg \min SS(\theta)$. Сумму квадратов отклонений SS (функцию рассогласования) записывают матричным произведением $SS = O^T W O$, где O – вектор рассогласования (невязок) в точке θ параметрического пространства, W – весовая матрица. В свою очередь вектор O задан разностью между экспериментально наблюдаемым (y) и вычисленным по уравнению функции отклика (η_θ) векторами: $O = y - \eta_\theta$.

Для поиска минимума SS применяют тот или иной численный метод оптимизации [1]. Обычно используют метод Ньютона или его модификации, основанные на итерационном выражении [2]:

$$\theta_{k+1} = \theta_k - [J_\eta^T W J_\eta - H_\eta^T W O]^{-1} J_\eta^T W O \quad (1a)$$

или

$$\theta_{k+1} = \theta_k - (H_1 + H_2)^{-1} g. \quad (1b)$$

Здесь J_η – матрица первых частных производных вектор-функции η по вектору θ ; H_η – матрица вторых производных; O – вектор рассогласова-

ния (см. выше); H_1 – матрица сумм кросс-произведений первых производных; $H_2 = -H_\eta^T W O$; g – градиент SS ; k – номер итерации (все матрицы рассчитываются в точке θ_k). Матрицу Гессе функции рассогласования находят как $H = H_1 + H_2$.

Проблема “плохих” приближений связана с плохой обусловленностью матрицы H в далеко отстоящих от глобального минимума областях параметрического пространства. Вырождение матрицы Гессе приводит к невозможности ее обращения и вектор поправок $\Delta\theta$ становится неопределенным. Вырождение H связывают со сложной топологией поверхности $SS(\theta)$. Области плохой обусловленности являются, прежде всего, “овраги”. Предполагают [3, с. 88] сложную искривленную форму контуров оврагов. Только при попадании первых приближений в область глобального минимума сходимость итерационных процедур гарантирована. Попадание (на пути к минимуму) в узкий, а главное длинный, овраг может потребовать очень большого числа итераций или даже привести к остановке процесса.

Использование графических средств современных компьютеров предоставляет новые возможности для непосредственного наблюдения всех особенностей геометрии $SS(\theta)$. Можно надеяться, что изучение топологии $SS(\theta)$ позволит обнаружить новые закономерности, которые смогут помочь при усовершенствовании известных алгоритмов решения обратных задач равновесий. Желательно выбор первых приближений θ свести к

Таблица 1. Обобщенная матрица состава системы со сложным равновесием ($n - m = r > 0$)

$\ln K_i$	Компоненты B_j				Частицы A_i
	B_1	B_2	...	B_m	
0	1	0	0	0	$A_1 \equiv B_1$
0	0	1	0	0	$A_2 \equiv B_2$
...
0	0	0	0	1	$A_m \equiv B_m$
$\ln K_{m+1}$	$v_{m+1,1}$	$v_{m+1,2}$...	$v_{m+1,m}$	A_{m+1}
$\ln K_{m+2}$	$v_{m+2,1}$	$v_{m+2,2}$...	$v_{m+2,m}$	A_{m+2}
...
$\ln K_n$	$v_{n,1}$	$v_{n,2}$...	$v_{n,m}$	A_n

некоторой достаточно общей формальной процедуре. Этой задаче посвящена данная работа.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИЙ РАССОГЛАСОВАНИЯ

В эксперименте элементы вектора $y^{N \times 1}$ получают при реализации некоторого плана эксперимента E_N , в котором, по крайней мере, одна из независимых переменных (факторов) принимает N уровней значений. В качестве факторов для простоты выберем только общие концентрации независимых компонентов (ключевых веществ, базисных частиц). Дополнительно потребуем выполнения принципа постоянства свойств среды (постоянства ионной силы, в частности), на фоне которой протекают изучаемые реакции. В вычислительном эксперименте вектор-функция откликов y полностью задана, если, во-первых, задана структура, а также параметры θ модели равновесия, во-вторых, задан план E_N , и, кроме того, определена зависимость свойства¹ системы от ее равновесного состава.

Физико-химическую модель сложного равновесия принято описывать [4], матрицей состава (табл. 1). Из матрицы состава получают систему уравнений реакций образования всех частиц равновесной системы: $v\mathbf{B}^T = \mathbf{A}$ (или иначе $\|v_{ij}\| \|B_j\|^T = \|A_i\|$ при $i = \overline{1, n}$ и $j = \overline{1, m}$), где v – матрица $n \times m$ стехиометрических коэффициентов, \mathbf{B} – вектор-строка базисных частиц порядка m , \mathbf{A} – вектор-столбец порядка n всех химических форм, отвечающих за изменение термодинамического потенциала G системы при ее переходе от начального к равновесному состоянию. Система уравнений материального баланса имеет вид: $v^T \mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{a} = \mathbf{c}$, где $\mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{a} = \|e x a_i\|$ – вектор-столбец показательных функций, причем элементы вектора \mathbf{a} являются

логарифмами равновесных концентраций частиц $a_i = \ln[A_i]$. В свою очередь, обобщенный закон действия масс для сложного равновесия удобно представить как $\mathbf{a} = \boldsymbol{\beta} + v\mathbf{b}$. Компоненты векторов $\boldsymbol{\beta}$ и \mathbf{b} – это $\beta_i = \ln K_i$ и $b_j = \ln[B_j]$ соответственно. Вектор \mathbf{c} состоит из общих концентраций базисных частиц. Набор из N векторов общих концентраций образует спектр матрицы плана E_N .

Решение системы уравнений материального баланса и закона действующих масс (ЗДМ) относительно \mathbf{a} получают методом Ньютона–Гаусса в соответствии с выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_{p+1} &= \mathbf{b}_p - \left[\frac{\partial(\mathbf{c} - v^T \mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{a}_p)}{\partial \mathbf{b}_p} \right]^{-1} \times (\mathbf{c} - v^T \mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{a}_p) = \\ &= \mathbf{b}_p - \left[\frac{\partial \mathbf{e}_p}{\partial \mathbf{b}_p} \right]^{-1} \mathbf{e}_p, \end{aligned}$$

$$\mathbf{a} = \boldsymbol{\beta} + v\mathbf{b},$$

где \mathbf{e}_p – текущий вектор невязок общих концентраций. Каждый (k, l) -й элемент матрицы $m \times m$ первых производных $\partial e_k / \partial b_l = \sum_i v_{ik} v_{il} \exp a_i$. Найденные для точки плана E_N равновесные концентрации позволяют рассчитать вектор значений функций отклика $\boldsymbol{\eta}^{N \times 1}$ (а также $y^{N \times 1}$, см. ниже).

Существует довольно широкий перечень экспериментальных методов изучения равновесий. Поэтому конкретный вид функции отклика зависит от выбора метода. Общим является то, что каждый метод обладает своей избирательностью и чувствительностью к вкладам отдельных частиц в формирование отклика. При моделировании поверхности $SS(\theta)$ рассмотрим два наиболее распространенных варианта формирования отклика:

$$\boldsymbol{\eta} = \sum_{i=1}^n \ln[A_i] \quad \text{и} \quad \boldsymbol{\eta} = \sum_{i=1}^n v_{ij}[A_i],$$

первый относится, например, к ионометрии, а второй – к методу растворимости; первая функция может быть косвенным результатом потенциометрии, а вторая – спектрофотометрии.

Очевидно, что теоретическая функция $\boldsymbol{\eta}$ зависит от набора уточняемых параметров $\boldsymbol{\theta}^{s \times 1} \in \boldsymbol{\beta}^{n \times 1}$, т.е. $\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}(\boldsymbol{\theta})$. Тогда перепишем функцию рассогласования, заменив для простоты матрицу \mathbf{W} единичной², как $SS(\boldsymbol{\theta}) = (\mathbf{y} - \boldsymbol{\eta}(\boldsymbol{\theta}))^T (\mathbf{y} - \boldsymbol{\eta}(\boldsymbol{\theta}))$. Вектор \mathbf{y} будем вычислять как $\mathbf{y} = \boldsymbol{\eta}(\boldsymbol{\theta}_{\text{ист}}) + \boldsymbol{\varepsilon}$, где $\boldsymbol{\theta}_{\text{ист}}$ – истинное значение вектора $\|\ln K_1, \ln K_2, \dots, \ln K_s\|$, который в вычислительном эксперименте счита-

² Это равносильно распространенному допущению о равной точности измерений откликов в разных точках плана эксперимента.

¹ Здесь рассмотрим только однооткликтовую модель.

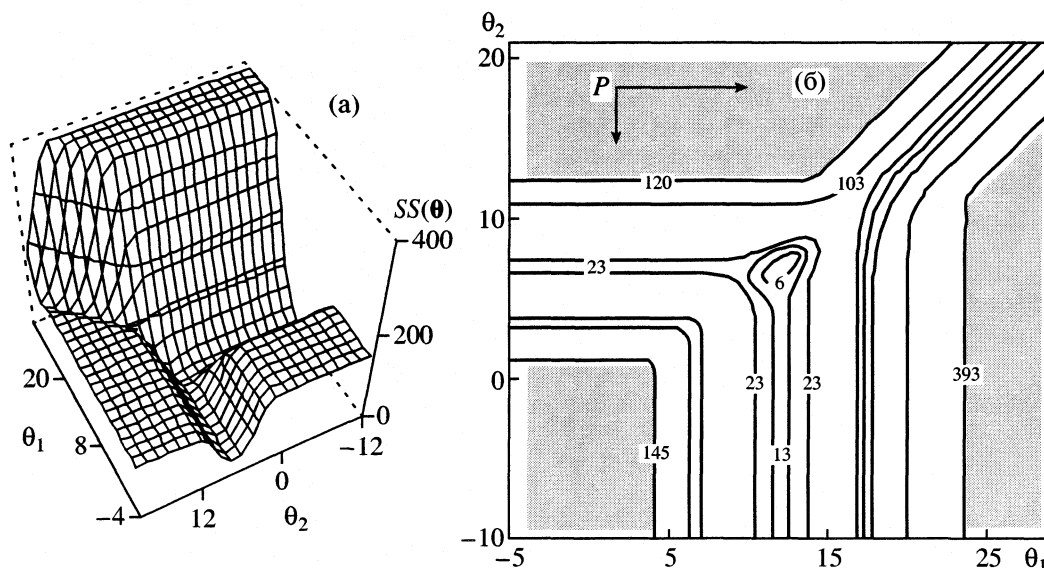


Рис. 1. Функция рассогласования при моделировании титрования двухосновной кислоты щелочью; $\mathbf{V} = \|\mathbf{H}^+, \mathbf{B}^-\|$; $\eta = \text{pH}$; $\theta^* = \|\lg K_{\text{HВ}^-}, \lg K_{\text{H}_2\text{В}}\| = \|6, 12\|$; а – 3D-диаграмма; б – диаграмма линий постоянных уровней.

ем известным, ϵ – вектор погрешностей, получим с использованием генератора нормально распределенных случайных чисел.

Приведенные выше уравнения с учетом указанных ограничений позволяют генерировать функции рассогласования $SS(\theta)$ как результат решения прямой задачи равновесия на множестве значений $\theta \in R^s$. Для графического построения функции точки параметрического пространства θ , на котором отображается SS , задают в виде многомерной сетки, покрывающей некоторую область (подпространство), в центре которой находится точка $\theta_{\text{ист}}$. На рис. 1а показана функция рассогласования для простейшего из рассмотренных нами примеров, на рис. 1б – “вид сверху” этой функции с линиями постоянных уровней SS . При анализе примера, приведенного на рис. 1, и других примеров был установлен ряд общих закономерностей в топологии $SS(\theta)$.

1. Поверхность $SS(\theta)$ характеризуется тремя основными элементами: плато на периферии объемлющего пространства, оврагами и котловиной глобального минимума, к которой сходятся овраги.

2. Величина перепада “овраг–глобальный минимум” зависит от вариации погрешностей ϵ , т.е. от качества экспериментальных данных. Максимальный перепад наблюдали, когда вектор ошибок задавали равным нулю. При этом, разумеется, $SS(\theta_{\text{ист}}) = 0$. Когда погрешности довольно велики, котловина сливается с оврагом самого нижнего уровня.

3. Число оврагов равно числу оцениваемых параметров, увеличенному на единицу³, т.е. $s + 1$, причем s оврагов проходят вдоль каждой из s координатных осей параметрического пространства. Дополнительный $(s + 1)$ -й овраг ориентирован по “диагонали” подпространства. Угол между направлением дополнительного оврага и координатными осями изменяется при изменении матрицы стехиометрических коэффициентов. Число плато (или подпространств с постоянным значением) зависит от параметров системы и вида функции η , но никогда не превышает $s + 1$.

4. При движении от периферии к центру, т.е. к глобальному минимуму, плато обрываются каскадами оврагов, которые “втекают” в котловину. Таким образом, движение по поверхности функции рассогласования представляет собой преодоление череды пологих и крутых участков.

Перечисленные выше правила носят, как нам кажется, общий характер и справедливы не только для R^3 , но и для пространств высших порядков. Отмеченные наблюдения легли в основу нового алгоритма движения к минимуму, который мы обсудим позже. Особо обратим внимание на третью закономерность, согласно которой овраги линейны вдоль главной оси. Возможно, что это обусловлено спецификой задач химического равновесия. Линейность оврагов существенно упрощает расчеты движения к минимуму и исключают вмешательство исследователя в расчетные процедуры. Отметим также, что плато – это осо-

³ При условии, что все частицы, для которых оцениваются параметры, значимы.

бый овраг с многими главными осями. Тактика движения по поверхности SS должна быть различной в зависимости от характера ее рельефа на том или ином шаге поиска оптимума. Алгоритмы поиска, основанные на расчете градиентных характеристик, не имеют эффекта на “плоских” участках SS . На них нет градиента. Таким образом, при попадании в овраг следует отказаться от использования стандартных шагов в уравнении (1), а использовать процедуру движения только вдоль большей оси оврага.

Для записи алгоритма в терминах программирования необходимо установить аналитические признаки оврагов и признаки их главных осей. Эти признаки удастся обнаружить при объяснении топологии функции рассогласования.

ОБЪЯСНЕНИЕ ТОПОЛОГИИ ФУНКЦИИ РАССОГЛАСОВАНИЯ

Топологию функции рассогласования объясним, исходя из ее локального описания квадратичной формой. Разложим функцию $SS(\theta)$ в ряд Тейлора по степеням приращений $\Delta\theta$ в окрестности некоторой точки θ_p и ограничимся членами второго порядка: $SS(\theta_p + \Delta\theta) \approx SS(\theta_p) + \mathbf{g}(\theta_p)^T \Delta\theta + (1/2)\Delta\theta^T \mathbf{H} \Delta\theta$, где $\mathbf{g}(\theta_p)$ – вектор-градиент SS , \mathbf{H} – гессиан SS . В стационарных точках θ_p поверхности $SS(\theta)$ (т.е. в точках экстремумов, перегибов или вырожденностей) градиент равен нулю. Тогда имеем $\Delta SS \approx (1/2)\Delta\theta^T \mathbf{H} \Delta\theta$. Это уравнение является квадратичной формой, описывающей эллиптический параболоид, центрированный в точке θ_p . Его дифференцирование по θ и приравнивание результата нулю приводят, в частности, к общим выражениям (1).

В соответствии с геометрической трактовкой квадратичной формы, контуры равных уровней $SS(\theta)$ являются эллипсами (в многомерном случае – это эллипсоиды). Из теории квадратичных форм следует, что большей оси эллипсоида соответствует меньшее по величине собственное число λ матрицы Гессе. Когда какое-либо значение $\lambda_i \approx 0$, гессиан становится плохо обусловленным, а соответствующая ему квадратичная поверхность приобретает элементы вырожденности в виде оврагов, плато, подпространств постоянных уровней и тому подобного. Таким образом, обнаружение собственных чисел, близких нулю, равносильно обнаружению оврагов (или других вырожденностей поверхности).

Ориентация в параметрическом пространстве эллипсоидов равных уровней характеризуется собственными векторами матрицы \mathbf{H} . Отсюда собственный вектор, которому соответствует $\lambda \approx 0$, ориентирован вдоль оврага. Движение в одном из двух направлений вектора приводит к глобальному минимуму. Поскольку заранее неизвестно, какое из

двух направлений ведет к цели, приходится алгоритмически исследовать оба варианта (если, конечно, первый из выбранных не дал положительного результата).

Здесь следует отметить два важных момента. Аналитическим признаком плато является гессиан, все элементы которого равны нулю (нулевой гессиан). Существует несколько равноправных направлений движения по его поверхности. Однако это не является непреодолимым препятствием. Оказывается, что, выбрав любое направление, например, из точки P на рис. 1б, мы попадаем в один из оврагов, который, в конце концов, выводит нас к глобальному минимуму.

Второе замечание относится к определенности гессиана. Гессиан \mathbf{H} квадратичной формы не всегда является положительно полуопределенным, т.е. таким, что все $\lambda_i \geq 0$. Он может быть и отрицательно полуопределенным и неопределенным вовсе. Это, в частности, означает, что формулы (1) описывают движение к стационарной точке с $\mathbf{g}(\theta) = 0$, которой может быть и максимум, т.е. в процессе поиска критериальная функция SS может даже возрастать. Гессиан отрицательно полуопределен (все $\lambda_i \leq 0$) ниже плато, являющегося максимумом. Вследствие этого необходимо применять алгоритмы, модифицирующие матрицу \mathbf{H} так, чтобы обеспечить ее положительную определенность.

Одним из методов, решающих проблему положительной определенности гессиана, является метод Марквардта, адаптированный авторами программы DALSFЕК [3] для решения задач моделирования равновесий. Здесь, в отличие от (1), текущий вектор параметров рассчитывается по формуле

$$\theta_{k+1} = \theta_k - \mathbf{V}^T (\mathbf{A} + \mu \mathbf{I})^{-1} \mathbf{V} \mathbf{g}(\theta_p)^T, \quad (2)$$

где \mathbf{V} – квадратная матрица порядка s , составленная из собственных векторов матрицы \mathbf{H} ; \mathbf{A} – диагональная матрица с собственными значениями \mathbf{H} по диагонали; \mathbf{I} – единичная матрица; μ – такой скаляр, что все $(\lambda_i + \mu) > 0$. Варьирование μ позволяет изменять направление вектора поправок от его направления, рассчитанного в предположении о квадратичной аппроксимации SS , до направления антиградиента (метод наискорейшего спуска). Другие методы решают эту проблему иначе. Например, метод Гаусса–Ньютона пренебрегает поправками на вторые производные в матрице \mathbf{H}_2 , см. (1б). При этом гессиан считают равным матрице $\mathbf{H}_1 = \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}$, которая по своей сути положительно полуопределена.

Применение того или иного неоньютоновского метода, однако, не решает проблемы движения к минимуму в условиях овражности минимизируемой функции. Отмеченные выше корректировки вектора поправок не приводят к уменьшению

SS при попадании в овраг или на плато. В результате прерываем вычисления, не достигнув оптимума, т.е. происходит закливание процедур. Стандартные методы требуют задания достаточно точных начальных приближений. Другими словами, стартовая точка параметрического пространства θ_0 должна лежать в области котловины. Следует отметить, что в котловине все известные методы, в конце концов, справляются с поставленной задачей. Нами проверялись возможности следующих методов: метода Девидона–Флетчера–Пауэлла в редакции программы AUTOEQUIL [5], метода деформируемого многогранника [1], метода Марквардта в его реализации программой DALSFЕК [3], метод Ньютона–Гаусса по программе CLINP [6]. Все методы показали примерно одинаковую скорость расчета и сходимости.

Обнаруженные в данной работе закономерности в топологии функции рассогласования и их объяснение позволили разработать новый алгоритм оптимизации, дополняющий известные процедуры и компенсирующий их недостатки, связанные, в частности, с необходимостью задания “хороших” первых приближений констант равновесий.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ РАВНОВЕСИЯ И ЕГО ИСПЫТАНИЯ

Схематически наш алгоритм представлен на рис. 2:

- 1) задать начальный вектор констант⁴,
- 2) “стандартным” методом нелинейного МНК решить обратную задачу равновесия, запомнить текущее значение SS,
- 3) найти гессиан **H** и его спектральное разложение⁵. Отметить все близкие нулю собственные числа,
- 4) если нет равных нулю собственных чисел (СЧ), перейти на п. 9,
- 5) выбрать очередное СЧ из отмеченного списка и присвоить вектору поправок значение собственного вектора этого СЧ,
- 6) изменять вектор параметров на величину вектора поправок (можно с некоторым ускоряющим множителем) до тех пор, пока не уменьшится значение SS,
- 7) если значение SS уменьшилось, запомнить текущие значения параметров и перейти к п. 2,
- 8) если значение SS не уменьшилось, направление вектора поправок изменить на противоположное и перейти к п. 6,

⁴ Универсальным приемом, как нам кажется, является задание заведомо заниженных значений констант – так, как будто соответствующие им равновесия не вносят вклада в функцию отклика.

⁵ Собственные числа и собственные векторы находят стандартной процедурой спектрального разложения $\mathbf{H} = \mathbf{V}^T \Lambda \mathbf{V}$ [7].

Таблица 2. Результаты самосогласования общих констант образований ($\ln K$) и ступенчатых констант ($\ln K_i$) для систем $\text{H}^+ - \text{en} - \text{M}^{2+}$ (1 М КСI)

Частицы	$\ln K$	$\ln K_i$	$\ln K_i$ [9]
H^+	10.070 ± 0.005	10.070 ± 0.005	10.05
H_2en^{2+}	17.391 ± 0.006	7.321 ± 0.008	7.31
$\text{Ni}(\text{en})^{2+}$	7.69 ± 0.04	7.69 ± 0.04	7.66
$\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$	14.10 ± 0.04	6.41 ± 0.05	6.40
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$	18.72 ± 0.05	4.63 ± 0.06	4.55
$\text{Mn}(\text{en})^{2+}$	2.86 ± 0.04	2.86 ± 0.04	2.73
$\text{Mn}(\text{en})_2^{2+}$	4.82 ± 0.05	1.96 ± 0.06	2.06
$\text{Mn}(\text{en})_3^{2+}$	5.90 ± 0.07	1.08 ± 0.09	0.88
$\text{Fe}(\text{en})^{2+}$	4.30 ± 0.05	4.30 ± 0.05	4.28
$\text{Fe}(\text{en})_2^{2+}$	7.61 ± 0.05	3.31 ± 0.07	3.25
$\text{Fe}(\text{en})_3^{2+}$	9.64 ± 0.05	2.02 ± 0.08	1.99
$\text{Co}(\text{en})^{2+}$	5.92 ± 0.03	5.92 ± 0.03	5.89
$\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$	10.79 ± 0.03	4.87 ± 0.04	4.83
$\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$	13.93 ± 0.03	3.14 ± 0.04	3.10

9) рассчитать статистические характеристики модели и закончить работу алгоритма.

Предложенный алгоритм существенно отличается от давно известного “метода оврагов” [8, с. 209], в котором также используется овражность рельефа целевой функции. Алгоритм метода оврагов рассчитан на то, чтобы пройти вдоль оврага и выйти в котловину около минимума. Этим методом удается находить минимумы функций пяти–десяти переменных. Отмечают [8], что “метод довольно капризен”. Для каждой функции необходимо подбирать свой овражный шаг, интерактивно наблюдать за ходом расчета и вносить коррективы.

Алгоритм программно реализован для персональных компьютеров с операционной системой DOS/Win32. В качестве “стандартного” метода нелинейного МНК использовался метод Марквардта. Демонстрационную версию программы с примерами и файлами справки можно загрузить с WWW-страницы <http://sinisha.chat.ru/products/newdalsfek/>. Для тестирования и отладки программы испытывали теоретические модели равновесий различной сложности⁶. Испытание алгоритма на модельных системах подтвердило его работоспособность при варьировании размерности задачи, стартовых точек параметрического пространства,

⁶ Более двух десятков примеров.

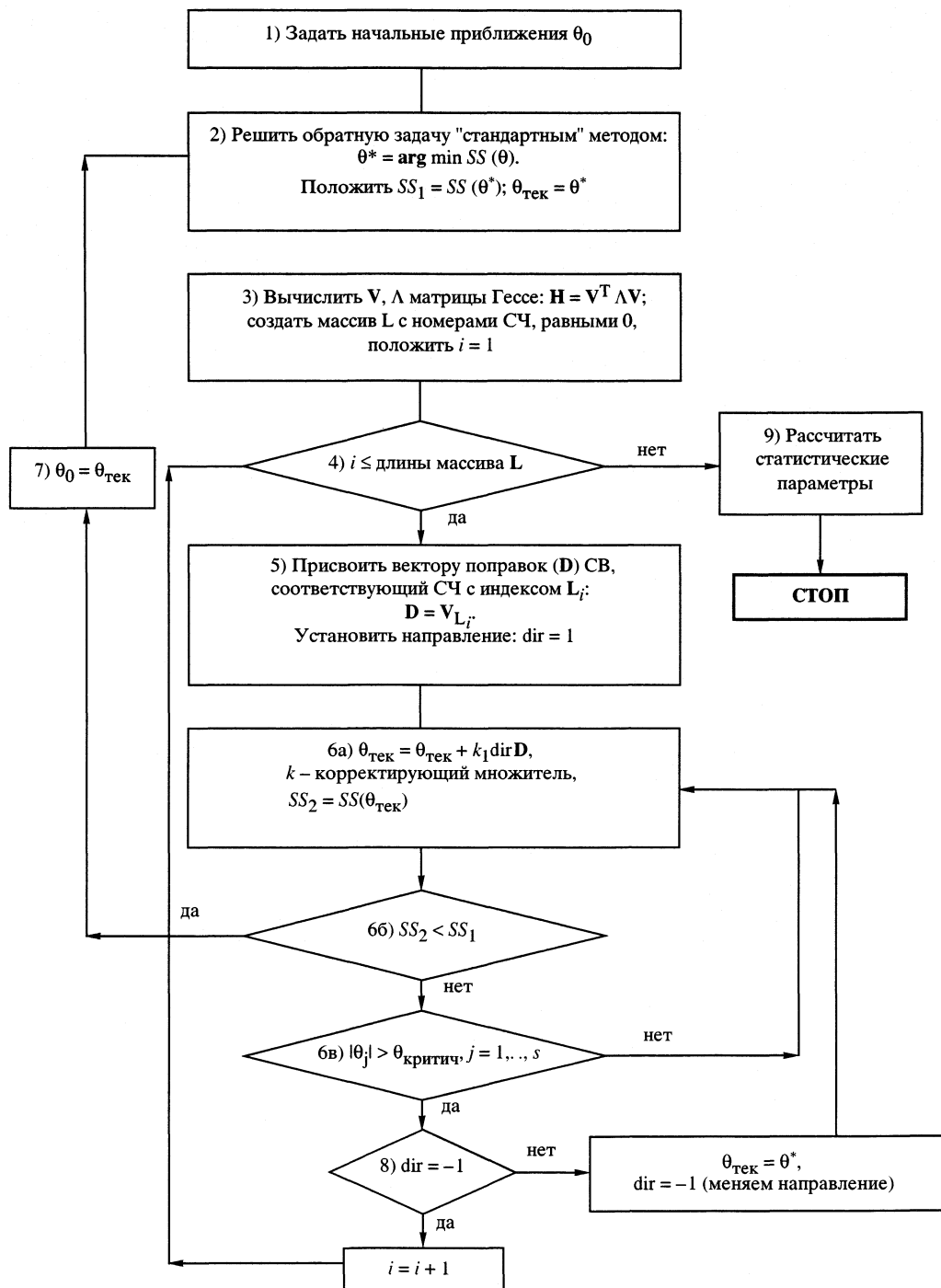


Рис. 2. Блок-схема алгоритма решения обратной задачи.

уровней погрешностей в данных, числа откликов. Положительные во всех случаях результаты испытаний указывают на общность алгоритма, общность лежащих в его основе правил и теоретических предпосылок, которые обсуждались выше.

В качестве примера, иллюстрирующего эффективность нового алгоритма, приведем решение “старой” задачи моделирования равновесий в

системах H^+ -этилендиамин (en)- M^{2+} по данным потенциометрического титрования [9], усложнив ее. Бьеррумом вначале была изучена и описана система H^+ -en, параметры которой оставались неизменными при описании систем H^+ -en- Mn^{2+} , H^+ -en- Fe^{2+} , H^+ -en- Co^{2+} и H^+ -en- Ni^{2+} . При таком подходе случайные погрешности ступенчатых констант протонирования этилендиамина стано-

влятся систематическими при отыскании констант образования комплексов. Для нивелирования систематических ошибок предложен прием самосогласования, сущность которого состоит в требовании адекватного описания всей совокупности экспериментальных данных [9], представленных объединенной матрицей плана, с использованием модели в виде обобщенной матрицы состава такой "ассоциированной" системы. Матрица состава содержит 14 уточняемых констант образования: двух констант протонирования $e\eta$ и 12 констант ступенчатого образования комплексов. Первые приближения логарифмов всех общих констант образования были заданы равными $\lg \beta_i = -10$. Разумеется, это сделано не потому, что посчитали такие приближения лучшими, а для иллюстрации возможностей программы. Найденные при этом самосогласованные вектора общих и частных ступенчатых констант сравнены с константами Я. Бьеррума в табл. 2. Практически во всех случаях (кроме, пожалуй, системы с Mn^{2+}) значения ступенчатых констант Я. Бьеррума "накрываются" 2σ -пределами найденных нами оценок констант. Тем не менее, самосогласованные константы предпочтительнее для использования при решении разнообразных прямых задач

моделирования, поскольку при этом используется больший объем информации о равновесиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
2. Демиденко Е.З. Линейная и нелинейная регрессии. М.: Финансы и статистика, 1981. 302 с.
3. Хартли Р., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
4. Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
5. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. 192 с.
6. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 38. № 2. С. 350.
7. Сборник научных программ на ФОРТРАНЕ. Вып. 2 / Пер. с англ. под ред. С.Я. Виленкина. М.: Статистика, 1974. 224 с.
8. Калинин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
9. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 308 с.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

© 2002 г. В. Н. Карцев*, М. Н. Родникова**, Й. Бартел***, С. Н. Штыков*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

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

***Институт физической и теоретической химии, Регенсбург, Германия

Поступила в редакцию 11.07.2001 г.

На основании большого экспериментального материала по изотермической сжимаемости и термическому коэффициенту объемного расширения, полученному на уникальной пьезометрической установке, рассчитано внутреннее давление широкого круга жидкостей в большом температурном интервале. Показано, что температурный коэффициент внутреннего давления является структурной характеристикой жидкости: для слабо ассоциированных жидкостей, структура которых близка к плотной упаковке, температурный коэффициент внутреннего давления положителен; для жидкостей с пространственной сеткой водородных связей – отрицателен; наибольшим отрицательным температурным коэффициентом внутреннего давления обладает вода, чья пространственная сетка водородных связей наиболее совершенна.

В работе [1] предложено рассматривать температурную зависимость внутреннего давления жидкостей как характеристику их структуры. Согласно [1], положительный температурный коэффициент внутреннего давления указывал на ажурность структуры и возможность существования в такой жидкости пространственной сетки водородных связей. Рассмотрим подробно этот вывод и проиллюстрируем его на имеющихся экспериментальных данных.

Внутренняя энергия моля гомогенной системы может быть представлена как сумма двух слагаемых:

$$U = U^{\text{ид}} + U^{\text{ММВ}},$$

где $U^{\text{ид}}$ – внутренняя энергия гипотетического идеального газа, а $U^{\text{ММВ}}$ – вклад, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями и превращающий идеальную систему в реальную [2]. Тогда частная производная внутренней энергии по объему запишется

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial V)_{T,x} &= (\partial U^{\text{ид}} / \partial V)_{T,x} + \\ &+ (\partial U^{\text{ММВ}} / \partial V)_{T,x} = (\partial U^{\text{ММВ}} / \partial V)_{T,x}, \end{aligned}$$

так как внутренняя энергия идеального газа является функцией только температуры. Величина $p_i = -(\partial U / \partial V)_{T,x}$ называется внутренним или статическим давлением [3]. Из этого определения следует, что внутреннее давление обусловлено межмолекулярными силами и определяется реакцией этих сил на деформирование объема в равновесном процессе изотермического расширения. Внутреннее давление идеального газа равно нулю, а

газа с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между частицами $p_i = -a/V^2$ [3].

В [4] обнаружена связь внутреннего давления с молекулярным давлением Лапласа. Равновесная термодинамика пользуется также понятием кинетического давления $p_k = T(\partial p / \partial T)_V = \alpha T / \beta_T$, вызванного тепловым движением молекул [3], $\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V$ – термический коэффициент объемного расширения, а $\beta_T = -(\partial V / \partial p)_T / V$ – изотермическая сжимаемость. Кинетическое давление идеального газа $p_k = RT/V$, а ван-дер-ваальсова газа $p_k = RT/(V - b)$ [3]. Внутреннее и кинетическое давления в системе взаимосвязаны [3]: $p_k + p_i = p$. Отсюда

$$p_i = p - p_k = p - (\alpha T / \beta_T). \quad (1)$$

Для большинства жидкостей $\alpha > 0$, а изотермическая сжимаемость – существенно положительная величина. При атмосферном давлении $p = p_{\text{атм}} \ll p_k$, поэтому $p_i < 0$. Исключением является вода, для которой в интервале температур 0–4°C значение $p_k \leq 0$, а $p_i \geq 0$. Итак, внутреннее давление стремится сблизить структурные единицы конденсированных сред.

Для большинства жидкостей отношение $p_{\text{атм}}/p_k < 10^{-3}$ [3, 5, 6]. Следовательно, пренебрежение $p = p_{\text{атм}}$ при вычислении p_i по формуле (1) приведет к погрешности менее 0.1%, при этом упрощается уравнение (1)

$$p_i = -\alpha T / \beta_T. \quad (2)$$

На рис. 1–3 приведены температурные зависимости p_i для *n*-алканов, *n*-спиртов, воды, диолов и

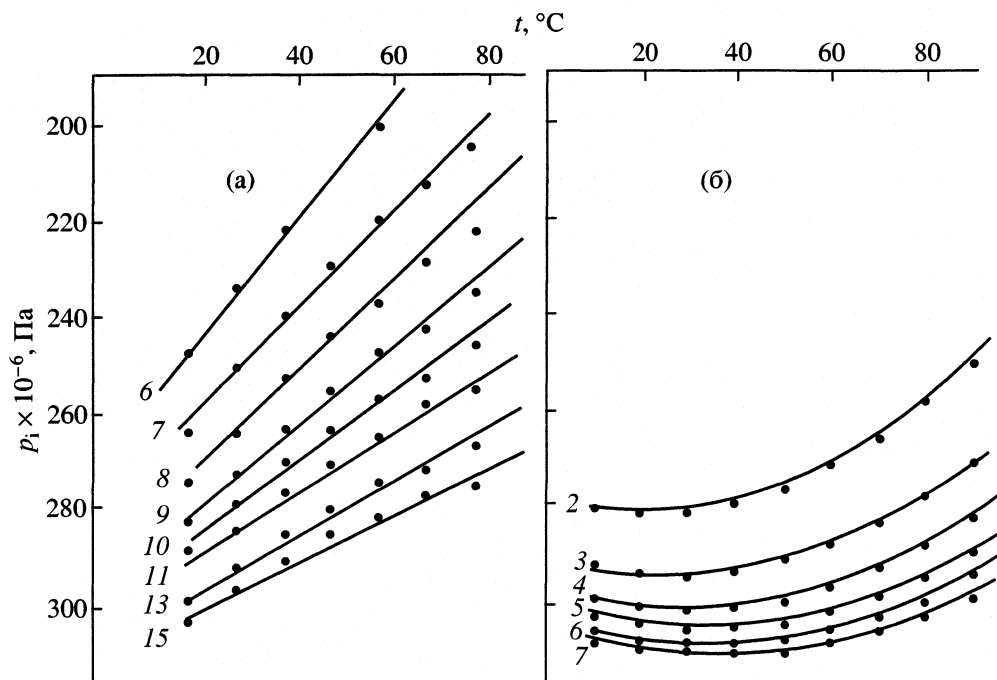


Рис. 1. Политермы внутреннего давления жидкостей гомологических рядов: а – *n*-алканы, б – *n*-спирты; цифры у линий – число атомов углерода углеводородной цепи молекул (*n*).

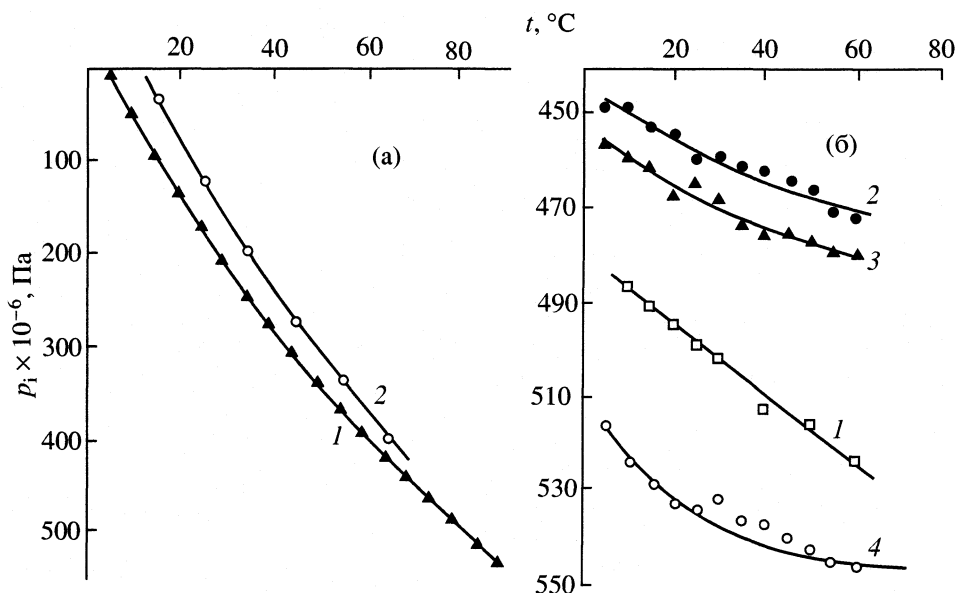


Рис. 2. Политермы внутреннего давления жидкостей с пространственной сеткой водородных связей; а: 1 – H_2O , 2 – D_2O ; б: 1 – этиленгликоль, 2 – 1,2-пропандиол, 3 – 1,3-пропандиол, 4 – 1,2-аминопропанол.

аминоспирта, вычисленные по формуле (2) с использованием нашего экспериментального материала, полученного на уникальной пьезометрической установке [7], а также с привлечением данных [5]. Видно, что характер температурной зависимости внутреннего давления жидкостей различен. По ее виду P_i жидкости можно разделить на два класса. К первому относятся жидкос-

ти, температурный коэффициент внутреннего давления которых больше нуля (*n*-алканы, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, *o*-, *n*- и *m*-ксилол, ацетон, т.е. жидкости с относительно слабым межмолекулярным взаимодействием). Отметим, что к указанной группе относятся и диамины (этилендиамин, 1,2-, 1,3-диаминопропан, 1,6-диаминогексан [8]), способные давать пространст-

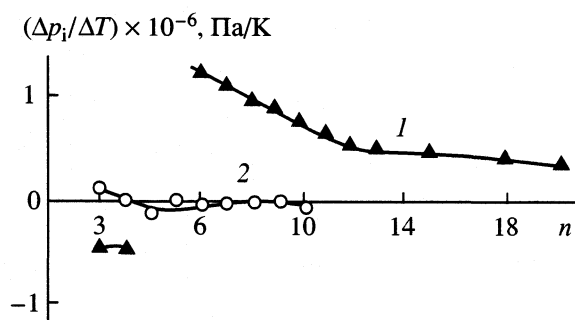


Рис. 3. Средние температурные коэффициенты внутреннего давления n -алканов (1), n -спиртов (2) и диолов (3) в интервале 10–50°C; n – число атомов углерода в углеводородной цепи молекулы.

венную сетку Н-связей. Но эта сетка в диаминах неустойчива, так как энергия Н-связей в них не превышает 4 ккал/моль, а наличие в их молекуле углеводородных мостиков обуславливает большое количество дефектов пространственной сетки Н-связей [1].

Ко второму классу относятся жидкости, температурный коэффициент внутреннего давления которых меньше нуля. Это жидкости с пространственной сеткой Н-связей: вода, этиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропандиолы, моноэтаноламин, 1,2-аминопропанол [6, 9]. В диолах и аминоспиртах, так же как и в диаминах, имеются дефекты пространственной сетки, обусловленные наличием углеводородных мостиков в их молекулах, но энергия водородных связей в этих соединениях в ~2 раза больше, чем в диаминах, поэтому и пространственная сетка Н-связей значительно более устойчива [1, 10, 11].

Внутреннее давление n -спиртов в интервале 0–40°C не зависит от температуры, т.е. их коэффициент $\Delta p_i/\Delta T = 0$ (рис. 1б). Напомним, что энергия Н-связей в спиртах ~6 ккал/моль, но образовывать пространственную сетку Н-связей они не могут, так как обладают только одним центром доноров протонов [1]. Структура спиртов слоистая: внутри каждого слоя молекулы связаны водородной связью, но между слоями – ван-дер-ваальсово взаимодействие [12].

Внутри каждого из рядов исследованных жидкостей со сходным молекулярным строением (n -алканы, n -спирты, H_2O и D_2O , диолы) величина температурного коэффициента внутреннего давления представляет собой слабо изменяющуюся функцию (рис. 3). Однако температурный коэффициент внутреннего давления претерпевает

сильные изменения при переходе от одного класса жидкости к другому. Так, для слабо ассоциированных n -алканов коэффициент $\Delta p_i/\Delta T$ положителен и составляет 1×10^6 Па/К. При переходе к n -спиртам он практически уменьшается до нуля, для аминоспиртов и диолов $\Delta p_i/\Delta T = -(0.5-0.7) \times 10^6$ Па/К. Наиболее совершенную сетку водородных связей имеет вода (дефекты связаны только с тепловым движением), и для нее $\Delta p_i/\Delta T$ имеет наибольшее отрицательное значение (-7×10^6 Па/К).

Таким образом, по изменению температурного коэффициента внутреннего давления жидкостей мы проследили трансформацию плотноупакованных или близких к ним структур жидкостей в ажурные структуры. Это позволяет нам сделать вывод, что температурный коэффициент внутреннего давления является структурной характеристикой жидкости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-33029 и 01-03-32649) и русско-немецкого совместного проекта (WTZ mit Rußland: RUS99/178).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
3. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1148 с.
4. Русанов А.И., Кротов Б.В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 38. № 1. С. 191.
5. Егоров Т.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 2. С. 216.
6. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Разумова А.Б. // Там же. 1994. Т. 68. № 10. С. 1915.
7. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Забелин Б.А. // Вопросы прикладной физики. Саратов, 1997. Вып. 3. С. 23.
8. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2232.
9. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Маркова В.Г. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2236.
10. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
11. Millero F.J., Lepple F.K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 3. P. 946.
12. Дорош А.К. Структура конденсированных систем. Львов: Вища школа, 1981. 175 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.13.+549.321

ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТАЦИОНАРНОГО
ПОТЕНЦИАЛА НА СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ
В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

© 2002 г. Г. В. Макаров*, Г. П. Рощупкина*, И. Г. Горичев**

*Липецкий государственный технический университет

**Московский педагогический государственный университет

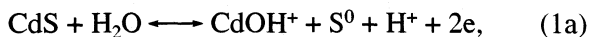
e-mail: gala@stu.lipetsk.ru

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

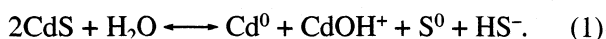
Сопоставлены теоретические и экспериментальные термодинамические данные сульфида кадмия в водной среде в предстационарном и стационарном состоянии при 298 К. Выявлена зависимость эмпирического стационарного потенциала CdS от концентрации HSO₄⁻-ионов, с учетом которой предложена термодинамически обоснованная схема саморастворения халькогенида.

Природа процессов, формирующих стационарный потенциал на халькогенидах металлов, представляет интерес для изучения гипергенеза сульфидных месторождений [1] и функционирования сульфидов (селенидов или теллуридов) в качестве ионселективных и индикаторных электродов [2] в аналитической химии. В продолжение работ [3] по полупроводниковым сульфидам на основании анализа диаграмм E–pH и измеренных хронопотенциограмм рассмотрен механизм формирования стационарного потенциала на сульфиде кадмия.

Анализ диаграммы E–pH изучаемой системы [4, 5] с использованием метода характеристической точки [6–8] показал (рис. 1), что термодинамически потенциалопределяющая реакция есть процесс одновременного образования окисленного и восстановленного состояния обоих компонентов халькогенида с участием растворителя:



или суммарно:



Парциальные вклады каждой реакции:

$$E_a = 0.5844 + 0.2955 \lg a_{\text{CdOH}^+} - 0.2955 \text{pH}, \quad (1\text{a}')$$

$$E_б = -0.8276 - 0.2955 \lg a_{\text{HS}^-} - 0.2955 \text{pH} \quad (1\text{б}')$$

в общей величине стационарного потенциала при pH ≠ const непостоянны.

Ранее установлено [9], а позднее подтверждено [10, 11], что в анодном растворении металлов или их соединений с неметаллами (карбиды, сульфиды и др.) принимают участие анионы кислот,

особенно те, которые в своем составе имеют незамещенные атомы водорода, например, гидрооксалат-ион (HC₂O₄⁻) и дигидрофосфат-ион (H₂PO₄⁻). Между процессами, протекающими на электроде в режиме поляризации и в отсутствие тока, суще-

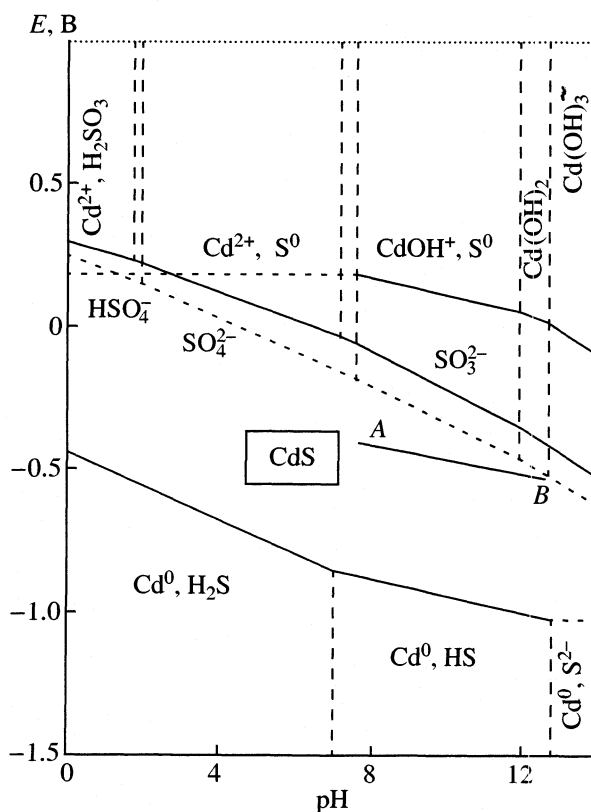


Рис. 1. Диаграмма состояния E–pH системы сульфид кадмия–вода, где AB – характеристическая прямая, отвечающая равновесию (1).

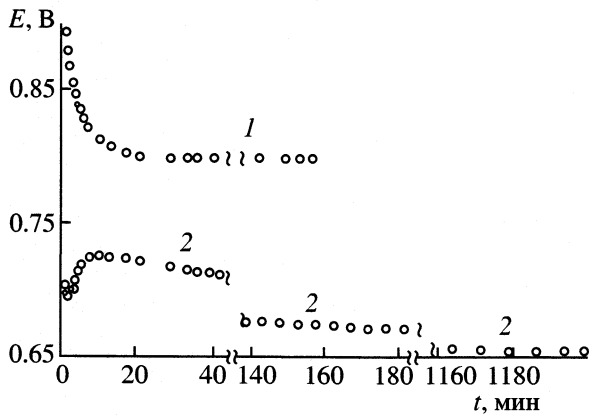


Рис. 2. Транзиент бестокового потенциала платины (1) и сульфида кадмия на платине (2). Состав раствора: 0.15 M Na₂SO₄ + 0.05 M H₂SO₄.

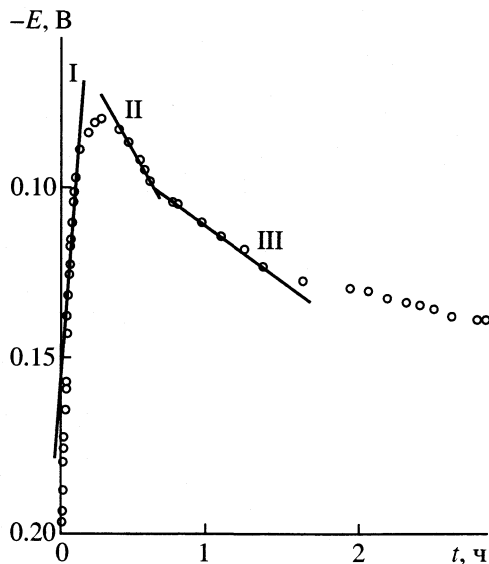


Рис. 3. Транзиент бестокового потенциала сульфида кадмия. Состав раствора см. рис. 2.

ствует корреляция [12, 13], определяемая строением двойного электрического слоя (ДЭС), во многом предопределяющим кинетику электрохимических процессов. Поэтому можно ожидать, что стационарный потенциал сульфида кадмия должен зависеть от флуктуаций концентрации и мольного соотношения ионов, а схема процесса формирования – отличаться от термодинамически возможной (1) и включать стадии с участием анионов кислоты.

Нами измерена зависимость стационарного потенциала сульфида кадмия (“х.ч.”, 99.8%) в порошке, выбранного с целью получения нивелированной величины $E_{\text{CdS, стац}}$, помещенного на Pt-основу ($S = 1.96 \times 10^{-7} \text{ м}^2$) в блок из органического стекла. Со стороны водной среды блок закрывали навинчивающейся крышкой с отверстием и бу-

мажной мембраной, позволяющей свободную диффузию ионов и молекул, но предотвращающую удаление твердого вещества в объем раствора. Масса сульфида кадмия составляла $70 \times 10^{-6} \text{ кг}$, температура системы – 298 К, растворы – серная кислота с добавлением сульфата натрия, электрод сравнения – хлорсеребряный. Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

Эмпирический потенциал насыпного электрода $E_{\text{нэ}}$ равен разности между ЭДС гальванической цепи и потенциалом электрода сравнения:

$$E_{\text{нэ}} = \text{ЭДС} - E_{\text{хэс}} \quad (2)$$

и является аддитивной величиной [14, 15]:

$$E_{\text{нэ}} = E_{\text{Me|Pt}} + IR_{\text{p-p}} + IR_{\text{M}} + IR_{\text{CdS}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{Pt|CdS}} + E_{\text{Pt|p-p}} + E_{\text{CdS|p-p}}, \quad (3)$$

где $E_{\text{Me|Pt}}$ – скачок потенциала между Pt-токосборником и внешним проводником тока, $IR_{\text{p-p}}$, IR_{CdS} , IR_{M} – падение потенциала в слое электролита, сульфиде кадмия и мембране, $E_{\text{дисп}}$ – суммарный скачок потенциала в суспензии, вызванный различной кристаллохимической ориентацией и анизотропией свойств CdS, $E_{\text{Pt|CdS}}$ – скачок потенциала на границе фаз (Pt|CdS), $E_{\text{Pt|p-p}}$ и $E_{\text{CdS|p-p}}$ – падение потенциала в контакте Pt и CdS с раствором.

Потенциал электрода сравнения и скачки потенциалов, за исключением двух последних, входящих в (3), остаются постоянными. Обозначая их сумму через A и сочетая указанные уравнения, можно найти искомую величину потенциала:

$$E_{\text{CdS|p-p}} = E_{\text{нэ}} - E_{\text{Pt}} - A \quad (4)$$

или его разность

$$\Delta E_{\text{CdS|p-p}} = \Delta E_{\text{нэ}} - \Delta E_{\text{Pt}}, \quad (5)$$

не зависящую от поправочного коэффициента A .

Хронопотенциограммы систем (рис. 2) свидетельствуют о том, что потенциал платины приближается к стационарному значению в течение ~20 мин (кривая 1). Третья фаза – сульфид кадмия изменяет не только абрис транзиента потенциала, но и увеличивает время установления равновесия в системе до 1200 мин (кривая 2). Следовательно, механизм равновесных процессов не зависит от природы подложки, а определен, по-видимому, адсорбционными и электрохимическими явлениями на границе раздела CdS|H₂SO₄ (x, M), Na₂SO₄ (y, M) (таблица). Наибольшие изменения E_{CdS} происходят сразу же после контакта халькогенида кадмия с раствором (рис. 3), транзиент потенциала которого включает три участка с наклонами 15.0, -7.0, -0.16 мВ/мин.

Эмпирические значения стационарных потенциалов дисперсионного сульфида кадмия на пла-

тине и собственно платины в водносульфатных растворах приведены на рис. 4, из которого следует линейная зависимость между E_{Pt} и pH раствора (кривые 1 и 2) как в растворе серной кислоты:

$$E_{Pt(H_2SO_4)} = 0.9151 - 0.0529pH \quad (6)$$

(pH 1.0...2.81),

так и при добавлении сульфата натрия

$$E_{Pt(H_2SO_4 + Na_2SO_4)} = 0.8990 - 0.0512pH \quad (7)$$

(pH 0.86...4.96).

Незначительное понижение формального потенциала и коэффициента $(\partial E/\partial pH)_T$ от 0.0529 до 0.0512 на платине при введении в систему сульфата натрия обусловлено увеличением соотношения между концентрациями SO_4^{2-} и HSO_4^- -ионов.

Стационарный потенциал сульфида кадмия на платине (рис. 4, кривые 3, 4) и рассчитанный по (4) (кривые 5, 6) напротив, увеличиваются с возрастанием pH раствора и свидетельствуют о том, что суммарный процесс формирования потенциала халькогенида включает стадию депротонизации, характеризующуюся $(\partial E/\partial pH)_T = \text{const} > 0$. Величина A действительно пренебрежимо мала, ибо рассчитанный (4) потенциал попадает в предел флуктуаций значений такового, измеренного на монокристалле [16].

Смена знака функции $(\partial E/\partial pH)_T$ наблюдается при величинах pH растворов, отвечающих постоянной концентрации HSO_4^- -ионов (равной ~ 0.004 М).

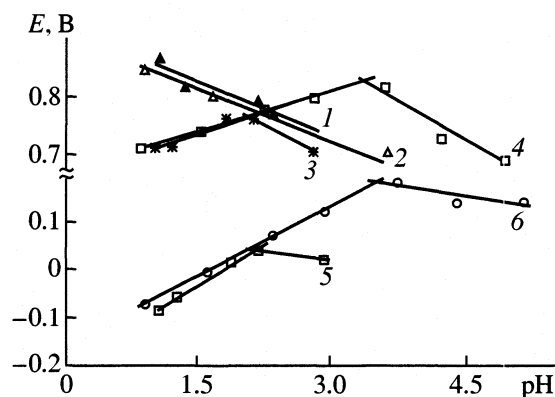


Рис. 4. Зависимость стационарного потенциала платины (1, 2), сульфида кадмия на платине (3, 4), сульфида кадмия (5, 6) от pH сернокислых (1, 3, 5) и кислых сульфатных (2, 4, 6) растворов при 298 К.

Изменение концентрации SO_4^{2-} -ионов в системе (таблица) не отражается ни на смене знака функции, ни на абрисе E -pH-кривых, что позволяет считать ответственными за формирование стационарного потенциала на сульфиде кадмия гидро-сульфат-ионы.

Для сульфида кадмия характерна полярность связи, о чем свидетельствует величина эффективного заряда атома металла (+0.77) [17].

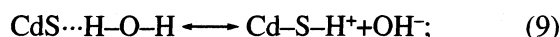
Схему саморастворения CdS можно представить следующим образом: адсорбция молекулы растворителя, ориентированной положительным полюсом по отношению к твердой фазе:



Стационарные потенциалы сульфидкадмиевого электрода (E) в растворах серной кислоты без (I) и с добавлением (II) сульфата натрия (α – мольная доля)

pH	$E, В$		$\alpha_{HSO_4^-}$	$\alpha_{SO_4^{2-}}$	[HSO_4^-], моль/л		[SO_4^{2-}], моль/л		[H^+] $\times 10^2$	[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]	
	I	II			I	II	I	II		I	II
0.86		-0.118	0.932	0.068		0.1864		0.0136	13.804		0.07
1.02	-0.128		0.895	0.105	0.0895	0.1790	0.0105	0.0210	9.549	0.12	0.12
1.19	-0.105		0.852	0.148		0.1700		0.0300	6.457		0.18
1.25			0.834	0.166	0.0417		0.0083		5.623	0.20	
1.51		-0.058	0.734	0.266		0.1470		0.0540	3.090		0.37
1.97	-0.036		0.488	0.512	0.0049		0.0051		1.072	1.04	
2.24		0.013	0.339	0.661		0.0680		0.1320	0.575		1.94
2.27	-0.017		0.324	0.676	0.0016		0.0034		0.537	2.13	
2.61	-0.033		0.180	0.820	0.0004		0.0016		0.245	4.00	
3.02		0.059	0.078	0.922		0.0160		0.1840	0.095		11.50
3.66		0.114	0.019	0.981		0.0040		0.1960	0.022		49.00
4.25		0.074	0.003	0.988		0.0010		0.1990	0.006		199.00
4.96		0.078	0.001	0.999		0.0002		0.1998	0.001		999.00

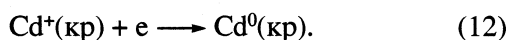
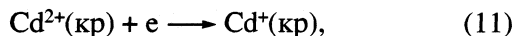
образование гидридного монослоя на поверхности электрода:



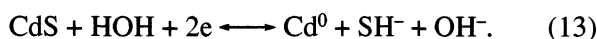
перераспределение электронной плотности между атомами серы, кадмия и водорода с последующим переходом гидросульфид-иона в раствор:



ступенчатое, с образованием неустойчивой одновалентной формы, восстановление иона кадмия в кристаллической решетке, оставшегося после перехода в раствор серы:

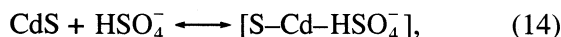


Суммируя стадии (8)–(12), имеем:

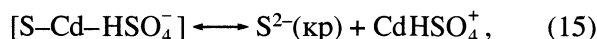


Саморастворению халькогенида в кислой среде сопутствует формирование молекулярного сероводорода: $\text{SH}^- + \text{H}^+ \longleftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{р})$, присутствие которого подтверждается органолептически и является одним из диагностических признаков сульфида кадмия при действии на него кислот [18].

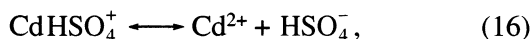
Если в поверхностном слое сульфида кадмия преобладают атомы металла, то схема может быть представлена следующими стадиями: сорбция положительно заряженными поверхностными атомами кадмия анионов кислоты:



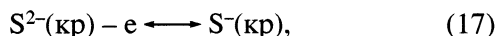
перераспределение электронной плотности в поверхностном адсорбционном комплексе с последующим отщеплением частицы гидросульфата кадмия:



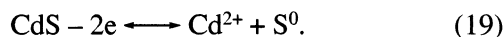
диссоциация перешедшей в раствор частицы на ионы:



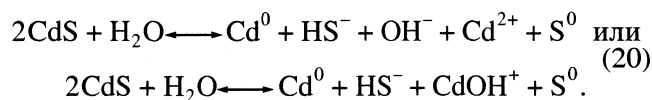
окисление халькогенной составляющей решетки с образованием элементной серы:



Суммируя стадии (14)–(18), получаем:



Брутто-уравнение процесса саморастворения сульфида кадмия с учетом вклада халькогенной (13) и металлической (19) составляющей можно представить как:



Таким образом, схема процесса саморастворения сульфида кадмия, независимо полученная графоаналитическим методом путем анализа диаграммы состояния $E_{\text{CdS}}-\text{pH}$ (1), совпадает с таковой (20), составленной на основании зависимости стационарного, экспериментально полученного потенциала от pH среды.

Авторы выражают искреннюю признательность К.А. Авдиенко за предоставленный сульфид кадмия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 160 с.
2. Лакиминараянайах Н. Мембранные электроды. Л.: Химия, 1979. 360 с.
3. Roschupkina G.P., Makarov G.V. // International Conference and Exhibition "Electrochemistry and surface technology". Moscow, Russia, 2001. P. 200.
4. Косарева Г.П., Дудкин А.В., Макаров Г.В. // Науч. труды ЛГТУ–ЛЭГИ. Липецк: Изд-во ЛЭГИ, 1999. С. 120.
5. Рошупкина Г.П., Макаров Г.В. // Тез. докл. XI Всерос. студенч. науч. конф. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург, 2001. С. 78.
6. Макаров Г.В., Батраков В.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2191.
7. Макаров Г.В., Воевода Н.Я., Батраков В.В., Кудашева Т.В. // Там же. 1993. Т. 67. № 8. С. 1573.
8. Макаров Г.В., Воевода Н.Я., Батраков В.В., Кудашева Т.В. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1338.
9. Одюбер Р. // Тр. 4-го совещания по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 410.
10. Салтыков С.Н. Равновесная термодинамика железоуглеродистых сплавов, их саморастворение в сернокислой и кинетика процессов при наложении тока в оксалатной среде с учетом кристаллической структуры. Дис. ... канд. хим. наук. Липецк: ЛГТУ, 2000. 149 с.
11. Коршунов В.Н. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1275.
12. Калужина С.А. Электрохимия и коррозия полупроводников. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1995. 120 с.
13. Подловченко Б.И. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 931.
14. Рошупкина Г.П., Макаров Г.В. // Тез. докл. IX науч. конф. "Проблемы химии и химической технологии". Тамбов, 2001. С. 89.
15. Рошупкина Г.П., Макаров Г.В. // Тез. докл. Всерос. науч. конф. "Молодежь и химия". Красноярск, 2001. С. 56.
16. Тягай В.А. Электрохимические свойства монокристаллов сульфида кадмия: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т полупроводников АН СССР, 1964. 131 с.
17. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука, 1967. 176 с.
18. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 558 с.

УДК 541.123:546.776

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ CoCl₂–NaBr И CoCl₂–KBr

© 2002 г. Е. Б. Крицкая, Б. П. Бурыйлёв, Л. П. Мойсов, Н. Б. Костенко

Научно-исследовательский институт по монтажным работам, Краснодар

Поступила в редакцию 06.09.2001 г.

Исследованы температуры кипения при разных давлениях для различных составов расплавов систем CoCl₂–NaBr и CoCl₂–KBr методом точек кипения в изобарическом варианте. Опытные данные представлены уравнениями $\lg p = B - A/T$. Получены зависимости с отрицательными отклонениями от закона Рауля. Рассчитаны термодинамические свойства расплавов.

Исследования в области высоких температур для взаимных систем на основе хлорида кобальта и бромидов натрия и калия к настоящему времени отсутствуют. Поэтому измерения давления пара имеют практический интерес для технологических процессов, связанных с очисткой веществ методами дистилляции. Если обменная реакция заторможена, а процессы испарения приближаются к равновесным, то представляется возможность оценки термодинамических величин. В свою очередь, это позволяет рассчитывать многие свойства растворов, в частности давление пара при любых составах и температурах.

Цель работы – измерение давления пара над двумя диагональными сечениями взаимных систем Co, Na||Cl, Br и Co, K||Cl, Br, расчет давления пара и других термодинамических величин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления сплавов использовали кристаллогидрат CoCl₂ · 6H₂O квалификации “ч.д.а.”, предварительно обезвоженный путем постепенного нагрева в течение 5–6 ч до 670 К под вакуумом, и бромиды натрия и калия квалификации “ч.д.а.”, обезвоженные при нагреве в течение 7–8 ч под вакуумом до 470 К. Компоненты взвешивали на аналитических весах и сплавляли, время соприкосновения с воздухом уменьшали до минимума.

Исследования выполняли методом точек кипения на установке, описанной в работах [1, 2]. Образцы помещали в печь сопротивления с платиновым нагревателем и длиной изотермической зоны более 10 см. Разрежение создавали форвакуумным насосом ВН-462М в диапазоне от 100 до 100000 Па, давление измеряли с помощью U-образного ртутного вакуумметра. Точность определения давления составляла ±70 Па. Печь сопротивления нагревалась с помощью автотрансформатора с редуктором, который приводился в движение низкооборотным электромотором. Образцы для

исследования помещали в кварцевую пробирку, которую фиксировали в средней части изотермической зоны печи. Термопару ПП (10% Rh) вводили в расплав на глубину 4–5 мм. Термо-ЭДС термопары измеряли электронным самописцем Н-37 и электронным усилителем постоянного тока И-37.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опытные данные для температур кипения при различных значениях давления в системах приведены в табл. 1 и 2. Эти результаты обработаны методом наименьших квадратов в случае описания температурной зависимости давления пара уравнением

$$\lg p = -A/T + B,$$

константы которого A и B вместе с вычисленными значениями энтальпий испарения и температур кипения представлены в табл. 3, где энтальпия испарения равна

$$\Delta H^{\text{исп}} = 19.14A,$$

а нормальная температура кипения составляет

$$T^{\text{нк}} = A/(B - 5.006).$$

Доверительные интервалы $\pm \Delta A$ меняются от 22 до 150, что соответствует погрешности в определении энтальпии испарения, равной 400–2900 Дж/моль; для константы B изменение $\pm \Delta B$ составляет от 0.020 до 0.110. Точность измеренных и аппроксимированных значений давления пара определяется доверительным интервалом $\lg p \pm \Delta \lg p$, величина которого зависит от температуры. Для разных составов величина $\Delta \lg p$ колеблется от 0.02 до 0.04, что соответствует относительной погрешности от 2 до 9%.

Для системы CoCl₂–KBr концентрационная зависимость энтальпии испарения претерпевает излом при $x_2 = 0.667$, что соответствует образованию

Таблица 1. Зависимость температур кипения (T , К) от давления (p , Па) для разного состава сплавов $\text{CoCl}_2\text{-NaBr}$ (x_1 – мол. доли, CoCl_2)

p	T	p	T	p	T	p	T	p	T
$x_1 = 0.281$		$x_1 = 0.430$		$x_1 = 0.591$		$x_1 = 0.701$		$x_1 = 0.776$	
4800	1148	4000	1101	2930	1058	4930	1102	3730	1028
8070	1186	9200	1188	4930	1103	7470	1137	11000	1107
14900	1266	17000	1234	7930	1150	9260	1156	21500	1164
8730	1223	26900	1286	15600	1249	12900	1185	28700	1186
8070	1218	8400	1181	39800	1292	3070	1067	37200	1241
		13300	1203	6000	1135	4070	1077	5400	1065
				9400	1171			13300	1123

Таблица 2. Зависимость температур кипения (T , К) от давления (p , Па) для разного состава сплавов $\text{CoCl}_2\text{-KBr}$

p	T	p	T	p	T	p	T	p	T	p	T
$x_1 = 1$		$x_1 = 0.720$		$x_1 = 0.646$		$x_1 = 0.460$		$x_1 = 0.254$		$x_1 = 0$	
2530	1067	4130	1121	4130	1153	2270	1174	730	1211	1600	1246
2530	1063	6000	1145	6070	1173	4270	1178	2330	1233	2930	1295
5070	1089	7000	1153	6330	1175	5200	1202	8870	1253	3670	1315
9330	1128	8870	1171	8930	1202	5870	1228	1000	1276	6600	1364
11130	1131	10730	1184	12650	1233	9470	1280	3200	1302	10270	1395
12800	1139	14000	1209	16800	1252	11060	1292	1470	1376	12860	1424
14600	1147	17660	1223	19460	1285	14400	1349	$x_1 = 0.191$		16000	1449
21460	1180	30260	1266			16470	1373	1670	1201		
28660	1201	38530	1288					2470	1222		
33860	1218							3870	1259		
41260	1234							5600	1284		
								10930	1335		

соединения $2\text{KBr} \cdot \text{CoCl}_2$. Соединения $2\text{KCl} \cdot \text{CoCl}_2$ [3] и $2\text{KBr} \cdot \text{CoBr}_2$ [4] более устойчивы в системах $\text{CoCl}_2\text{-KCl}$ и $\text{CoBr}_2\text{-KBr}$, как это следует из их диаграмм плавкости. Точка перегиба заметна и на кривой зависимости нормальной температуры кипения от состава расплава.

Сопоставление полученных в этой работе результатов с данными исследований [1], [5] для чистых CoCl_2 , NaBr и KBr выполнено при 1150, 1200 и 1250 К (табл. 4).

Для дихлорида кобальта наши результаты при низких температурах почти совпадают с данными [1], а при высоких – с данными [5], различие составляет всего ~1%. Для бромида натрия результаты измерений значительно ниже, чем в [5], данные для него нуждаются в уточнении. Для бромида калия давление несколько ниже, чем [5, 7], но различие не превышает 15–20%.

Полученные впервые в данной работе результаты измерения давления насыщенного пара, энтальпии испарения и температуры кипения для систем $\text{CoCl}_2\text{-NaBr}$ и $\text{CoCl}_2\text{-KBr}$ достоверны и мо-

гут быть использованы для выполнения термодинамических расчетов.

Общее давление в системах $\text{CoCl}_2\text{-NaBr}$ и $\text{CoCl}_2\text{-KCl}$ при наличии двух компонентов без учета димеризации и комплексообразования в парах определяется уравнением

$$p = p_1^0 x_1 f_1 + p_2^0 x_2 f_2, \quad (1)$$

где p , p_1^0 , p_2^0 – соответственно общее давление и давление чистых компонентов 1 и 2; x_1 и x_2 – их мольные доли; f_1 и f_2 – коэффициенты активности компонентов. Поскольку давление пара бромидов натрия и калия более чем в 30 раз меньше давления пара хлорида кобальта, оценку коэффициента активности хлорида кобальта выполняли по обобщенному уравнению закона Рауля:

$$f_1 = p_1/p_1^0 x_1, \quad (2)$$

где значение p_1 в первом приближении принимали равным общему давлению в системе. Последующими приближениями можно добиться практичес-

Таблица 3. Постоянные величины в уравнении зависимости давления пара от температуры и значения энтальпий испарения (кДж/моль) и температур кипения

x_1	A	B	T, K	$\Delta H^{\text{исп}}$	$T^{\text{нк}}$, K
CoCl₂-NaBr					
1.00	9323	12.232	1063-1234	178.4	1290
0.776	7004	10.364	1028-1241	134.1	1307
0.701	6343	9.459	1067-1185	121.4	1225
0.591	5933	9.046	1058-1292	113.6	1469
0.430	6508	9.499	1101-1285	124.6	1488
0.281	5562	8.530	1148-1266	106.5	1578
0	9445	11.041	1279-1390	180.8	1565
CoCl₂-KBr					
0.191	9627	11.248	1201-1335	184.4	1542
0.254	9730	11.316	1211-1376	186.3	1542
0.460	5835	8.514	1174-1373	111.7	1654
0.646	7627	10.276	1153-1285	146.1	1447
0.720	8305	11.036	1121-1288	159.0	1377

ки полного соответствия найденной в эксперименте величины общему давлению, рассчитанному по уравнению (1) с учетом активности компонентов.

Расчет коэффициентов активности, выполненный на основании тензиметрических измерений, показывает отрицательные отклонения от закона Рауля. Если для концентрационной зависимости коэффициентов активности использовать уравнения [8]

$$RT \ln f_1 = (Q_1 - Q_2)(1 - x_1)^2 + 2Q_2(1 - x_1)^3,$$

$$RT \ln f_2 = (Q_1 + 2Q_2)(1 - x_2)^2 - 2Q_2(1 - x_2)^3,$$

то с их помощью можно описать затем и другие термодинамические свойства растворов.

Из соотношений (2) находим для системы $\text{CoCl}_2\text{-KBr}$ константы Q_1 и Q_2 (Дж/моль), которые приведены ниже:

T, K	1150	12000	1250
Q_1	38660	52720	59000
Q_2	37780	51040	64020

Таблица 4. Давление насыщенного пара (Па) дихлорида кобальта, бромидов натрия и калия по данным авторов (*) и работ [1, 5, 6]

T, K	CoCl ₂			NaBr		KBr		
	[1]	[5]	*	[5]	*	[5]	[6]	*
1150	13400	15200	13300	420	670	573	640	493
1200	25400	30800	29000	890	1480	1187	1306	1000
1250	45000	58500	59400	1750	3050	2293	2493	1906

Зависимость констант Q_1 и Q_2 (Дж/моль) от температуры можно описать с помощью уравнений

$$Q_1 = 220920 - 225.9T,$$

$$Q_2 = -263910 + 262.3T.$$

Из этих соотношений определяются концентрационные зависимости интегральных избыточных термодинамических величин для системы $\text{CoCl}_2\text{-KBr}$.

Для избыточной энергии Гиббса имеем

$$\Delta G_{\text{изб}} = (220920 - 225.9T)x_1x_2 + (-263910 + 262.3T)x_1x_2^2.$$

Для избыточной энтропии с учетом

$$\Delta S_{\text{изб}} = -d\Delta G_{\text{изб}}/dT$$

получим

$$\Delta S_{\text{изб}} = 225.9x_1x_2 - 262.3x_1x_2^2.$$

Для энтальпии смешения

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta G_{\text{изб}} + T\Delta S_{\text{изб}}$$

находим

$$\Delta H_{\text{см}} = 220920x_1x_2 - 263910x_1x_2^2.$$

Парциальные величины определяем из следующих соотношений [9]:

$$y_1 = y + (1 - x_1)dy/dx_1,$$

$$y_2 = y + (1 - x_2)dy/dx_2.$$

Тогда для избыточных парциальных энергий Гиббса получим

$$\Delta \bar{G}_{1\text{изб}} = (484820 - 4883T)(1 - x_1)^2 + (-527810 + 524.7T)(1 - x_1)^3,$$

$$\Delta \bar{G}_{2\text{изб}} = (-306900 - 298.7T)(1 - x_2)^2 - (-527810 + 524.7T)(1 - x_2)^3.$$

Для избыточных парциальных энтропий смешения находим

$$\Delta \bar{S}_{1\text{изб}} = 483.3(1 - x_1)^2 - 524.7(1 - x_1)^3,$$

$$\Delta \bar{S}_{2\text{изб}} = -298.7(1 - x_2)^2 + 524.7(1 - x_2)^3.$$

Для парциальных энтальпий смешения имеем

$$\Delta \bar{H}_{1\text{см}} = 484820(1 - x_1)^2 - 527810(1 - x_1)^3,$$

$$\Delta \bar{H}_{2\text{см}} = -306900(1 - x_2)^2 + 527810(1 - x_2)^3.$$

Вычисленные по справочным данным [10] значения энергий Гиббса образования бромида натрия и хлорида кобальта при 1250 К составляют -270000 и -175000 Дж/моль, а соответствующие константы равновесия 2×10^{11} и 2×10^7 , а для бромида калия -285800 Дж/моль и соответственно $K = 1 \times 10^{12}$. При давлениях в системе, близких к атмосферному, давления газообразного галогена в газовой фазе малы. Поэтому при рассматриваемых температурах давлением разложения галогенидов можно пренебречь.

В связи с возможным обменным взаимодействием в этих системах для установления термодинамических характеристик всех компонентов требуется учет образования CoBr_2 и NaCl (KCl). Тогда термодинамические величины целесообразно рассчитывать, как показано в работе [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурыйлёв Б.П., Миронов В.Л., Цемехман Л.Ш. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1974. № 1. С. 83.
2. Починок Т.Б., Бурыйлёв Б.П. // Комплексное использование минерального сырья. 1979. № 2. С. 21.
3. Коржунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Справочник. Л.: Химия, 1972. С. 384.
4. Seifert H.J., Al-Khudair J. // J. Inorg. nucl. Chem. 1975. V. 37. № 7. P. 1625.
5. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965. С. 460.
6. Бурыйлёв Б.П., Миронов В.Л., Цемехман Л.Ш. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 4. С. 663.
7. Корнилов Н.И., Бурыйлёв Б.П., Миронов В.Л. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. Свердловск, 1979. С. 103.
8. Бурыйлёв Б.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1964. № 4. С. 65.
9. Вагнер К. Термодинамика сплавов / Под ред. А.А. Жувицкого. М.: Металлургиздат, 1957. С. 179.
10. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1965. С. 240.
11. Blander M., Topol L.E. // Electrochimica Acta. 1965. V. 10. P. 161.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛКИЛ-трет-АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ C₇, C₈**

© 2002 г. Р. М. Варущенко*, Л. Л. Пащенко*, А. Ю. Чуркина**, А. В. Шабанова**

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

**Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 20.09.2001 г.

Определено давление насыщенного пара этил-трет-амилового эфира в области температур 318–374 К и давлений 13.4–99.6 кПа. Получены уравнения температурной зависимости давления пара и энтальпий испарения. Рассчитана нормальная температура кипения соединения, $T_{\text{кип.н}} = 374.82$ К. Калориметрическим методом измерена энтальпия испарения при 298.15 К, $\Delta_v H = 38.19 \pm 0.16$ кДж/моль. Определена плотность эфира в интервале температур 293–303 К. Полученные данные по давлению пара и плотностям использованы для расчета критических параметров этил-трет-амилового эфира по закону соответственных состояний. На основе литературных и полученных нами величин энтальпий испарения, образования и теплоемкостей алкил-трет-алкиловых эфиров C₇, C₈, соответствующих спиртов и *изо*-олефинов рассчитаны константы равновесия, стандартные энтальпии и энтропии реакций синтеза эфиров в области температур 298–383 К. Полученные величины сравнены с имеющимися в литературе экспериментальными данными по равновесиям этих реакций в газовой и жидкой фазах в зависимости от температуры.

Алкил-трет-алкиловые эфиры с числом атомов углерода в молекуле, 5–8 находят все возрастающее применение в качестве высокооктановых, экологически чистых добавок к моторным топливам [1]. Выбор эфиров для этих целей проводится на основе данных по ряду физико-химических свойств [1]: давлению насыщенного пара, нормальным температурам кипения, энтальпиям сгорания и испарения, плотностям и теплоемкостям. В предыдущих работах [2–4] нами определены термодинамические свойства: *n*-пропил-трет-бутилового (I), *изо*-пропил-трет-бутилового (II), *изо*-бутил-трет-бутилового (III) и *n*-бутил-трет-бутилового эфиров. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена определению свойств этил-трет-амилового эфира (IV) и изучению термодинамических функций реакций синтеза перспективных добавок к бензинам I–IV.

В литературе имеются данные по температурной зависимости давления насыщенного пара эфира IV [5]. Давление пара определено сравнительным эбулиометрическим методом в области температур 320–374 К. Чистота вещества по данным ГЖХ-анализа 99.95 мол. %. Расхождение между температурами кипения, измеренными при одинаковых давлениях пара в ряде опытов в 3–5 раз превышает инструментальную погрешность измерения температуры, 0.01 К, что можно объяснить отсутствием термодинамического равновесия в эбулиометре или частичным разложе-

нием эфира на этиловый спирт и *изо*-амилен. В [6] определена плотность IV в области температур 288.15–303.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-этил-2-этоксипропан (этил-трет-амиловый эфир) синтезировали при взаимодействии этанола с *изо*-амиленом при 323 К в присутствии катализатора – сульфокатионита КУ-23. Эфир после синтеза промывали водой для удаления примеси спирта, сушили над Na₂SO₄ и перегоняли под вакуумом. По данным ГЖХ-анализа чистота образца составляла 99.9 мас. %, чувствительность анализа 0.01 мас. %. Количество примесей, найденное калориметрическим методом по депрессии точки плавления, равно 0.13 мол. % [7]. Примесью в эфире являлся этанол.

Температурную зависимость давления насыщенного пара определяли сравнительным эбулиометрическим методом. Установка и методика определений описаны в [8, 9]. В табл. 1 приведены данные по давлению пара и температурам кипения IV. Значение $T_{\text{кип}}$ при давлении 20.854 кПа, измеренное повторно после снятия всей *p*-*T*-кривой, согласуется в пределах погрешностей с первоначальной величиной, что доказывает неизменность состава вещества в процессе эбулиометрических определений. К экспериментальным величинам давления пара (*p*), вводили поправки на примесь, рассчитанные по закону Рауля для

Таблица 1. Давления насыщенного пара и температуры кипения этил-трет-амилового эфира

$P_{\text{экс}}$	p_1^0	T	$P_{\text{экс}}$	p_1^0	T
13.417	13.405	317.847	45.798	45.735	349.634
16.800	16.784	323.120	56.102	56.020	355.660
20.854	20.832	328.385	67.498	67.393	361.382
25.053	25.025	333.032	81.566	81.431	367.491
		333.036*	93.170	93.010	371.910
30.897	30.860	338.578	95.327	95.162	372.672
37.222	37.174	343.720	99.572	99.397	374.180

Примечание. Давления, соответствующие положениям контактов манометра ($P_{\text{экс}}$, кПа), получены как средние значения при градуировке манометра по воде и *n*-декану; p_1^0 , кПа – давления пара, рассчитанные с учетом влияния примеси по (1); температура соответствует МТШ-90. Звездочкой отмечено контрольное значение $T_{\text{кип}}$, измеренное повторно после снятия всей *p*-*T*-кривой.

Таблица 2. Калориметрическое определение равновесной энтальпии испарения, ($\Delta_v H$), этил-трет-амилового эфира при 298.15 К ($M = 116.20134$ г/моль)

$I \times 10^3$	T	m	$\Sigma(\Delta m)$	$\Delta_v H$
24.414	1108.86	0.10116	0.00105	38.040
24.793	1070.45	0.10032	0.00112	38.219
24.726	916.34	0.08573	0.00108	38.133
24.720	919.31	0.08657	0.00115	37.893
24.633	967.78	0.09042	0.00107	37.868
24.835	1088.39	0.10186	0.00096	38.334
24.474	980.99	0.09006	0.00098	38.006
24.503	989.31	0.09013	0.00091	38.360

Примечание. Поправка на “нуль”-эффект (формула (2)), составляющая $\Delta(\Delta_v H) = -0.05$ кДж/моль, вводилась в каждом опыте. Погрешность $\Delta_v H$ выражена 95 %-ным доверительным интервалом. Среднее значение $\Delta_v H$ равно 38.11 ± 0.16 . Сопротивление нагревателя $R_n = 49.65035$ Ом.

двухкомпонентного раствора при допущении, что эфир и этанол образуют идеальный раствор:

$$p = p_1^0(1 - x_2) + p_2 x_2, \quad (1)$$

где p_1^0 – давление пара чистого вещества, p_2 – давление пара этанола, x_2 – мольная доля последнего, равная 0.0013. Поправка на примесь этанола в пересчете на нормальную температуру кипения составляет 5×10^{-2} К.

Энтальпию испарения эфира, ($\Delta_v H$), измеряли в адиабатическом калориметре [8] с использованием газа-носителя (азот) для ускорения испарения вещества. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по калориметрическому определению

энтальпии испарения. Равновесную величину $\Delta_v H$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta_v H = \{ (I^2 R t) / [m_{\text{вак}} - (\Delta m_1 + \Delta m_2)] \} M + \Delta(\Delta_v H), \quad (2)$$

где $I^2 R t$ – электрическая энергия, введенная в нагреватель калориметра для компенсации эндотермического теплового эффекта испарения вещества, $m_{\text{вак}}$ – навеска вещества в вакууме, Δm_1 и Δm_2 – поправки на потерю вещества в подготовительных операциях и на насыщение паром пространства, освободившегося в результате испарения жидкости; $\Delta(\Delta_v H)$ – поправка на “нуль”-эффект, экзотермический тепловой эффект, обусловленный пропуском азота через калориметр при пониженном давлении.

Плотности эфира, (ρ), определяли в кварцевом пикнометре ($V \sim 1$ см³) с точностью $\pm 4 \times 10^{-4}$ г см⁻³. Значения $\rho = 0.7652, 0.7614$ и 0.7560 г см⁻³ при температурах 293.15, 298.15 и 303.15 К соответственно аппроксимировали уравнением:

$$\rho, (\text{г см}^{-3}) = 1.0353 - 0.00092T. \quad (3)$$

Полученные данные о плотностях согласуются в пределах погрешностей с результатами [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические свойства этил-трет-амилового эфира

Данные о давлении пара и температурах кипения аппроксимировали температурной зависимостью $-RT \ln p = F(T)$, полученной на основании уравнения Клаузиуса–Клапейрона по методике, описанной в [8, 9]. Получены уравнения температурных зависимостей давления насыщенного пара и энтальпий испарения:

$$\ln p [\text{кПа}] = A + B/T + C \ln T + DT, \quad (4)$$

$$\Delta_v H = R(-B + CT + DT^2)\Delta Z \pm \{ S(\Delta_v H) + \Delta(\Delta Z)\Delta_v H \}, \quad (5)$$

где коэффициенты $A = 274.6506$, $B = -12659.25$, $C = -43.3183$ и $D \times 10^3 = 54.60069$, ΔZ – разность факторов сжимаемости пара и жидкости, учитывающая отклонения паров от идеальности, $S(\Delta_v H)$ – погрешность энтальпии испарения, обусловленная ошибками *p*-*T*-данных и $\Delta(\Delta Z)$ – погрешность расчета ΔZ , принятая равной 1% [8]. Величину $S(\Delta_v H)$ рассчитывали по уравнению:

$$S\{\Delta_v H(T), \text{Дж/моль}\} = \pm t_{0.05} [a + b\{(T, \text{К}) + c\}^2 + d\{e + f(T, \text{К}) - 0.5(T, \text{К})^2\}^2]^{1/2}, \quad (6)$$

где $a = 47.98$, $b = 0.861$, $c = -348$, $d \times 10^3 = 37.18$, $e = -60001$, $f = 346.7$.

Статистический анализ коэффициентов уравнений (4) и (5), проведенный на основе неравенства [8],

$$F_{\text{расч}} = D^2/S^2(D) \geq F_{0.05}(1, f) \quad (7)$$

показал значимое отличие от нуля коэффициента D , имеющего максимальную погрешность, $F_{\text{расч}} = 22.2 > F_{0.05}(1, 9) = 5.12$. Здесь $F_{\text{расч}}$ и $F_{0.05}$ – расчетное и найденное из таблиц значения критерия Фишера, $f = n - 4 = 9$, n – число экспериментальных точек.

Ниже приведены свойства исследуемого соединения, рассчитанные по уравнениям (4)–(6): давление насыщенного пара при 298.15 К 5.261 кПа, нормальная температура кипения, $T_{\text{кип.н}} = 374.824$ К, энтальпии испарения при 298.15 К и $T_{\text{кип.н}}$, и стандартная величина $\Delta_v H$, полученная прямым калориметрическим методом равны 38.03 ± 0.57 , 32.61 ± 0.45 и 38.19 ± 0.16 кДж/моль соответственно. Поправки на переход к стандартному состоянию, рассчитанные аналогично [8], составляют 0.08 кДж/моль при 298.15 К и 0.60 кДж/моль при $T_{\text{кип.н}}$ соответственно. Имеющиеся в литературе данные по нормальной температуре кипения IV, $T_{\text{кип.н}} = 374.70$ К [5] на 0.12 К ниже полученной нами величины, что можно объяснить вышеуказанными ошибками определения p – T -параметров в [5]. Литературный источник величины $T_{\text{кип.н}} = 375.2$ К, приведенной в справочнике [10], недоступен. Стандартные величины энтальпий испарения при 298.15 К, полученные нами двумя независимыми методами, согласуются в пределах погрешностей, что доказывает их надежность.

На основе экспериментальных данных по давлению пара и плотностям рассчитаны критические параметры эфира (IV):

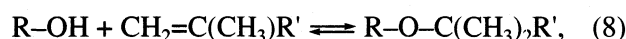
$T_{\text{кр}} = 542.46$ К, $V_{\text{кр}} = 442$ см³/моль; $P_{\text{кр}} = 2.654$ МПа и критерий термодинамического подобия, $A'_{\text{к.п}} = 1.185$. Расчет проводили по закону соответственных состояний [11, 12], который позволяет также получить псевдокритические параметры $T^* = 741$ К и $P^* = 19.26$ МПа, необходимые для экстраполяции давления пара в область критической точки по эмпирическому уравнению бинодали, приведенному в [11]. Погрешности расчета $T_{\text{кр}}$, $V_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$ составляют $\pm(1; 1-2 \text{ и } 3-5)\%$, соответственно [12].

Для проверки достоверности величин критических параметров IV и выявления взаимной согласованности данных о $V_{\text{кр}}$ эфиров I и IV рассчитан вклад, $\Delta V_{\text{кр}}[\text{O}(\text{C}_2)(\text{C}_3)]$, в величину $V_{\text{кр}}$ атома кислорода, связанного со вторичным и третичным атомами углерода в молекуле. Значения $\Delta V_{\text{кр}}[\text{O}(\text{C}_2)(\text{C}_3)]$, рассчитанные по данным о $V_{\text{кр}}$ эфиров IV и I [3] и вкладам CH_3 - и CH_2 -групп в критический объем [13], составляют 43.2 и 41.8 см³/моль, соответственно. Расхождение меж-

ду величинами $\Delta V_{\text{кр}}[\text{O}(\text{C}_2)(\text{C}_3)]$, 1.4 см³/моль, существенно меньше погрешностей расчета $V_{\text{кр}}$, что доказывает взаимную согласованность и надежность данных о критическом объеме эфиров I и IV. Средняя величина вклада $\Delta V_{\text{кр}}[\text{O}(\text{C}_2)(\text{C}_3)] = 42.5 \pm 0.7$ см³/моль рекомендуется для расчета критического объема аддитивным методом [13] по вкладам отдельных групп атомов в молекуле соединения.

Термодинамические характеристики реакций этерификации

Основным методом синтеза простых эфиров является равновесная реакция алкилирования соответствующих спиртов *изо*-олефинами в присутствии катализатора:



где R и R' – алкильные радикалы. Реакция (8) используется также для извлечения *изо*-олефинов, (C₄–C₅), из газовых фракций пиролиза и каталитического крекинга нефти [14]. Для выбора оптимальных условий получения эфиров и выделения *изо*-олефинов из газовых смесей необходимы данные по термодинамическим характеристикам реакций синтеза и распада эфиров. Термодинамические свойства алкил-*трет*-алкиловых эфиров, полученные нами ранее [2–4] и в настоящей работе, использованы для расчета и анализа термодинамических функций реакций этерификации.

Промышленный синтез алкил-*трет*-алкиловых эфиров проводится в жидкой фазе в присутствии катализатора–сульфокатионита КУ-23 при 323–353 К [15, 16]. В литературе имеются экспериментальные данные по термодинамическим и кинетическим характеристикам жидкофазных реакций синтеза (8) в области температур 323–413 К [15, 17]. Константы равновесия реакций (8) в жидкой фазе, K_x , рассчитывались по хроматографическим данным о концентрациях компонентов реакции. При этом величины K_x сильно зависели от состава реакционной смеси вследствие ее отклонения от идеальности. Постоянство концентрационных констант достигалось при трехкратном избытке спирта в смеси.

Полученные значения K_x использованы для оценки равновесной степени превращения *изо*-олефина в эфир и расчета изменения энтальпии, $\Delta_r H_m$, и энтропии $\Delta_r S_m$, реакции (8) на основе линейной зависимости $\ln K_x$ от $1/T$ в приближении постоянства величин $\Delta_r H_m$ и $\Delta_r S_m$ в исследованном температурном интервале. Термодинамические константы равновесия, K_p , рассчитывались на основе величин K_x , давления насыщенных паров и коэффициентов активности компонентов реакции, найденных методом UNIFAC [18, 19].

Таблица 3. Энтальпии ($\Delta_r H_m^\circ$, кДж/моль), энтропии ($\Delta_r S_m^\circ$, Дж/(К моль)) изобарно-изотермический потенциал (ΔG_m° , кДж/моль) и константы равновесия (K_a и K_p) реакций синтеза *n*-пропил-*трет*-бутилового эфира I в газовой и жидкой фазах)

T, К	$-\Delta_r H_m^\circ$	$-\Delta_r S_m^\circ$	$-\Delta G_m^\circ$	K_p	$-\Delta_r H_m^\circ$	$-\Delta_r S_m^\circ$	$-\Delta G_m^\circ$	K_a
	газовая фаза				жидкая фаза			
298.15	68.56	182.8	14.06	289.62	37.64	73.3	15.78	585.87
313.15	68.79	183.5	11.33	85.93	37.50	72.7	14.73	287.659
323.15	68.85	183.6	9.52	34.68	37.47	72.6	14.01	184.312
333.15	68.80	183.5	7.67	15.88	37.49	72.6	13.30	121.033
343.15	68.73	183.2	5.86	7.78	37.55	72.8	12.57	81.562
353.15	68.64	182.8	4.08	4.03	37.66	73.2	11.81	56.183
363.15	68.56	182.4	2.32	2.17	37.82	73.6	11.09	39.452
373.15	68.17	181.2	0.56	1.17	38.02	74.1	10.37	28.168
376.15	68.01	180.8	0.00	1.00	–	–	–	–
383.15	67.84	180.2	-1.20	0.68	38.27	74.8	9.61	20.445
513.15	–	–	–	–	38.29	74.9	0.00	1.00

Примечание. Погрешности величин $\Delta_r H_m^\circ$ (г), $\Delta_r S_m^\circ$ (г), $\Delta_r H_m^\circ$ (ж) и $\Delta_r S_m^\circ$ (ж) в каждом ряду постоянны и равны 2.2, 3.9, 2.2 и 2.6 соответственно.

Погрешности констант равновесия K_x и K_p и функций $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ составляют 2–10%. В настоящей работе термодинамические константы в газовой и жидкой фазах получены для области температур 298–383 К, включающей оптимальные температуры синтеза 323–353 К. Уточнены величины $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$, K_a и K_p реакций (8) и изучены их температурные зависимости.

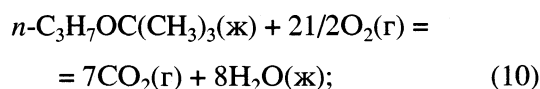
Константы равновесия K_a и K_p рассчитывали на основании величин $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ для эфиров I–IV по уравнению:

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_r = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ, \quad (9)$$

где $\Delta_r G_m^\circ$ – энергия Гиббса реакции (8), $K_r = K_p$ для газовой фазы и $K_r = K_a = a_3 / (a_c a_{нБ})$ для жидкой фазы (a_3 , a_c и $a_{нБ}$ – активности эфира, спирта и *изо*-бутилена в реальном растворе). Для расчета температурных зависимостей $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ использовали прецизионные данные по энтальпиям, ($\Delta_r H_m^\circ$) и энтропиям ($\Delta_r S_m^\circ$) образования компонентов реакции (8) при 298.15 К [20, 21], теплоемкостям [2, 6, 22] и энтальпиям испарения в зависимости от температуры, рассчитанным по данным о давлении насыщенных паров [3, 4, 23].

Экспериментальные данные об энтальпии образования эфира I в литературе не найдены. Величина $\Delta_r H_m^\circ$ *n*-пропил-*трет*-бутилового эфира при 298.15 К рассчитана аддитивным методом [24] в

приближении “связь с учетом влияния первого окружения” на основе энтальпии образования *n*-бутил-*трет*-бутилового эфира при 298.15 К [25] и вклада C_2 – C_2 -связи, $\Delta(\Delta_r H_m^\circ) = -20.435$ кДж/моль [26], в энтальпию его образования. Полученное значение $\Delta_r H_m^\circ = -340.56 \pm 1.9$ кДж/моль использовано для расчета одной из ключевых величин компонентов бензина-энтальпии сгорания I по уравнению:



$$\Delta_c H_m^\circ(\text{ж}) = -4663.6 \pm 20 \text{ кДж/моль.}$$

Значения $\Delta_r H_m^\circ$ для CO_2 (г) и H_2O (ж) взяты из [27].

В табл. 3 приведены термодинамические функции реакции (8) синтеза эфира I в газовой и жидкой фазах в области температур 298.15–383.15 К. Реакция этерификации характеризуется высокой экзотермичностью и пренебрежимо малым изменением функций $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ в исследованной области температур в обеих фазах. Величины $\Delta_r G_m^\circ$ (г) и $\Delta_r G_m^\circ$ (ж) при 298.15 К имеют отрицательные значения и реакция (8) практически полностью смещена в сторону образования эфира. С ростом температуры член $T \Delta_r S_m^\circ$ уравнения (9) быстро возрастает, что приводит к увеличению стандартной функции Гиббса и относительно невысокой предельной температуре реакции (8),

Таблица 4. Энтальпии, энтропии, изобарно-изотермический потенциал и константы равновесия, реакций синтеза *изо*-пропил-*трет*-бутилового (II) *изо*-бутил-*трет*-бутилового (III) и этил-*трет*-амилового (IV) эфиров в газовой и жидкой фазах; (Примечания и размерности величин см. табл. 3)

T	$-\Delta_r H_m$	$-\Delta_r S_m$	$-\Delta G_m$	K_p	$-\Delta_r H_m$	$-\Delta_r S_m$	$-\Delta G_m$	K_a
	эфир II (г)				эфир II (ж)			
298.15	68.74	192.3	11.41	94.46	37.11	80.7	13.05	193.58
323.15	68.72	191.6	6.80	12.56	37.27	81.0	11.10	62.08
356.70	67.77	190.1	0.00	1.00	–	–	–	–
460.15	–	–	–	–	39.18	85.16	0.00	1.00
	эфир III (г)				эфир III (ж)			
298.15	68.20	209.1	5.89	10.61	36.91	91.67	9.58	47.65
323.15	68.18	208.4	1.44	1.59	37.07	91.70	7.44	8.41
326.75	68.08	208.3	0.00	1.00	–	–	–	–
406.45	–	–	–	–	38.98	95.86	0.00	1.00
	эфир IV (г)				эфир IV (ж)			
298.15	62.70	184.0	7.84	23.78	31.39	73.54	9.48	45.5
323.15	63.01	184.4	3.42	3.56	57.80	164.5	4.64	5.61
341.75	62.92	184.1	0.00	1.00	–	–	–	–
352.6	–	–	–	–	57.13	162.0	0.00	1.00

Таблица 5. Коэффициенты уравнения $\ln K_r = a + b/T$ для $K_r = K_a$ и $K_r = K_p$ *n*-пропил-*трет*-бутилового (I), *изо*-пропил-*трет*-бутилового (II), *изо*-бутил-*трет*-бутилового (III) и этил-*трет*-амилового (IV) эфиров

Эфир	K_a		K_p	
	$-a$	b	$-a$	b
I	8.76099 (± 0.04)	4515.387 (± 23.1)	21.79768 (± 0.11)	8193.269 (± 41.3)
II	9.57375 (± 0.05)	4424.504 (± 22.2)	22.79056 (± 0.12)	8178.292 (± 40.5)
III	11.02544 (± 0.05)	4439.281 (± 21.8)	25.14910 (± 0.11)	8202.626 (± 41.8)
IV	8.84488 (± 0.04)	3775.374 (± 21.6)	22.130253 (± 0.10)	7541.124 (± 42.5)

$T_{пр}(г) = 376.15$ К, при которой $\Delta_r G_m^\circ(г) = 0$. Член $T\Delta_r S_m^\circ(ж)$ уравнения (9) для жидкой фазы значительно медленнее увеличивается с ростом температуры по сравнению с газовой фазой, что приводит к увеличению предельной температуры реакции до $T_{пр}(ж) = 513.15$ К.

Использование катализатора–сульфокатионита КУ-23 смещает равновесие жидкофазной реакции (8) в сторону образования эфира при более низкой температуре. Аналогичным образом изменяются термодинамические функции реакции (8) остальных эфиров. В табл. 4 приведены величины термодинамических функций II–IV при температурах 298.15, 323.15 К и предельных температурах реакций (8) в газовой и жидкой фазах.

Величины K_a и K_p (табл. 3, 4) могут использоваться для расчета жидкофазных концентрационных констант равновесия K_x по методике, описанной в [17, 18].

На рис. 1 представлены полученные нами значения констант равновесия, K_a , реакции (8) для эфиров I–IV в жидкой фазе. В соответствии с правилом Ле-Шателье, равновесие реакции смещается в сторону образования эфира при понижении температуры и в сторону распада эфира при ее повышении. Аналогично изменяются константы равновесия (8) в газовой фазе. Значения K_p эфиров I–IV, полученные в настоящей работе, согласуются с соответствующими данными работ [25, 28] в пределах 8–10%, что не превышает погрешности расчета константы равновесия по (9) и закону действия масс в [25, 28]. Принимая во внимание пренебрежимо малое изменение величин $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ реакции (8) с температурой, константы равновесия, (K_r), аппроксимировали линейной зависимостью $\ln K_r$ от T^{-1} :

$$\ln K_r = a + b/T, \quad (11)$$

где $K_r = K_p$ или $K_r = K_a$, $a = \Delta_r S_m^\circ/R$ и $b = -\Delta_r H_m^\circ/R$.

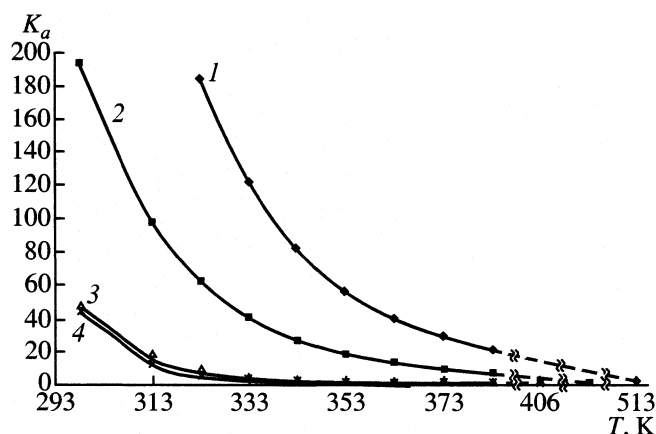


Рис. 1. Зависимость K_a от температуры в жидкой фазе для эфиров I (1), II (2), III (3), IV (4).

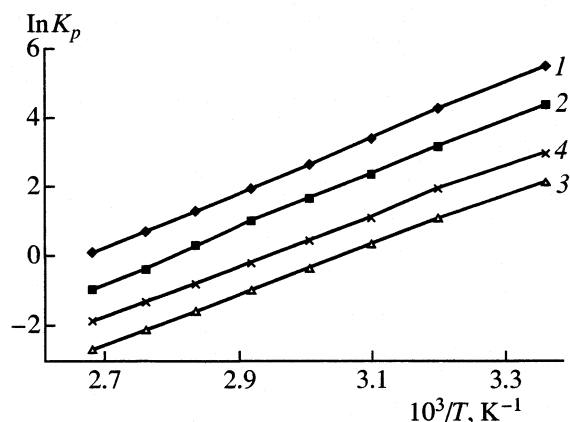


Рис. 2. Зависимость $\ln K_p$ от $1/T$ в газовой фазе. Обозначения см. рис. 1.

Постоянные a и b уравнения (11) приведены в табл. 5. Отклонения значений K_a и K_p , вычисленных по (11), от величин, использованных при расчетах a и b , составляют 1–3%.

На рис. 2 представлены зависимости (11) для эфиров I–IV в газовой фазе. Параллельность прямых объясняется однотипным характером реакций алкилирования спиртов *изо*-олефинами. В [15, 16] на основе термодинамических и кинетических исследований показано, что оптимальные температуры реакций синтеза и конверсии алкил-*трет*-бутиловых эфиров в присутствии сульфокатионита КУ-23 составляют 323–353 К [15, 16] и выше 363 К [29] соответственно. Выход эфира равен 75–85% [15], а *изо*-алкена – 90% и выше [16].

В табл. 6 сопоставлены энтальпии и энтропии реакций этерификации, полученные в настоящей

работе и имеющиеся в литературе [17, 25, 28]. Данные для соответствующих величин $\Delta_r H_m^\circ$ (ж), $\Delta_r S_m^\circ$ (ж), $\Delta_r H_m^\circ$ (г) и $\Delta_r S_m^\circ$ (г) в четырех работах, согласуются в пределах погрешностей. Близкие значения энтальпий реакции для алкил-*трет*-бутиловых эфиров I–III можно объяснить взаимной компенсацией вкладов в $\Delta_r H_m^\circ$ для одинаковых алкильных радикалов спирта и эфира при расчете величин $\Delta_r H_m^\circ$ из данных по энтальпиям образования компонентов реакций. Следует отметить лучшее согласие между величинами $\Delta_r H_m^\circ$, полученными в настоящей работе. Средние значения из этих данных $\Delta_r H_m^\circ$ (ж) = 37.20 ± 1.3 кДж/моль и $\Delta_r H_m^\circ$ (г) = 68.45 ± 2.1 кДж/моль можно рекомендовать в качестве энтальпий реакций этерифика-

Таблица 6. Энтальпии и энтропии реакций синтеза *n*-пропил-*трет*-бутилового (I), *изо*-пропил-*трет*-бутилового (II), *изо*-бутил-*трет*-бутилового (III) и этил-*трет*-амилового (IV) эфиров в газовой и жидкой фазах

Эфир	$-\Delta_r H_m^\circ$ (ж)	$-\Delta_r S_m^\circ$ (ж)	Ссылки	$-\Delta_r H_m^\circ$ (г)	$-\Delta_r S_m^\circ$ (г)	Ссылки
I	37.64 ± 1.2	73.3 ± 1.6	[17]	68.56 ± 2.1	182.8 ± 3.8	[28]
	35.09	79.47		66.2 ± 1.8	175.2 ± 4.6	
II	37.11 ± 1.3	80.7 ± 1.8	[17]	68.74 ± 2.2	192.3 ± 4.1	[28]
	37.49	105.97		70.4 ± 2.1	195.1 ± 5.5	
III	36.91 ± 1.3	91.67 ± 1.8	[25]	68.20 ± 2.2	209.1 ± 5.5	[28]
	36.3 ± 1.8	79.6 ± 5.2		69.7 ± 4.8	183 ± 12	
IV	31.39 ± 1.2	73.54 ± 1.6	[25]	62.70 ± 2.1	184.0 ± 4.0	[28]
	34.13 ± 0.8	87.82 ± 2.2		68.2 ± 2.4	207.4 ± 6.5	

Примечание. Размерности $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ – кДж/моль и Дж/(К моль) соответственно, значения $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ для обеих фаз в настоящей работе относятся к 298.15 К, а соответствующие значения в работах [17, 25, 28] – к средним температурам интервалов исследования равновесий. Ошибка 0.2–0.3%, связанная с разницей температур отнесения величин $\Delta_r H_m^\circ$ и $\Delta_r S_m^\circ$ в настоящей работе и в [17, 25, 28] пренебрежимо мала в пределах погрешностей определения.

ции (8) при образовании алкил-*трет*-бутиловых эфиров с числом атомов углерода $n_c \geq 7$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-02-39053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. М.: Нефть и газ, 1966. 444 с.
2. Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Чуркина А.Ю., Зи-Ченг-Тан // Журн. физ. химии 2001. Т. 75. № 8. С. 7.
3. Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Дружинина А.И. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 4.
4. Варущенко Р.М., Айткеева Ч.А., Дружинина А.И. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 4.
5. Krabenbithl M.A., Gmehling J.J. // Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. P. 759.
6. Evans T.W., Edlund K.R. // Ind. Eng. Chemistry. 1936. V. 28. № 20. P. 1186.
7. Дружинина А.И., Варущенко Р.М. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Variochtchenko R.M., Droujinina A.I. // J. Chem. Therm. 1995. V. 27. P. 355.
9. Варущенко Р.М. Определение давления насыщенного пара и температур кипения жидких веществ сравнительным эбулиометрическим методом. Методика ГСССД МЭ 43–87. М., 1987. 28 с.-Деп. в ВИНТИ 25.08.1988. № 493.
10. CRC Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd ed. / Ed. by R.C. Weast, J.C. Grasselli CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1989, 1.
11. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.
12. Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2327.
13. Филиппов Л.П. Закон соответственных состояний. М.: Изд-во МГУ, 1983. 87 с.
14. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 232 с.
15. Шаронов К.Г., Рожнов А.М., Барков В.И., Вигдергауз А.А. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 11. С. 2604.
16. Павлов О.С. Физико-химические основы и технология производства метилтреталкиловых эфиров. Дис. ... канд. тех. наук. Ярославль. 1977.
17. Шаронов К.Г., Рожнов А.М., Карасева С.Я. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 11. С. 1920.
18. Rozhnov A.M., Barkov V.J., Sharonov K.G., Tsvetkov V.S. // J. Chem. Thermodynamics. 1990. V. 22. P. 327.
19. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 186.
20. Pedly I.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical Data of Organic Compounds. Second Edition. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. 792 p.
21. Sharonov K.G., Rozhnov A.M., Korol'kov A.V., Karaseva S.Y. // J. Chem. Thermodynamics. 1995. V. 27. P. 751.
22. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1984. 240 с.
23. Boublik T., Fried V., Hala E. The vapour pressure of pure substances. N.Y.: Academ. Press, 1984. 972 p.
24. Татевский В.М. Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1993.
25. Sharonov K.G., Mishentseva Y.B., Rozhnov A.M. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 637.
26. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 360 с.
27. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
28. Чуркина А.Ю. Термодинамика синтеза алкилтреталкиловых эфиров. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: СТУ, 2000.
29. Шаронов К.Г., Рожнов А.М., Карасева С.Я. и др. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 384.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:541.183

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ АЛКАНОВ C₃–C₄
НА ЦЕОЛИТАХ ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ

© 2002 г. А. С. Трофимова*, В. И. Ерофеев*, Л. М. Коваль**

*Управление научно-технического развития ОАО “ТНХК”, Москва

**Томский государственный университет

E-mail: michael@baga.ac.net.ru

Поступила в редакцию 29.12.2000 г.

Методом термодесорбции аммиака и каталитической конверсией алканов C₃–C₄ изучено влияние способа модифицирования высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 литием на их кислотные и каталитические свойства. Установлено, что модифицирование цеолитов данного типа литием снижает их активность за счет отравления преимущественно бренстедовских кислотных центров и значительно увеличивает селективность по этилену и пропилену, уменьшает выход аренов и образование коксовых отложений. Отмечено, что наиболее эффективным способом введения лития в цеолит является механическое смешение, при этом оптимальное количество вводимого лития составляет 3%.

Несмотря на дефицит основных продуктов органического синтеза, значительная доля такого ценного природного сырья, как попутные нефтяные газы, сжигается в факелах. Одной из актуальных задач является поиск эффективных катализаторов конверсии низших алканов в мономеры–олефины. Как известно, активность цеолитов в процессах конверсии углеводородного сырья обеспечивается наличием в них бренстедовских и льюисовских кислотных центров [1–12]. Наиболее эффективным методом регулирования кислотности цеолитов является модифицирование их соединениями различных химических элементов. При этом установлено, что элементы-модификаторы могут внедряться в структуру цеолита, локализоваться на поверхности, вызывать деалюминирование, десилицирование, участвовать в образовании новых кислотных центров цеолита и разрушать исходные. В результате проведенного нами скрининга щелочных металлов в качестве модификаторов, повышающих выход алкенов в конверсии низших алканов, установлено, что все щелочные металлы (за исключением цезия) блокируют бренстедовские центры исходного цеолита за счет процесса “катионирования”. Принимая во внимание, что по данным [10] бренстедовские центры участвуют в ароматизации и поликонденсации, а priori предполагалось, что модифицирование щелочными металлами должно привести к снижению протекания реакций ароматизации и коксообразования. Результаты предварительных исследований конверсии алканов C₃–C₄ в низшие олефины на цеолитсодержащих катализаторах (ЦСК) показали, что оптимальные результаты (высокая селективность по олефинам, низкий выход аренов и кокса) среди высококремнеземных

цеолитов (ВКЦ) типа ZSM-5, модифицированных щелочными металлами, были получены на Li/ВКЦ. В связи с этим, представляло большой интерес исследовать влияние способа нанесения и количества модификатора на кислотные и каталитические свойства Li/ВКЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы исходного ВКЦ типа ZSM-5 синтезировали по методике [13], затем после декатионирования НВКЦ модифицировали методом пропитки раствором нитрата лития и методом сухого смешения того же нитрата с НВКЦ при содержании оксида лития от 1 до 3 мас. % в катализаторе. Полученные образцы ЦСК активировали воздухом при 550°C в течение 6 ч. Кислотные свойства ЦСК изучали на термодесорбционной установке по адсорбции аммиака в потоке гелия в интервале 50–650°C со скоростью нагрева 10 град./мин по методике [14]. Адсорбцию NH₃ на ЦСК проводили при 100°C для исключения физической адсорбции, в качестве детектора использовали катаромстр. Каталитические свойства ЦСК изучали на проточной установке со стационарным слоем катализатора объемом 3 см³ при объемных скоростях 100–250 ч⁻¹ в интервале 400–750°C при атмосферном давлении и в конверсии пропан-бутановой фракции состава: этан – 1.71, пропан – 61.35, изобутан – 4.51, n-бутан – 32.43 мас. %. Анализ исходного сырья, газовых и жидких продуктов реакции проводили газохроматографическим методом. Коксовые отложения изучали на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей венгерской фирмы MOM.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исходном цеолите H-ZSM-5 на термодесорбционной кривой (ТД-кривая) наблюдаются две формы кислотных центров (рисунок, кривая 1): форма I имеет температуру максимума (t_{\max}) пика 208°C и соответствует более слабым кислотным центрам исходного цеолита, являющихся преимущественно льюисовскими кислотными центрами (L-центры), которыми в H-ZSM-5 являются координационно-ненасыщенные ионы алюминия; форма II кислотных центров имеет t_{\max} пика 415°C и соответствует более сильным бренстедовским центрам (B-центры) исходного пентасила, которыми являются ионы водорода мостиковых гидроксильных групп [15]. Введение щелочных металлов (и, в частности, лития) в ВКЦ приводит к значительному изменению картины распределения кислотных центров, заключающееся в отравлении преимущественно бренстедовских кислотных центров, вследствие обмена ионов водорода гидроксильных групп на катионы щелочного металла.

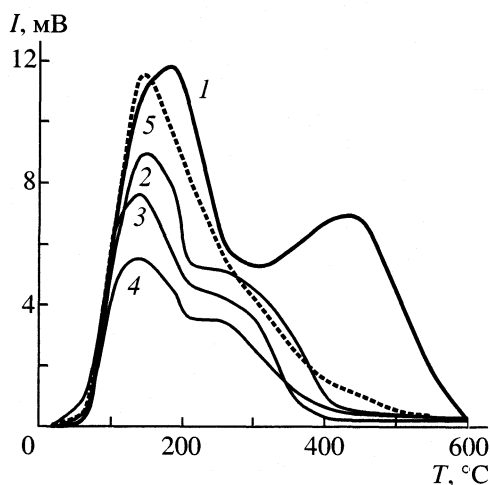
Исследование кислотных свойств модифицированных ВКЦ показало, что большое влияние на силу и количество центров оказывает способ введения лития в исходный цеолит. На ТД-кривой ЦСК, полученного способом механического смешения исходных компонентов (рисунок, кривые 2–4), происходит небольшое смещение t_{\max} пика слабокислотных L-центров (форма I исходного цеолита) в низкотемпературную область, число этих центров уменьшается с увеличением количества вводимого в цеолит лития, t_{\max} пика L-центров при этом всех образцов одна и та же, что свидетельствует об одинаковой их силе.

Таким образом, при увеличении количества вводимого в цеолит механическим смешением лития пропорционально уменьшается число слабокислотных L-центров. На бренстедовские сильнокислотные центры исходного цеолита введение таким методом лития оказывает более существенное влияние. Соответствующий этим центрам пик значительно уменьшается, при этом t_{\max} пика снижается примерно на 150°C, что свидетельствует о существенном снижении силы кислотных центров высокотемпературной формы II по сравнению с силой этих центров исходного цеолита. По-видимому, при получении ЦСК методом сухого смешения в твердой фазе частично происходит процесс, обратный декатионированию, причем, чем больше количество вводимого в цеолит лития, тем большее число B-центров исходного цеолита подвергается “катионированию”. ТД-кривая образца ВКЦ, модифицированного литием методом пропитки (рисунок, кривая 5), показывает, что в отличие от механического смешения, такой способ введения лития сильнее способствует “катионированию” цеолита. При этом практиче-

ски все сильнокислотные B-центры отравляются литием, на модифицированном таким образом цеолите присутствуют преимущественно слабокислотные L-центры.

Исследования конверсии алканов C_3-C_4 на ВКЦ, модифицированных различными способами литием и в зависимости от его количества (таблица), показали наличие корреляции между кислотными и каталитическими свойствами модифицированных цеолитов. Так, например, ВКЦ, модифицированный Li методом пропитки, имеет очень низкую активность; если у исходного цеолита НВКЦ-27 при 600°C конверсия составляет 99.08%, то у Li/НВКЦ (1% Li_2O , пропитка) она равна 22.70%. Для ВКЦ, модифицированных литием механическим смешением и имеющим небольшое число B-центров, сохранившихся после введения Li, конверсия алканов C_3-C_4 при 600°C выше и с увеличением концентрации Li от 1 до 3% составляет 70.48, 30.61 и 24.68% соответственно. Выход целевых продуктов – этилена и пропилена увеличивается с повышением концентрации вводимого лития, наибольший выход в 54.67% (селективность 67%) при 750°C проявляет ВКЦ, содержащий 3% лития, введенного механическим смешением. С увеличением количества лития уменьшается выход аренов и коксообразование; при содержании Li выше 3% происходит сильная потеря активности ЦСК.

Как видно из таблицы, на модифицированных литием образцах основными продуктами являются олефины C_3-C_4 , метан, этан и значительно в меньшей степени, по сравнению с исходным НВКЦ-27, образуются ароматические углеводороды. Так, например, при конверсии в 94 мас. % при 750°C на Li/НВКЦ-27 (3 мас. %, механичес-



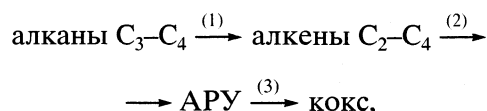
Термодесорбционные спектры аммиака с ВКЦ, модифицированных литием: 1 – исходный цеолит НВКЦ-27, 2 – 1% Li_2O (механическое смешение), 3 – 2% Li_2O (механическое смешение), 4 – 3% Li_2O (механическое смешение), 5 – 1% Li_2O (пропитка); I – интенсивность.

Влияние способа модифицирования и количества вводимого лития в ВКЦ на состав продуктов конверсии алканов C_3-C_4 при 220 ч^{-1} (мас. %)

$t, ^\circ\text{C}$	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	κ
НВКЦ-27									
450	10.35	10.93	1.62	1.05	5.59	13.20	3.10	18.24	53.43
500	18.13	13.67	4.07	2.79	8.38	14.68	7.60	27.26	67.12
550	18.19	13.71	4.09	2.80	9.47	14.60	7.62	27.06	67.05
600	24.69	3.26	2.17	3.16	33.23	25.72	5.32	65.63	99.08
Li-НВКЦ + 1% Li_2O (пропитка)									
600	2.97	1.99	6.86	7.90	1.45	1.30	14.75	2.75	22.70
650	8.32	3.41	18.29	17.47	0.53	0.41	35.76	0.94	48.55
700	13.96	4.45	27.72	17.37	11.42	0.42	45.44	11.84	76.23
750	26.05	5.55	37.65	6.98	14.23	0.47	44.87	20.70	98.48
Li/НВКЦ + 1% Li_2O (механическая смесь)									
600	13.49	7.37	18.54	11.26	5.81	11.04	30.83	16.38	70.48
650	14.22	5.74	19.49	10.37	9.09	14.66	30.50	23.74	75.40
700	19.39	5.40	25.34	11.83	10.67	11.87	37.31	22.54	85.00
750	27.27	5.66	31.78	6.29	13.05	8.74	38.44	23.24	97.38
Li/НВКЦ + 2% Li_2O (механическая смесь)									
600	4.25	2.22	8.28	11.52	1.41	2.44	19.98	3.84	30.61
650	9.49	3.38	19.55	16.55	1.37	1.57	36.69	2.95	53.40
700	16.70	4.85	27.71	16.48	5.57	4.00	44.70	9.57	77.28
750	25.46	5.54	37.06	9.37	12.5	5.39	46.43	17.89	96.53
Li/НВКЦ + 3% Li_2O (механическая смесь)									
600	2.90	2.01	6.67	8.39	2.28	1.84	15.29	4.12	24.68
650	6.96	2.98	15.60	15.13	2.53	2.28	31.03	4.81	46.09
700	15.20	4.97	29.25	19.69	1.17	2.69	49.45	3.87	73.74
750	26.32	6.00	41.42	13.25	2.49	4.45	54.67	7.47	94.96

Обозначения: I – метан, II – этан, III – этилен, IV – пропилен, V – бензол, VI – толуол, VII – алкены, VIII – арены; κ – конверсия, мас. %.

кое смешение) образуется: метана – 26.32, этана – 6.00, этилена – 41.42, пропилена – 13.25, аренов – 7.47% и, по данным дериватографии, кокса – 0.62% против 3.25% на НВКЦ-27. Такие данные позволяют сделать заключение о том, что, если конверсия низших алканов на исходном пентасиле протекает по следующей схеме:



где (1) – крекинг, (2) – олигомеризация и ароматизация, 3 – поликонденсация, то введение лития в НВКЦ-27 препятствует реализации вторичных процессов крекинга – ароматизации, поликонденсации и образованию кокса. Дериватографические исследования также показали, что на всех образцах Li/НВКЦ-27, независимо от способа модифицирования, образуется более “низкотемпературный” кокс (экзоэффект при 470°C) по сравнению с кок-

сом исходного цеолита (510°C). Результаты исследований конверсии низших алканов и коксовых отложений на ЦСК с помощью дериватографии коррелируются с результатами изучения кислотных свойств модифицированных литием пентасилов. Если учесть, что t_{\max} пиков десорбции основания характеризуют энергию активации десорбции основания [15–17], то смещение t_{\max} в низкотемпературную область спектра свидетельствует об уменьшении E_a десорбции аммиака, а следовательно, о снижении силы кислотных центров. При конверсии алканов на ЦСК такие центры менее активны в реакциях олигомеризации, ароматизации и поликонденсации, слабее удерживают продукты уплотнения, в результате чего, модифицированные литием цеолиты регенерируются при более низких температурах за более короткий срок.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование цеолитов типа

ZSM-5 литием снижает их активность при 600°C за счет отравления преимущественно брэнстедовских центров в среднем на 60–70%, высокая активность в этом случае достигается повышением температуры до 750°C. Введение в ЦСК лития сильно влияет на механизм процесса крекинга углеводородов, значительно уменьшая протекание вторичных процессов, за счет этого снижается выход ароматических углеводородов и кокса и значительно увеличивается селективность образования низших олефинов. Установлено, что наиболее эффективным способом введения лития в цеолит является механическое смешение, при этом оптимальное количество вводимого лития составляет не более 3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Казанский В.Б. Тез. докл. 4-ой Всес. конф. М.: Наука, 1989. С. 33.
2. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
3. Замираев К.И. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 11. С. 1051.
4. Вишнецкая М.В., Романовский Б.В. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 69. № 10. С. 1899.
5. Jacobs P.A., Beyer H.K. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 1174.
6. Steinberg K.H., Bremer H., Minachev Ch.M. // Z. anorg. allg. Chem. 1975. B. 442. № 8. S. 331.
7. Bremer H., Reschitilowski W., Vogt F. // Z. Chem. 1981. B. 21. № 2. S. 77.
8. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. 504 с.
9. Steinberg K.H., Bremer H., Hofmann F. et al. // Z. anorg. allg. Chem. 1974. B. 404. № 2. S. 129.
10. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 6. С. 1018.
11. Дмитриев В.М. // Изв. ВУЗов. Хим. технология. 1991. № 6. С. 3.
12. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. 1990. Т. 23. С. 42–76 (3–41).
13. Ерофеев В.И., Антонова Н.В., Рябов Ю.В., Коробицына Л.Л. Способ получения высококремнеземного цеолита типа ZSM-5 // Пат. 1527154 Россия, МКИ С01 В 33/28.
14. Восмериков А.В., Ерофеев В.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 787.
15. Восмериков А.В., Ерофеев В.И. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 10. С. 2277.
16. Мардилович И.П., Трохимец А.И. // Тез. докл. 4-ой Всес. конф. М.: Наука, 1989. С. 40.
17. Katada Naonobu, Igi Hirofumi, Miyamoto Tetsuo et al. // Shokubei = Catalysts and Catalysis. 1997. V. 39. № 6. P. 444.

**ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ОКСИДНЫХ
МЕДНО-ЦЕРИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
ПО ДАННЫМ ЭКЗОЭМИССИИ**

© 2002 г. И. В. Крылова*, И. Г. Луговская**

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

**Всероссийский институт минерального сырья, Москва

Поступила в редакцию 04.05.2001 г.

Методами экзоэмиссии исследованы электронные свойства оксидных медно-цериевых катализаторов с разным содержанием меди. Показано, что введение меди увеличивает эмиссионную активность CeO_2 , и число эмиттированных электронов с поверхности катализаторов больше, чем с поверхности исходных оксидов CeO_2 и CuO . Сделан вывод о том, что явление синергизма в экзоэмиссии с поверхности исследованных систем обусловлено электронными взаимодействиями, включающими электронные переходы на границе оксид церия–оксид меди.

Диоксид церия используется в катализаторах для автоматических трехмаршрутных каталитических конверторов в качестве резервуара для хранения кислорода. Взаимодействие CeO_2 с благородными металлами (Pd, Pt, Rh) и его влияние на каталитическую активность в окислительных реакциях исследовано достаточно подробно [1, 2]. В то же время сведений о взаимодействии оксидов со структурой флюорита с оксидами переходных металлов мало. Известно, что щелочно-земельные металлы и их оксиды имеют значительную растворимость в оксидах со структурой флюорита, тогда как оксиды переходных металлов мало растворимы или не растворимы в них [3].

Сложные оксиды Cu-Ce-O (катализаторы) подробно изучены в реакциях окисления CO , SO_2 , CH_4 [4–6]. Установлено, что добавки переходных металлов, в том числе меди, повышают способность к восстановлению CeO_2 при более низких температурах. С другой стороны, CeO_2 влияет на свойства модифицирующих добавок – на дисперсность металлов, состояние окисления и др. Обнаружено явление синергизма при окислении CO на оксидных медно-цериевых катализаторах разного состава [4, 7]. Предполагается, что реакция окисления CO протекает на границе медных кластеров с CeO_2 , где возможны локальные переходы Шоттки, влияющие на электронные свойства и активность катализаторов [5, 8].

Экзоэмиссия (ЭЭ) – низкотемпературная (4–700 К) нестационарная эмиссия электронов и ионов, которая происходит с поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков после различных воздействий на них и обладает значительной инерционностью [9, 10]. Экзоэмиссия может вызываться радиационными, механическими воздействиями, а также физико-химическими про-

цессами, протекающими на поверхности твердых тел – адсорбцией, десорбцией, окислением, гетерогенно-каталитическими реакциями, фазовыми превращениями. При последующем нагревании происходит термостимулированная эмиссия (ТСЭ), а при воздействии светом в области длин волн, превышающих границу фотоэффекта, наблюдается нестационарная фотостимулированная эмиссия (ФСЭ). ЭЭ происходит из неглубоких поверхностных слоев (≤ 10 нм) и дает сведения о физических и физико-химических процессах, протекающих, преимущественно, на поверхности твердых тел.

При нагревании большинства твердых тел происходит “спонтанная” ТСЭ, обусловленная технологией их изготовления и условиями хранения. Установлено, что фазовые превращения, происходящие при выделении кристаллизационной воды из кристаллогидратов [11], разложении карбонатов и других соединений до оксидов [12] сопровождаются термостимулированной эмиссией.

Целью настоящей работы явилось исследование электронных явлений при формировании активной поверхности сложных оксидных медно-цериевых катализаторов с использованием методов экзоэмиссии и выяснение возможной связи между электронными свойствами катализаторов и обнаруженными в [4–7] явлениями синергизма в катализе. Пики ТСЭ, обусловленные разложением исходных солей, сопоставлены с результатами термического анализа (термогравиметрии и дифференциального термического анализа). Для выявления эффектов синергизма эмиссионная активность катализаторов представлена как функция содержания меди в смешанных оксидах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидные медно-цериевые катализаторы были приготовлены методом соосаждения по способу [7], совпадающему с описанным в [4, 5], с содержанием меди 10, 19 и 40 ат. %. Исходные 10%-ные растворы нитратов меди и церия осаждали 10%-ым водным раствором гидрокарбоната натрия. Соосаждение проводили при 80°C в реакторе, помещенном в термостат, при постоянном перемешивании и постоянной скорости подачи осадителя. После старения осадка в течение 24 ч его промывали дистиллированной водой до удаления ионов Na^+ и NO_3^- . Полученный катализатор формовали и сушили при 50°C. По этой же методике осаждения готовили CeO_2 и CuO . Катализатор, представляющий физическую смесь исходных оксидов, готовили по методике, описанной в [4] путем тщательного перемешивания порошков CuO и CeO_2 в дистиллированной воде с последующим высушиванием при 50°C.

Экзоэмиссию регистрировали в импульсном режиме газопоточным счетчиком Гейгера промышленного прибора "Протока", специально модифицированном нами для измерений термо- и фотостимулированной экзоэмиссии отрицательных зарядов [13]. Импульсный режим регистрации обуславливает высокую чувствительность методов экзоэмиссии, составляющую до 10^{-9} доли атомов поверхности. Рабочим газом в счетчике служил метан. Фотостимулированную эмиссию регистрировали при освещении образца ртутно-кварцевой лампой ДРТ-230 с использованием серии узкополосных светофильтров в интервале длин волн 578–257 нм; термостимулированную эмиссию – при нагревании образцов в линейном режиме со скоростью 5 град/мин от 20 до 350°C.

Методика исследований экзоэмиссии заключалась в следующем. После помещения образца в рабочую камеру счетчика и продува камеры рабочим газом – метаном снимали спектр возбуждения ФСЭ – зависимость интенсивности эмиссии от длины волны действующего света. Затем нагревали образец до $t \approx 350^\circ\text{C}$ при одновременной регистрации ТСЭ. После охлаждения вновь снимали спектр возбуждения ФСЭ. В указанном режиме проводили три цикла испытаний нагрев-охлаждение.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ДТГ) образцов проводили на дериватографе Q-1500 D при нагревании в атмосфере воздуха со скоростью 5 град/мин до 500–700°C в режиме, совпадающем с режимом измерений ТСЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены результаты регистрации ТСЭ, сопровождающей процессы разложения гидрокарбонатов в ходе образования исходного оксида церия и оксидного медно-цериевого катализатора с содержанием Cu – 10 ат. %. Группа точек на рис. 1б представляет "фон" прибора в ходе линейного нагрева подставки без образца. Штриховые кривые получены для ЭЭ в ходе спонтанного охлаждения образца. При нагревании гидрокарбоната церия наблюдается лишь широкий максимум ТСЭ невысокой интенсивности в интервале 100–180°C и слабые всплески эмиссионного тока при 220–240, 290–300 и 330°C. Первый максимум интенсивности ТСЭ соответствует медленной отдаче кристаллизационной воды, а последующие всплески эмиссионного тока – ступенчатому выделению ОН-групп, выделению CO_2 и формированию оксида.

При разложении гидрокарбоната меди, а также соосажденных гидрокарбонатов меди и церия (10, 19 и 40 ат. % меди) наиболее интенсивная ТСЭ наблюдается в температурном интервале 100–200°C с выраженным максимумом повышенной интенсивности при 120–170°C (рис. 1, кривая 2). Этот максимум следует отнести к локализации электронов и отрицательных ионов, образующихся при разложении исходных солей, на кластерах оксида меди, находящихся в тесном контакте с CeO_2 , поскольку он отсутствует на кривой CeO_2 (рис. 1, кривая 1) в исходном состоянии. При дальнейшем нагревании до 300°C именно для этого образца наблюдается экзотермический эф-

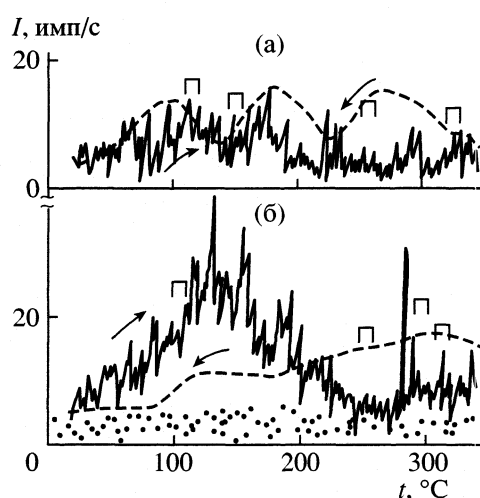


Рис. 1. Термостимулированная эмиссия с исходных образцов CeO_2 (а) и медно-цериевого катализатора с содержанием меди 10 ат. % (б). Скобками отмечены температуры фазовых структурных переходов по данным ДТА (ДТГ).

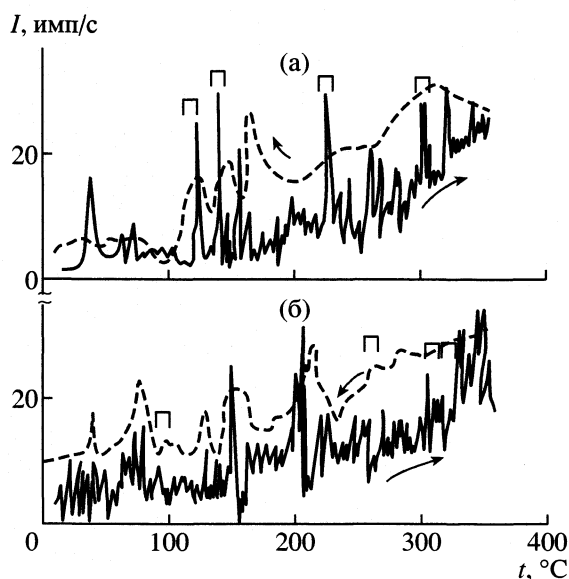


Рис. 2. Термостимулированная эмиссия с образцов CeO_2 (а) и Cu-Ce-O с содержанием меди 10 ат. % (б) в третьем цикле испытаний нагрев–охлаждение. Штриховые кривые – ЭЭ в ходе спонтанного охлаждения. Скобками отмечены ФП по данным первого цикла испытаний (таблица).

факт, свидетельствующий о взаимодействии кластеров CuO с CeO_2 (таблица).

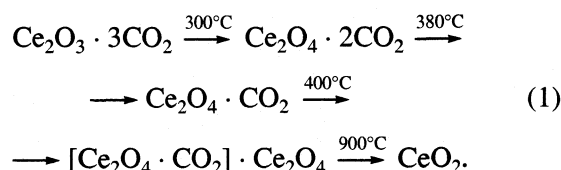
В соответствии с [14] кристаллогидраты карбонатов, как и нитратов церия, при нагревании

Температуры разложения гидрокарбонатов ($t^\circ\text{C}$) при получении оксидов CeO_2 , CuO и оксидных медно-цериевых катализаторов

Оксид	[Cu], ат. %	ДТГ	ДТА	Эффекты
CeO_2	–	120, 140 250, 320	120, 140 250, 320	I II
Cu-Ce-O	10	90–100, 250 300 320	90–100, 250 300 320	I III I
Cu-Ce-O	19	150 210	150 –	I
Cu-Ce-O	40	320, 360		
Cu-Ce-O	40	20–120 250, 280	250, 280	IV V
CuO-CeO_2	40	150–210	150–210	VI
Смесь		250, 310	–	VII
CuO		250	250	I

Обозначения: I – эндотермический, II – эндотермический малой интенсивности, III – экзотермические эффекты; IV – ДТГ малой интенсивности; V – слабые эндоэффекты; VI – слабо выраженный эндотермический эффект; VII – изломы на кривых ДТГ.

переходят в CeO_2 в несколько стадий: при медленном нагревании они сначала теряют кристаллизационную воду (при 150°C), а затем в несколько стадий – CO_2 . При высоких температурах образуются оксиды:



Для исследованных нами гидрокарбонатов температурные интервалы разложения до соответствующих оксидов значительно ниже.

Результаты ДТГ и ДТА приведены в таблице. Установлено, что все процессы, связанные с потерей веса образцов, сопровождающиеся заметными эндо- или экзотермическими эффектами, заканчиваются при температурах $<350^\circ\text{C}$. В случае механической смеси $\text{CuO} + \text{CeO}_2$ (40 ат. % Cu) происходит разложение образующихся гидроксидов. Гидроксид церия разлагается при 110 и 400°C , гидроксид меди – при $t \geq 200^\circ\text{C}$, так что первый минимум на кривой ДТГ следует отнести к дегидроксилированию CeO_2 , второй – гидроксида меди. Изломы на кривых ДТГ смеси при 250 и 300°C , по-видимому, отвечают началу взаимодействия Cu-Ce , сопровождающемуся выделением связанных OH- групп и всплесками ТСЭ, происходящей за счет выделения энергии при перестройке структуры.

При нагревании гидрокарбоната (ГК) церия небольшая интенсивность эмиссии и отсутствие четкого максимума ТСЭ при $130\text{--}160^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая I) связано с выделением значительных количеств воды, преимущественно из объема образца. ТСЭ происходит из тонкого поверхностного слоя и обусловлена релаксацией возбужденных состояний на поверхности, образующихся в результате десорбции (см. также [15]). При введении добавок меди во всех случаях интенсивность ТСЭ существенно возрастает, особенно в температурном интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Вторая область повышенной, хотя и значительно менее интенсивной ТСЭ, расположена в температурном интервале $280\text{--}330^\circ\text{C}$. Соответствующие пики на кривых ДТГ (ДТА) отмечены на кривых ТСЭ (рис. 1) скобками.

По данным ДТГ (ДТА) процессы разложения ГК церия (исходного и содержащего добавки меди) имеют многоступенчатый характер (таблица), для ГК меди наблюдается лишь один четкий пик потери веса при 250°C (и, соответственно, ДТА). Пикам на кривых ТСЭ при $100\text{--}180^\circ\text{C}$, наблюдаемым для всех образцов, соответствуют, с некоторым сдвигом по температуре, пики на кривых ДТГ (ДТА), исключение составляет лишь CuO . Слабовыраженные эндотермические эффек-

ты компенсируются, по-видимому, экзотермическими процессами релаксации возбужденной поверхности, которые приводят к эмиссии зарядов. Аналогичные явления компенсации эндо- и экзотермических эффектов наблюдались в [16] при исследовании разложения солей кобальта на носителях при приготовлении катализаторов.

Следует особо отметить, что для образца с малым (10 ат. %) содержанием меди на кривых ДТА наблюдается малоинтенсивный размытый максимум, отражающий экзотермические процессы при 300°C. Для этого же образца наблюдается наиболее интенсивная ТСЭ. В наших условиях эксперимента экзотермические эффекты зафиксированы лишь в этом случае. По данным [4, 5] медь именно в малых количествах обнаруживает сильную тенденцию к ассоциации с CeO₂.

На рис. 1 штриховые кривые представляют ЭЭ, происходящую в ходе охлаждения образцов. Как в случае CeO₂, так и в случае образца Cu–Ce–O (10 ат. % Cu) наблюдаются явления гистерезиса в температурной области 220–330°C. По данным ДТА при нагревании здесь наблюдаются в основном эндотермические эффекты, связанные, по-видимому, с частичной потерей CO₂, согласно схеме (1) по [14], и связанных ОН-групп. При этом в структуре образующихся оксидов происходит накопление слабосвязанных электронов, и их эмиссия сопровождает процессы релаксации возбужденных состояний, протекающие с выделением энергии в ходе последующего охлаждения.

Для подтверждения положения о том, что ТСЭ обусловлена процессами накопления зарядов при перестройке структуры оксидов, образовавшихся в результате разложения прекурсоров и десорбции продуктов, мы исследовали ЭЭ в повторных циклах (нагрев до 350°C, охлаждение) с этих же образцов. На рис. 2 приведены результаты регистрации ТСЭ в ходе 3-го нагрева. Видно, что характер ТСЭ существенно изменился (рис. 1). Вместо максимумов наблюдаются резкие выбросы отрицательных зарядов, имеющие характер микропробоев. Температурное положение основных пиков для CeO₂, однако, достаточно хорошо соотносится с данными ДТГ и ДТА, полученными при первом нагреве образцов (таблица). При этом интенсивность пиков ТСЭ увеличилась более, чем в 2 раза. Для всех образцов, в отличие от исходных, наблюдался рост интенсивности ТСЭ в высокотемпературной области ($t > 300^\circ\text{C}$) при снижении эмиссии в области $t \leq 150^\circ\text{C}$. Это обусловлено экзотермическими процессами перестройки структуры, вызывающими перераспределение электронов по ловушкам. Методы термического анализа эти структурные превращения не фиксируют. Высокая чувствительность экзоэмиссии, в отличие от ДТА, обусловлена регистрацией в режиме счета импульсов, отражающих практически каждый

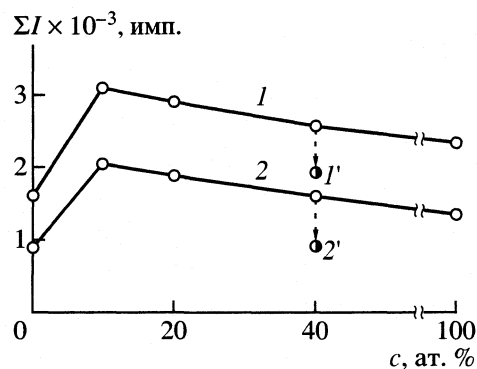


Рис. 3. Зависимости суммарного числа импульсов тока ТСЭ при 20–350°C (1) и 20–175°C (2) от содержания меди (с) в образцах Cu–Ce–O. Точки 1' и 2' соответствуют ΣJ для смеси оксидов CuO и CeO₂ (40 ат. % Cu).

элементарный акт физического или физико-химического процесса на поверхности, приводящий к выбросу заряда.

При охлаждении в третьем цикле испытаний (рис. 2) также наблюдается гистерезис ЭЭ как для CeO₂, так и для сложных медно-цериевых оксидов. Всплески эмиссионного тока при охлаждении довольно точно соответствуют пикам ТСЭ при нагреве. Штриховые кривые, полученные при охлаждении (рис. 2), свидетельствуют о продолжающемся формировании структуры оксидов, которое сопровождается накоплением электронов на дефектах поверхности и их последующей повышенной эмиссией в ходе релаксации напряженных связей при охлаждении.

Для выяснения возможных явлений синергизма в экзоэмиссии, обусловленных особенностями электронной структуры поверхности сложных оксидов, мы проанализировали зависимость суммы эмиттированных зарядов от содержания меди в исследованных образцах. Результаты представлены на рис. 3. Кривая 1 – это сумма эмиттированных зарядов в температурном интервале 20–350°C по данным ТСЭ (рис. 1), кривая 2 – в температурном интервале 20–175°C в зависимости от содержания меди в образцах. Видно, что при регистрации слабосвязанных зарядов (экзоэмиссии) их суммарное количество, полученное при нагревании образцов Cu–Ce–O, превышает ΣJ с исходных оксидов CeO₂ и CuO, т.е. имеет место эффект синергизма. Этот результат подтверждает сделанное нами предположение, что электронное взаимодействие происходит уже при стадии формирования активной поверхности сложных оксидов в ходе их приготовления в температурном интервале до 175°C (рис. 3, кривая 2).

В [4, 7] показано, что высокая каталитическая активность оксидных медно-цериевых катализаторов обязана синергическому эффекту. Для ка-

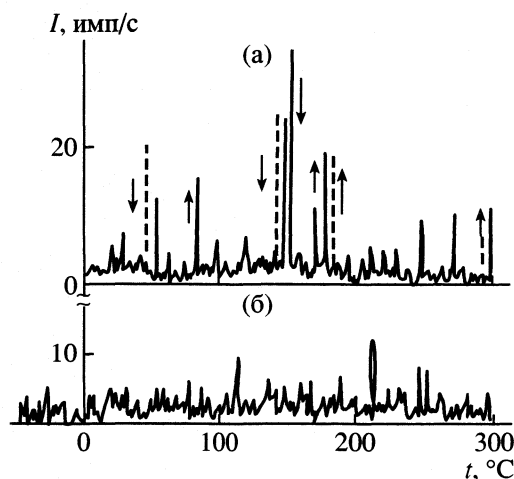


Рис. 4. Термостимулированная эмиссия с образца $\text{CuO} + \text{CeO}_2$ (40 ат. % Cu) в десятом (а) и девятом (б) циклах испытаний. Штриховая кривая – ЭЭ в ходе спонтанного охлаждения образца.

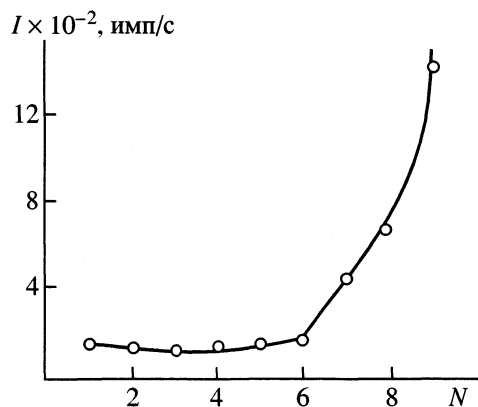


Рис. 5. Зависимость интенсивности ФСЭ ($\lambda = 257$ нм, $t = 20^\circ\text{C}$) от номера цикла (N) испытаний нагрев–охлаждение для смеси $\text{CuO} + \text{CeO}_2$ (40 ат. % Cu).

тализаторов с содержанием меди 2–50 ат. % превращение CO (100%-ое) в реакции окисления достигается уже при 80°C , тогда как для CeO_2 и CuO эта температура составляла >300 и 180°C соответственно. Сделан вывод, что высокая активность катализаторов $\text{Cu}-\text{Ce}-\text{O}$ обязана взаимодействию между кластерами оксида меди и CeO_2 , однако о характере этого взаимодействия сделаны лишь некоторые предположения. Одно из них основано на общих положениях работ [8, 17], основанных на существовании локальных переходов Шоттки на межфазной границе оксидов, по аналогии с электронными переходами оксид–металл (Pt , Pd , Cu на ZnO , ZrO_2 , ThO_2). Обнаруженный нами синергизм в явлении ЭЭ с медно-цериевых оксидных катализаторов коррелирует с найденным синергизмом для подобных катализаторов в реакции окисления CO [4, 7]. Это может свидетельство-

вать об общности природы активных центров катализа и ЭЭ, представляющих места поверхности, где облегчен электронный обмен (например, расположенные на границе оксидов).

Известно, что на неоднородной поверхности, содержащей примесные атомы (частицы) существует поле пятен; локальные работы выхода их различны, неодинакова и напряженность электрического поля на такой поверхности [18]. Электрическое поле, превышающее его среднюю величину, $E > \bar{E}_0$ концентрируется лишь на малых участках поверхности, и это может привести к увеличению с них потока эмиссии в присутствии внешнего электрического поля детектора (аномальный эффект Шоттки).

Мы провели исследование ТСЭ и ФСЭ с образца, представляющего в исходном состоянии механическую смесь оксидов CuO и CeO_2 (40 ат. % Cu). Из [3] следует, что активность катализатора, приготовленного смешением оксидов в воде с последующей прокалкой при 300°C , высока и мало отличается от активности катализатора, приготовленного соосаждением (из гидрокарбонатов). Однако, из рис. 3 следует, что сумма эмиттированных зарядов (из кривой ТСЭ) с такого образца меньше, чем с приготовленного соосаждением. Для того, чтобы выяснить возможность электронного взаимодействия между оксидами в этой системе мы провели 10 циклов испытаний в режиме: измерение спектров возбуждения ФСЭ, регистрация ТСЭ (при 20 – 350°C), охлаждение.

Установлено, что в ходе многократного термоциклирования интенсивность ТСЭ снижается ввиду удаления адсорбционных соединений, однако в 9–10 циклах испытаний ТСЭ нарастает, и всплески ТСЭ довольно хорошо совпадают со всплесками ЭЭ при охлаждении (рис. 4). Это свидетельствует о структурной перестройке образцов, связанной с накоплением слабосвязанных зарядов, вызванном электронным взаимодействием при контакте смешанных оксидов.

Определенные закономерности были получены и при анализе ФСЭ с этого образца. Порог ФСЭ в условиях данного эксперимента расположен при $\lambda = 257$ нм ($h\nu = 5$ эВ). Кинетические кривые фототока имели нарастающий характер, что свидетельствует о процессах фотопереноса–фотовосстановления оксидов. Для CeO_2 это показано в [19]. На рис. 5 представлена зависимость максимальной интенсивности ФСЭ при действии УФ ($\lambda = 257$ нм) от номера цикла испытаний для образца, представляющего в исходном состоянии механическую смесь оксидов. Начиная с седьмого цикла интенсивность ФСЭ резко нарастает, и это свидетельствует о наличии электронного взаимодействия в системе $\text{Cu}-\text{Ce}-\text{O}$ и увеличению числа слабосвязанных электронов. Многоцикловые испытания с одновременной регистрацией ФСЭ

привели к изменению цвета образца от светло-зеленого до серого, т.е. к его частичному восстановлению.

Проведенное исследование показало, что число слабосвязанных зарядов, регистрируемых методом ТСЭ, увеличивается при введении меди в CeO_2 , и превышает суммы эмиттированных зарядов с исходных оксидов. Найденные закономерности коррелируют с синергическим эффектом в катализе окисления СО на этих катализаторах, и это позволяет сделать вывод о существенном вкладе электронных взаимодействий в системе Cu-Ce-O как в ЭЭ, так и в катализ окисления СО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yao H.C., Yao Y.F.Y. // *J. Catalys.* 1984. V. 86. P. 254.
2. *Catalysis and Autotomic Pollution Control* / Ed. by Crucq A. Amsterdam: Elsevier, 1991.
3. Levine E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. et al. *Phase Diagrams for Ceramists*. Am. Ceramic Soc. Westerville. OH. 1969.
4. Lui W., Stephanopoulos M.F. // *J. Catalys.* 1995. V. 53. P. 304.
5. Lui W., Stephanopoulos M.F. // *Ibid.* 1995. V. 53. P. 317.
6. Tschope A., Lui W., Stephanopoulos M.F., Ying J.Y. // *Ibid.* 1995. V. 157. P. 42.
7. Симон Т.В., Крылова А.В., Блескин О.И. *Химия и химическая технология неорганических веществ* // Науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1996. С. 43.
8. Frost J.C. // *Nature.* 1988. V. 334. P. 577.
9. Крылова И.В. // *Успехи химии.* 1976. Т. 55. № 12. С. 2138.
10. Крылова И.В. *Химическая электроника*. М., Изд-во МГУ, 1993. С. 160.
11. Hanle W., Scharmann A., Seibert G. // *Z. Phys.* 1963. B. 171. S. 497.
12. Sujak B., Gorecki T. // *Wiadomosci chemiczne.* 1973. № 6. P. 361.
13. Крылова И.В., Окс Н.А., Свитов В.И. // *Заводская лаборатория.* 1982. № 1. С. 10.
14. Большакова К.А. *Химия и технология редких и рассеянных элементов*. Ч. 2. М.: Изд-во Высшая школа, 1976. С. 360.
15. Желонкин Н.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УПИ, 1984. С. 23.
16. Lapidus A., Krylova A., Kasanskii V. et al. // *Appl. Catal.* 1991. V. 73. P. 6582.
17. Sze S.M. *Physics of Semiconductors*. Devies. 2nd ed. Wiley, N.Y., 1981.
18. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. *Эмиссионная электроника*. М.: Наука, 1966. 564 с.
19. Крылова И.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. С. 538.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИЗА НА ПРОЧНОСТЬ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГЛОБУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2002 г. Б. В. Романовский*, Е. Д. Шукин*, **, Л. Н. Буренкова*, Л. Н. Соколова**

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

**Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 11.07.2001 г.

Показано, что эффект упрочнения прессованных пористых материалов после протекания на них каталитических реакций наблюдается не только для экзотермических процессов, но и для эндотермических. Установлено, что наблюдаемый эффект связан с ускорением процессов поверхностной диффузии частиц в области межчастичных контактов в результате сопряжения процессов катализа и образования поверхностных дефектов.

Разрушение гранул гетерогенных катализаторов в процессе их эксплуатации различного рода механическими напряжениями связано с понижением прочности пористого материала в результате адсорбции компонентов реакции (эффект Ребиндера [1–3]) и обусловлено воздействием реакционной среды на катализатор [4–6]. В случае металлических катализаторов адсорбция водорода, кислорода, монооксида углерода и других веществ вызывает структурные изменения поверхности – перестройку высокоиндексных граней в низкоиндексные с меньшей поверхностной энергией Гиббса [7]. Для оксидных систем обнаружены не только структурная перестройка, но и изменение химического состава приповерхностных слоев [4, 8] в результате контакта с реагентами каталитического процесса. Согласно существующим представлениям о молекулярном механизме эффекта Ребиндера, он связан с частичной компенсацией энергии разрыва связей в твердом теле энергией образующихся хемосорбционных связей молекул реагентов с поверхностью, что проявляется в уменьшении работы образования новых поверхностей, т.е. работы разрушения твердого тела и, следовательно, его прочности [9–11].

В то же время эффектом адсорбционного (хемосорбционного) понижения механической прочности твердых тел не исчерпывается взаимодействие реакционной среды и каталитической поверхности. Действительно, адсорбция исходных и десорбция конечных продуктов – лишь начальная и конечная стадии сложного процесса катализа. Не менее существенное влияние может оказывать и сама каталитическая реакция, протекающая на поверхности, причем такое влияние приводит к прямо противоположному результату – эффекту повышения прочности каталитического материала.

Впервые о повышении в несколько раз механической прочности прессованных таблеток порошкообразных Fe и Ni в результате проведения на них каталитического окисления CO сообщалось в [12]. В совокупности с данными о возрастании на несколько порядков коэффициентов поверхностной диффузии адсорбированных атомов металлов в условиях проведения на них каталитических реакций [13, 14] эти результаты позволили предположить, что упрочнение материалов с глобулярной структурой происходит в результате интенсификации массопереноса в контактные зоны и как следствие увеличения их общей площади [15]. Необходимо отметить, что для прессованных металлических порошков повышение их механической прочности наблюдалось только в случае экзотермических реакций; в эндотермических реакциях упрочнения этих материалов обнаружено не было.

Позже аналогичный эффект качественно был отмечен и для прессованных порошков оксидов (MgO, V₂O₅, Al₂O₃ и ZrO₂ [16, 17]) после проведения на них реакции окисления спиртов. Однако в отличие от металлических катализаторов для оксидных систем эффект упрочнения имел место и в случае эндотермической реакции дегидратации спиртов, что позволило одному из авторов предположить сопряженность процессов катализа на поверхности твердого тела и возникновения на ней дефектных структур типа адатомов или кластеров в сверхравновесных концентрациях [15].

В связи с этим в настоящей работе было проведено детальное исследование каталитических систем на основе оксида циркония как в экзотермических, так и в эндотермических реакциях с одновременным определением их прочностных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали порошок ZrO_2 с удельной поверхностью $1.2 \text{ м}^2/\text{г}$. Путем тщательного истирания порошков оксидов циркония и иттрия получали композит, обозначенный далее как $ZrO_2 + Y_2O_3$ и содержащий 16 мас. % Y_2O_3 . Удельная поверхность такого композита, определенная по адсорбции азота при 77 К, составила $22.7 \text{ м}^2/\text{г}$ при пористости 61.4 об. %. Кроме того, методом пропитки порошка ZrO_2 водным раствором сульфата иттрия с последующим прокаливанием на воздухе при 600°C получали образец Y_2O_3/ZrO_2 , содержащий ~16 мас. % Y_2O_3 . Серию образцов ZrO_2 , промотированных 0.013–0.75 мас. % Ag, готовили методом пропитки из раствора нитрата серебра в метаноле с последующим прокаливанием при 400°C . Цилиндрические таблетки катализаторов размером $5 \times 5 \text{ мм}$ готовили статическим прессованием увлажненных этиловым спиртом порошков под давлением $150\text{--}300 \text{ кг}/\text{см}^2$ с последующей термообработкой на воздухе при $200\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Превращение метанола и этанола проводили в проточном реакторе, в который загружали таблетки катализатора. Смесь паров спирта и воздуха или азота в объемном соотношении 1 : 50 подавали в реактор со скоростью, обеспечивающей 70–100%-ное превращение в продукты реакции при заданной температуре. Хроматографический анализ продуктов показал наличие в них эфиров, этилена, CO_2 и воды, (т.е. типичных продуктов дегидратации и окисления спиртов), а также метана – продукта вторичного превращения олефина.

Контрольные опыты проводили в тех же условиях, что и каталитические, но в отсутствие паров спирта в азоте или воздухе, подаваемом в реактор. Кроме того, проводили аналогичную серию контрольных экспериментов, в которой на катализатор подавали смесь азота с продуктами реакции (водой и CO_2), которые могли оказать наибольшее влияние на механическую прочность таблеток.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3М с отфильтрованным Си-излучением. Механическую прочность таблеток после катализа и в контрольных экспериментах определяли на сжатие по торцу, при этом разрушающую нагрузку относили к площади таблетки; результаты усредняли по измерениям для 10 образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показывает сравнение дифрактограмм полученных для исследованных образцов оксида циркония после проведения на них каталитичес-

ких превращений и в контрольных экспериментах, ни в одном случае не обнаруживается образование каких-либо новых фаз: все рефлексы относятся к исходной моноклинной модификации ZrO_2 . Кроме того, во всех случаях общая пористость таблеток оставалась практически неизменной (~60%), что свидетельствует об отсутствии объемного спекания порошков. Поэтому причину обнаруженного эффекта “каталитического” упрочнения оксидных материалов следует искать не в фазовых или текстурных преобразованиях частиц оксида [18], а в интенсификации поверхностного массопереноса.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1 и 2. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что эффект упрочнения композитных таблеток наблюдается независимо от того, является ли протекающая каталитическая реакция экзотермической или эндотермической. Существенно, что упрочнение достигается именно в результате протекания каталитической реакции, поскольку эффект тем заметнее, чем выше температура процесса, т.е. чем выше скорость химической реакции. Более того, результаты эксперимента с окислением этанола при 700°C (см. табл. 1), когда на катализатор поступает смесь, содержащая практически только продукты сгорания спирта, показывают, что в этом случае относительное изменение прочности очень невелико и лежит в пределах точности определения. Наконец, в специально проведенных опытах, когда на катализатор при температуре каталитического эксперимента подавали водяной пар в смеси с воздухом, изменения прочности таблеток вообще не было обнаружено.

Во второй серии экспериментов оксид циркония был промотирован небольшими количествами

Таблица 1. Механическая прочность образцов $ZrO_2 + Y_2O_3$ (разрушающее давление, $\text{кг}/\text{см}^2$) до (А) и после (Б) проведения каталитической реакции превращения спиртов (η – упрочнение)

Реакция	$t, ^\circ\text{C}$	А	Б	$\eta, \%$
Без реакции	200	13.3	–	–
Окисление метанола	700	29.8	42.5	43
Окисление этанола	530	21.9	29.6	35
Окисление этанола	700	34.8	38.5	11
Дегидратация метанола	700	27.5	41.3	50
Дегидратация метанола	800	43.0	76.8	79
Дегидратация этанола	700	27.5	45.3	65
Дегидратация этанола	800	43.0	81.2	88

Примечание. В случае окисления этанола при 700°C реакционная смесь воспламенялась до слоя катализатора.

Таблица 2. Механическая прочность образцов ZrO_2 (разрушающее давление, $кг/см^2$) до (А) и после (Б) проведения каталитической реакции окисления метанола (η – упрочнение)

Образец	$t, ^\circ C$	А	Б	$\eta, \%$
ZrO_2	530	3.8	5.3	39
ZrO_2	700	4.9	7.7	57
2Ag/ ZrO_2	530	3.8	5.5	45
3Ag/ ZrO_2	530	4.4	7.3	66
20Ag/ ZrO_2	530	4.7	7.9	68
100Ag/ ZrO_2	530	9.9	8.5	-14

серебра одного из наиболее активных катализаторов окисления метанола в газовой фазе. При этом ожидалось более существенное повышение прочности таблеток ZrO_2 по сравнению с непромотированным материалом (см. табл. 2). Действительно, Ag-содержащие образцы обнаруживают некоторую тенденцию к росту прочности, которая, однако, не связана очевидным образом с содержанием металла. Можно было полагать, что эффект упрочнения этих материалов после катализа связан с накоплением металлических атомов преимущественно в контактных зонах. Однако, такое предположение не согласуется с результатом, полученным для образца с максимальным содержанием Ag (0.75 мас. %), соответствующим полному покрытию поверхности монослоем металла. Для указанного образца наблюдалось небольшое (на 14%) снижение механической прочности после проведения на нем каталитической реакции. Хотя причина отрицательного эффекта не вполне ясна, важно, что слой нанесенного металла препятствует поверхностной диффузии частиц основного компонента материала (оксида циркония) и, следовательно, накоплению их в контактных зонах.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что ключевым фактором, определяющим эффект упрочнения прессованных порошков после проведения на них каталитической реакции, является вовсе не ее экзотермичность, т.е. отрицательная энтальпия, которая могла бы привести к локальному нагреву поверхности материала и как следствие к значительному повышению коэффициента поверхностной диффузии. В действительности, основную роль здесь играет отрицательная энергия Гиббса химической реакции, которая используется для образования поверхностных дефектов, при этом достигается значительное повышение концентрации последних по сравнению с равновесной при данной температуре. Такое сопряжение, в соответствии с из-

вестным принципом де-Донде, возможно лишь при условии участия в одной или нескольких элементарных стадиях обоих процессов одних и тех же частиц (интермедиатов). В данном случае такими общими частицами могут быть поверхностные структурные дефекты, играющие роль, с одной стороны, активных центров каталитической реакции, а с другой – материальных носителей поверхностной диффузии в контактные области глобулярного материала. Поэтому в дальнейшем предполагается изучить более детально и на молекулярном уровне механизм сопряжения этих двух разных по своей природе физико-химических процессов.

Предложенная нами гипотеза вполне согласуется с современными представлениями о гетерогенно-каталитических реакциях как саморегулирующихся системах, в которых стационарный состав поверхности работающего катализатора создается в процессе взаимодействия реакционной среды с его поверхностью [7].

В заключение отметим, что хотя прочность материала, полученного после осуществления на нем каталитической реакции, довольно далека от характерных для оксидно-циркониевых керамик, этот результат представляется принципиально важным, так как существенно расширяет возможности практического применения обнаруженного нами эффекта каталитического упрочнения. Авторы выражают благодарность Г.П. Муравьевой и Н.Н. Олейникову за проведение рентгенофазового анализа образцов.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д., Марголис Л.Я. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 3. С. 695.
2. Шукин Е.Д. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4. С. 641.
3. Шукин Е.Д., Дукаревич М.В., Конторович С.И., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 2. С. 394.
4. Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 4.
5. Шукин Е.Д., Марголис Л.Я. // Поверхность, 1982. Т. 1. № 8. С. 1.
6. Шукин Е.Д. // Механизмы катализа / Под ред. Г.К. Борескова и Т.А. Андрушкевич. Новосибирск: Наука, 1984. С. 142.
7. Боресков Г.К. // Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
8. Садыков В.А., Цырульников П.Г., Поповский В.В., Тихов С.Ф. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1219.

9. *Ребиндер П.А., Шукин Е.Д.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 1. С. 3.
10. *Шукин Е.Д.* // Физико-химическая механика материалов. 1976. Т. 12. № 1. С. 3.
11. *Корсунов В.А., Чувьлкин И.Д., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 3. С. 938.
12. *Шукин Е.Д., Конторович С.И., Гиренкова Н.И. и др.* // Докл. АН СССР, 1991. Т. 318. С. 1417.
13. *Гегузин Я.Е., Гиренкова Н.И., Кагановский Ю.С. и др.* // Нестационарные процессы в катализе. Ч. I. Новосибирск: Изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1979. С. 138–140.
14. *Конторович С.И., Пономарева Т.П., Гегузин Я.Е. и др.* // Поверхность. 1983. Т. 2. № 1. С. 111.
15. *Шукин Е.Д.* // Хим. пром-сть. 1997. № 6. С. 28.
16. *Shchukin E.D., Kontorovich S.I., Romanovsky B.V.* // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 1937.
17. *Соколова Л.Н., Шукин Е.Д., Буренкова Л.Н., Романовский Б.В.* // Докл. РАН. 2000. Т. 373. С. 978.
18. *Дабижва А.А., Плинер С.Ю.* // Огнеупоры. 1986. № 11. С. 23.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 547.22 : 66.094.17

**ВЛИЯНИЕ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ 2-ПРОПАНОЛ–ВОДА
НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-АМИНОАЗОБЕНЗОЛА**

© 2002 г. А. Г. Кротов, О. В. Лефёдова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Исследовано влияние состава смешанного растворителя 2-пропанол–вода на скорость реакции жидкофазной гидрогенизации 4-аминоазобензола на скелетном никеле. Показано, что зависимость констант скорости реакции на равнодоступной поверхности катализатора от состава растворителя имеет экстремальный характер, обусловленный изменением состояния 4-аминоазобензола в растворе и водорода в поверхностном слое в результате специфических сольватационных взаимодействий. Обоснована возможность регулирования скорости реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных азобензолов варьированием состава растворителя.

Ароматические амины могут быть получены жидкофазной гидрогенизацией замещенных азобензолов. В ряде случаев каталитический синтез ароматических аминов с различными заместителями в бензольном кольце может включать значительно меньшее число стадий, чем в известных методах получения аминов гидрогенизацией соответствующих нитросоединений [1]. В качестве промежуточных продуктов при гидрогенизации замещенных азобензолов образуются гидразосоединения [2, 3], а также бензидины, которые получают в результате реакций изомеризации при низких рН. Стехиометрический механизм гидрогенизации замещенных азобензолов является составной частью известной схемы химических превращений ароматических нитросоединений в реакции гидрогенизации [2]. Однако в литературе практически отсутствуют результаты систематических исследований влияния природы и состава растворителя на скорость и селективность гидрогенизации замещенных азобензолов.

Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей реакции гидрогенизации 4-аминоазобензола на скелетном никелевом катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол–вода различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию жидкофазной гидрогенизации 4-аминоазобензола (А) проводили с использованием скелетного никеля, полученного обработкой никель(алюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4,8 мкм 7,5 М водным раствором гидроксида натрия по методике [4]. Готовый катализатор отмывали от избытка гидроксида натрия и алюминатов дистиллированной водой, а затем ис-

пользуемым растворителем. Активный скелетный никель, полученный по данной методике, имел удельную поверхность по БЭТ $85 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г Ni}$ и пористость 0,45–0,5 [4]. Необходимое количество катализатора для опытов брали методом гидростатического взвешивания в используемом растворителе. В работе использовали бинарные растворители 2-пропанол–вода с мольной долей 2-пропанола x_2 от 0 до 0,96, которые готовили из чистых компонентов весовым методом.

Все кинетические опыты проводили статическим методом в герметичном реакторе жидкофазной гидрогенизации с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при 303 К и атмосферном давлении водорода. Реакцию проводили при постоянных начальной концентрации А, которая составляла $(1,27 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ М}$, и количестве катализатора, равном $0,63 \pm 0,01 \text{ г}$. В ходе реакции измеряли общее количество и наблюдаемую скорость поглощения водорода волюмометрическим методом [4], а также отбирали пробы реакционной среды, в которых измеряли концентрации А спектрофотометрическим методом. Длины волн максимумов поглощения для проведения анализа находили из полных УФ-спектров А с концентрацией $(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ М}$ в исследуемых растворителях, полученных на спектрофотометре СФ-46 в области длин волн 350–490 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Концентрации А в ходе реакции находили методом калибровочного графика. Наблюдаемые скорости гидрогенизации определяли численным дифференцированием сплайн-интерполированных зависимостей количества водорода и концентраций А от времени с учетом коридора погрешности эксперимента. По скоростям гидрогенизации рассчитывали наблю-

даемые константы скорости реакции k_n^0 и константы скорости реакции на равнодоступной поверхности k_s^0 с учетом внутридиффузионного торможения по водороду. Методики обработки результатов эксперимента приведены в [5, 6]. Расчеты показали, что погрешности в определении концентраций А не превышали 3–5%, а ошибки в определении наблюдаемых скоростей поглощения водорода r_{H_2} в различные моменты времени составляли 3–7% и зависели от условий эксперимента. Погрешности в определении k_s^0 составляли 10–25%.

Растворимость А в используемых растворителях находили из концентраций насыщенных растворов гидрируемого соединения, измеренных спектрофотометрическим методом. Для оценки воспроизводимости полученных результатов проводили проверку подхода к состоянию равновесия “с двух сторон” варьированием температуры.

Согласно [6, 7], бато- и гипсохромные сдвиги полос переноса заряда в электронных спектрах характеризуют интенсивность взаимодействий растворенного вещества с молекулами растворителя. Поэтому в качестве основных характеристик сольватационных взаимодействий А с бинарными растворителями 2-пропанол–вода использовали численные значения батохромных сдвигов К-полос поглощения в УФ-спектрах гидрируемого соединения ($\Delta\nu$) относительно длины волны максимума поглощения в гексане. Значения $\Delta\nu$ находили из полных спектров поглощения А, полученных по описанной выше методике. Погрешности в определении $\Delta\nu$ не превышали ± 2 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах было установлено, что независимо от состава растворителя стехиометрический коэффициент реакции гидрогенизации А по водороду был равен 2.0–0.03. Это отвечало селективной гидрогенизации исходного соединения до конечных аминов. Гидродинамический режим перемешивания полностью исключал влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Однако наблюдаемые скорости поглощения водорода в водных растворах уменьшались с ростом радиуса частиц катализатора, что свидетельствовало о влиянии внутридиффузионного торможения на скорость гидрогенизации [6]. Расчеты показали, что при гидрогенизации А на скелетном никеле с радиусом частиц 4.8 мкм степень использования поверхности катализатора с ростом x_2 от 0 до 0.96 возрастала от 0.6 до 1.0.

Кинетические кривые реакции гидрогенизации А во всех растворителях имели характерную форму с областями нулевого и первого порядков

соответственно при высоких и низких концентрациях гидрируемого соединения и не отличались от кинетических кривых реакций жидкофазной гидрогенизации соединений с двойной связью углерод–углерод, в частности, малеата натрия [8]. При введении в реактор нескольких последовательных количеств А скорости гидрогенизации оставались постоянными. Значения наблюдаемых скоростей поглощения водорода $r_{H_2}^0$ и скорости гидрогенизации r_R^0 , рассчитанной по изменению концентрации А, в области нулевого порядка по гидрируемому соединению в пределах погрешности измерений совпадали между собой. Величины адсорбции А, определенные по методике [6], при концентрациях, отвечающих области нулевого порядка, составляли $(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ моль/г и были близки к величинам адсорбции малеата натрия на скелетном никеле из водных растворов [9].

Результаты предварительных опытов показали, что реакция гидрогенизации А на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода протекала по известному стехиометрическому механизму через образование гидразосоединения [2, 3]. Гидрируемое соединение не оказывало сильного дезактивирующего воздействия на катализатор. При расчете кинетических параметров реакции необходимо было учитывать влияние внутридиффузионного торможения на наблюдаемую скорость гидрогенизации А.

На рис. 1 приведены зависимости наблюдаемой скорости поглощения водорода $r_{H_2}^0$ и константы скорости гидрогенизации А на поверхности катализатора k_s^0 в области нулевого порядка по гидрируемому соединению, а также растворимости А (S) от состава бинарного растворителя 2-пропанол–вода. Из данных рис. 1 следует, что наблюдаемые скорости гидрогенизации А в растворителях с $x_2 > 0.3$ были примерно постоянны

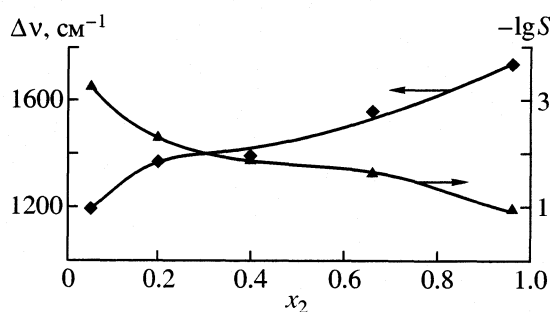


Рис. 1. Зависимости величины батохромного сдвига $\Delta\nu$ в УФ-спектрах поглощения 4-аминоазобензола и его растворимости $\lg S$ от мольной доли 2-пропанола (x_2) в бинарном растворителе 2-пропанол–вода при 303 К.

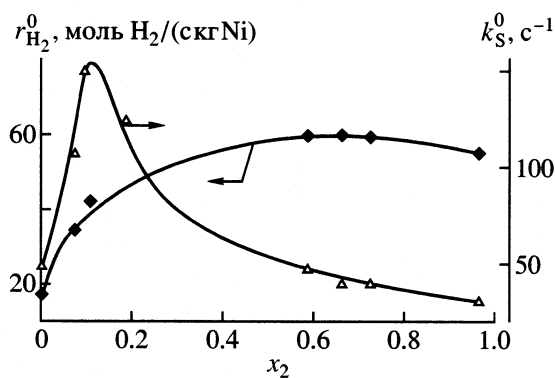


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой скорости реакции $r_{H_2}^0$ и константы скорости реакции на поверхности катализатора k_S^0 от мольной доли 2-пропанола (x_2) в бинарном растворителе 2-пропанол–вода при 303 К.

ми, в то время как зависимость константы скорости реакции на равнодоступной поверхности имела экстремальный характер с максимумом в области x_2 от 0.07 до 0.15. Растворимость A имела низкие значения в водных растворах и резко возрастала при $x_2 > 0.2$. Характер зависимостей на рис. 1 хорошо согласуется с результатами исследований влияния состава бинарных растворителей на скорость реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов, стирола и ацетона [8]. Подобный характер зависимостей кинетических параметров от состава растворителя связан с влиянием процессов сольватации гидрируемых соединений в растворе на скорость реакций жидкофазной гидрогенизации [8].

Известно [10], что структура бинарных растворителей алифатический спирт–вода определяется составом растворителя. В области низких концентраций спиртов растворитель сохраняет структуру воды с включенными в нее элементами структуры спирта. При $x_2 = 0.05$ – 0.2 независимо от природы органического компонента растворитель имеет максимально упорядоченную структуру. При более высоких концентрациях спирта в растворителе формируются протяженные смешанные водно-спиртовые структуры, которые в концентрированных растворах с $x_2 > 0.8$ переходят в структуры спирта с включенными в них элементами структуры воды [10].

Результаты кинетических исследований свидетельствуют о наличии прямой взаимосвязи структуры растворителя и кинетических параметров реакций гидрогенизации [8]. В водных растворах скорости реакции на равнодоступной поверхности и k_S^0 возрастали с ростом концентрации 2-пропанола. В растворителях с максимально упорядоченной структурой величины k_S^0 были максималь-

ными. Переход в растворители с протяженными водно-спиртовыми структурами сопровождался падением скоростей реакции на равнодоступной поверхности. По мнению авторов [5–7], одной из причин подобного характера зависимости скорости реакции от состава растворителя является изменение растворимости и коэффициентов диффузии водорода в порах катализатора, что вызывает смену лимитирующей стадии реакции и приводит к наибольшим расхождениям значений наблюдаемой константы и константы скорости реакции гидрогенизации на поверхности k_S^0 .

Согласно [11], экстремальный характер зависимости скорости реакции от состава растворителя связан с изменением сольватации гидрируемого соединения в объеме раствора. Результаты спектральных исследований показали, что состав бинарных растворителей 2-пропанол–вода оказывал существенное влияние на сольватацию A .

Электронные спектры A в бинарных растворителях 2-пропанол–вода имели одну широкую полосу поглощения. Максимум полосы поглощения зависел от состава растворителя и отвечал области длин волн от 363 до 388 нм. Во всех растворителях наблюдалось bathochromное смещение полосы переноса заряда по отношению к гексану. Зависимости растворимости S и величины bathochromного смещения $\Delta\nu$ в спектрах A от состава бинарного растворителя 2-пропанол–вода представлены на рис. 2. Из данных рис. 2 следует, что зависимости $\Delta\nu$ и растворимости A от состава растворителя имели S-образную форму, а наименьшие изменения параметров отвечали концентрациям 2-пропанола, соответствующим области существования протяженных водно-спиртовых структур. Наибольшие изменения скоростей, растворимости и bathochromных смещений максимумов поглощения наблюдались в водно-спиртовых растворителях с низким ($x_2 < 0.15$) и высоким ($x_2 > 0.8$) содержанием 2-пропанола, отвечающих водно-спиртовым растворителям со структурами, близкими к воде и спирту [9]. Корреляционные зависимости значений k_S^0 и растворимости от bathochromного смещения полосы поглощения в полулогарифмических координатах с коэффициентами корреляции не ниже 0.97 были линейными. Данный факт свидетельствовал об определяющем влиянии процесса сольватации A на скорость гидрогенизации. Очевидно, сольватационные взаимодействия в растворе вызывали рост растворимости и соответственно уменьшение адсорбции гидрируемого соединения в ходе реакции [11], что оказывало существенное влияние на скорость гидрогенизации.

Известно [3, 11], что скорость реакций гидрогенизации зависит от энергетических характеристик и величин адсорбции водорода, адсорбиро-

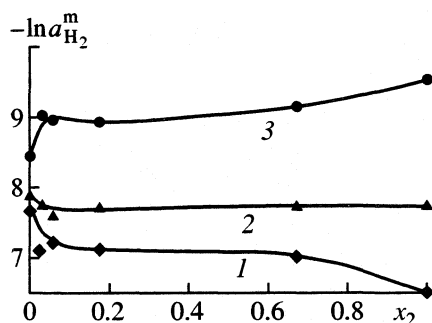


Рис. 3. Количественное распределение индивидуальных форм адсорбированного водорода в зависимости от состава бинарного растворителя 2-пропанол–вода. Теплоты адсорбции индивидуальной формы адсорбированного водорода равны $-(28-33)$, $-(90-93)$ и $-(140-142)$ кДж/моль для кривых 1, 2 и 3 соответственно.

ванного на поверхности катализатора. По данным [11–13], в водно-спиртовых растворах на поверхности скелетного никеля водород адсорбирован в виде молекулярной адсорбционной формы с теплотой адсорбции $-(28-33)$ кДж/моль и двух прочносвязанных атомарных адсорбционных форм с теплотами адсорбции $-(90-93)$ и $-(140-142)$ кДж/моль. Зависимости величин адсорбции индивидуальных форм водорода от состава бинарного растворителя 2-пропанол–вода, рассчитанные из данных [14] в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью, приведены на рис. 3. Как следует из данных рис. 3, величины адсорбции индивидуальных форм адсорбированного водорода зависели от концентрации 2-пропанола в растворителе. Согласно [2, 3, 8, 14], в реакции гидрирования двойной связи наиболее активны молекулярные формы адсорбированного водорода, характеризующиеся низкими значениями теплот адсорбции. В связи с этим рост константы скорости реакции гидрогенизации А на

равнодоступной поверхности в растворителях с низким содержанием 2-пропанола, вероятно, следует связывать и с высоким содержанием молекулярных форм адсорбированного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: ГНТИХЛ. 1955. 692 с.
2. Шмолина В.П. // Тр. II Всесоюз. конф.: "Каталитические реакции в жидкой фазе". Алма-Ата: Наука. 1967. С. 18–24.
3. Шмолина В.П. // Каталитическое гидрирование и окисление / Тр. ИОКЭ АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1971. Т. 1. С. 38–48.
4. Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П., Шалюхин В.А. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
5. Нищенкова Л.Г., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 9. С. 1310.
6. Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937.
7. Комаров С.А., Гостикин В.П., Лефедова О.В., Белоногов К.Н. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1980. С. 71–73.
8. Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 187.
9. Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В. // Там же. 1998. Т. 39. № 1. С. 43.
10. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1973. 212 с.
11. Улитин М.В., Гостикин В.П., Филиппенко Л.К., Комаров С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 71.
12. Rinne H. Diss. Doct. Naturwiss. Techn. Univ. Hannover, 1974. 132 s.
13. Савченко В.И., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 1. С. 142.
14. Улитин М.В. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 1994. 312 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.18.053:53.096+621.926.47:977.7+536.46

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ТЕРМИТНЫХ СОСТАВОВ
В МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ
НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Zn–Sn–S**

© 2002 г. **Ф. Х. Уракаев***, *******, **Л. Такач****, **В. С. Шевченко*****,
А. П. Чупахин*, **В. В. Болдырев*, ******

**Новосибирский государственный университет*

***Отделение физики Мэрилендского университета, Балтимор, Мэриленд, США*

****Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

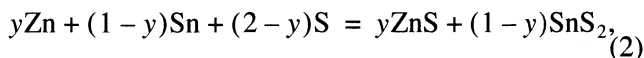
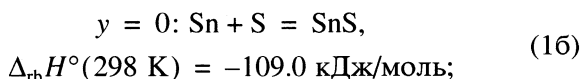
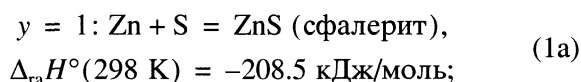
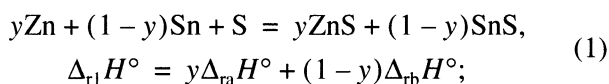
*****Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*

Поступила в редакцию 25.09.2001 г.

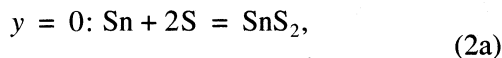
На основе известных и вновь созданных модельных представлений с учетом теплового эффекта химических реакций проведен численный расчет основного параметра процесса самораспространяющегося синтеза в механохимических реакторах – времени индукционного периода зажигания реакции горения, исследованы сопутствующие явления. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными для системы Zn–Sn–S.

В [1–6] представлены итоги феноменологического исследования механически стимулированных самораспространяющихся реакций (МСР) в экзотермических системах с экспериментальным определением самой важной характеристики МСР – индукционного периода зажигания τ^* в зависимости от условий механической обработки. В [7, 8] приведены детальные результаты расчета кинетики и механизма традиционных механохимических реакций в диспергирующих аппаратах. Цель настоящего сообщения состоит в обобщении модельных представлений [7–10] на процессы МСР в термитных составах в режиме их горения [1–3, 5], и протекания постепенной реакции [2, 4].

В качестве конкретных МСР нами выбран механохимический синтез сульфидов металлов в зависимости от условий механической обработки системы Zn–Sn–S в шаровой мельнице SPEX8000 Mixer Mill [4–6]. Реакции в исследуемой системе протекают с достаточным тепловыделением ($\Delta_r H$) и не осложнены газофазными процессами [11]:



$$\Delta_{r2} H^\circ = y\Delta_{ra} H^\circ + (1 - y)\Delta_{rc} H^\circ;$$



$$\Delta_{rc} H^\circ(298 \text{ K}) = -153.0 \text{ кДж/моль}.$$

В [9] было проведено моделирование механизмов формирования “горячих пятен” в исследуемых реакциях и представлены методы расчета плотностей тепловых источников на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых в мельнице SPEX8000 частиц исходных веществ. Поэтому основной задачей является развитие этого подхода на кинетические закономерности МСР синтеза сульфидов цинка и олова в механохимических реакторах.

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

МСР в системе Zn–Sn–S [4–6] были изучены в ампулах из нержавеющей стали с внутренними размерами $l_1 = 3.8$ см и $l_2 = 6.4$ см (эквивалентно сфере с диаметром l_1 и цилиндра с тем же диаметром и высотой $l_2 - l_1$, с поверхностью $\Pi_v = \pi l_2 l_1 \approx 76 \text{ см}^2$ и объемом $V_v = \pi(l_1)^2(3l_2 - l_1)/12 \approx 58 \text{ см}^3$ или гипотетической сфере с радиусом $l = 2.4$ см) с применением стальных шаров (плотность $\rho = 7.86 \text{ г/см}^3$, модуль Юнга $E = 2.23 \times 10^{12} \text{ дин/см}^2$, коэффициент Пуассона $\nu = 0.285$, податливость $\theta = 4(1 - \nu^2)/E = 1.65 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ [7]) при варьировании отношения навески реагентов m к массе шаровой загрузки M_b и стехиометрического параметра y , оп-

ределяющего содержание компонентов в шихте. Средний диаметр исходных частиц Zn и Sn составлял: $2R_{10}(\text{Zn}) \approx 7.0 \times 10^{-4}$ см, $2R_{20}(\text{Sn}) \approx 4.5 \times 10^{-3}$ см.

Достижимая в SPEX8000 относительная скорость соударения мелющих тел известна и равна $W(\omega_k, l_m) \approx 400$ см/с [12] при $|\omega(\omega_k)| = 2\omega \approx 31$ с⁻¹ (SPEX8000 – по сути вибрационная мельница с частотой поступательно-вращательного колебания ω , которая определяет частоту ударных взаимодействий мелющих тел за один цикл работы мельницы [7], поэтому $|\omega| = 2\omega$). Для оценок расчетных величин примем, что число стальных шаров диаметров $2R = 1$ см равно $N = 5$ и их общая поверхность $\Pi_b = 4N\pi R^2 \approx 16$ см². В качестве реперной выберем реакцию (1) при навеске $m(1, y = 0.5) = m_1 + m_2 + m_3 = 5$ г, относительно которой эквимольные навески для других реакций составят (г): $m(1a) = 3.9$, $m(1b) \approx 6.1$, $m(2, y = 0.5) \approx 5.6$, $m(2c) \approx 7.4$. Пусть $C(y = 0.5) = [M_2 + M_3 - y(M_2 - M_1)] = 124$, $M_1 = 65.37$, $M_2 = 118.69$, $M_3 = 32.06$ – атомные массы, $\rho_1 \approx 7.1$, $\rho_2 \approx 7.3$, $\rho_3 \approx 2.0$ г/см³ – плотности, а $\theta_1 \approx 3.8 \times 10^{-12}$, $\theta_2 \approx 5.4 \times 10^{-12}$, $\theta_3 \approx 2.0 \times 10^{-11}$ см²/дин – податливости частиц Zn, Sn и S соответственно [9].

Примем ряд экспериментально доказанных и новых исходных постулатов, необходимых для моделирования процесса МСР в исследуемой системе (см. также рисунок).

а) В начальный момент обработки [7, 9] происходит равномерная самофутеровка измельчающих тел (шаров и внутренних стенок мельницы) слоем шихты с расчетной толщиной

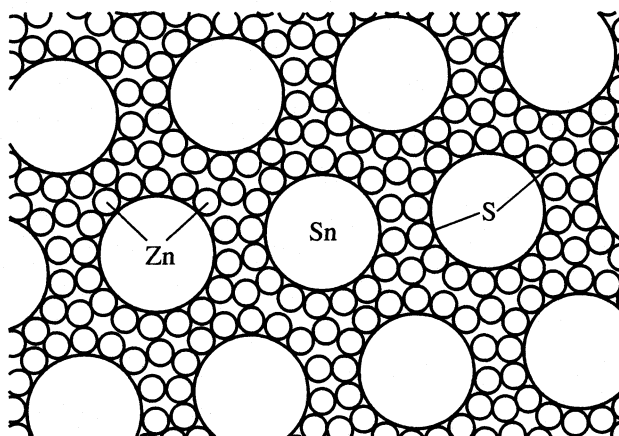
$$\delta = (\rho_3 \rho_2 m_1 + \rho_3 \rho_1 m_2 + \rho_2 \rho_1 m_3) / \rho_1 \rho_2 \rho_3 \times (\Pi_v + \Pi_b)(1 - p),$$

$$\delta(1; y = 0.5) = m(1)(\rho_3 \rho_2 y M_1 + \rho_3 \rho_1 (1 - y) M_2 + \rho_2 \rho_1 M_3) / C \rho_1 \rho_2 \rho_3 (\Pi_v + \Pi_b)(1 - p) \approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ см},$$

$$\delta(2; y = 0.5) = m(2)[(\rho_3 \rho_2 y M_1 + \rho_3 \rho_1 (1 - y) M_2 + \rho_2 \rho_1 (2 - y) M_3)] / C \rho_1 \rho_2 \rho_3 (\Pi_v + \Pi_b)(1 - p) \approx 2.0 \times 10^{-2} \text{ см},$$

$$\delta(1a) = m(1a)(\rho_3 M_1 + \rho_1 M_3) / C(y = 1) \times \rho_1 \rho_3 (\Pi_v + \Pi_b)(1 - p) \approx 1.4 \times 10^{-2} \text{ см}.$$

Здесь пористость футерованного слоя p принята равной как для плотнейшей упаковки разновеликих сферических частиц ($p \approx 1 - \pi/4 \approx 0.2$). Сера, как самый пластичный и податливый компонент, покрывает все металлические поверхности сплошным слоем с расчетной толщиной $\delta' = m_3/\rho_3[\Pi_v + \Pi_b + \Pi_{(\text{Zn} + \text{Sn})}]$, где площади частиц Zn и Sn составляют $s_1 + s_2 = \Pi_{(\text{Zn} + \text{Sn})} = (3m/C)[yM_1/R_{10}\rho_1 + (1 - y)M_2/R_{20}\rho_2] \approx 1600 + 440 \approx 2000$ см². Следовательно



Структура начального футерованного слоя для системы Zn–Sn–S при значении параметра стехиометрического состава $y = y^*$ и соотношении размеров исходных частиц цинка и олова $R_{20}/R_{10} \approx 6.4$.

но, для реакций (1) и (2) $\delta'_1(y = 0.5) \approx 3.0 \times 10^{-4}$ см, $\delta'_2(y = 0.5) \approx 4.4 \times 10^{-4}$ см и $\delta'_{1a}(y = 1) \approx 1.9 \times 10^{-4}$ см. Футерованные же активизируемой серой [6, 9] радиусы частиц Zn и Sn для реакции (1), (2) и (1a) составят $R_1 = R_{10} + \delta'_1 \approx 6.5 \times 10^{-4}$ см, $R_2 = R_{20} + \delta'_1 \approx 2.5 \times 10^{-3}$ см; $R_1 = R_{10} + \delta'_2 \approx 8.0 \times 10^{-4}$ см, $R_2 = R_{20} + \delta'_2 \approx 2.7 \times 10^{-3}$ см; $R_{1a} = R_{10} + \delta'_{1a} \approx 5 \times 10^{-4}$ см.

б) Измельчение металлических частиц во время обработки в мельнице не учитывается и принимается, что уменьшение их размеров обусловлено только протеканием постепенных реакций образования сульфидов цинка и олова [4]. Сульфиды в результате действия контактных сдвиговых напряжений [7] отделяются от металлических частиц, образуя отдельные фазы, поэтому должен быть определен соответствующий закон изменения размеров $R_i(\tau)$ частицы Zn и Sn от времени их механической обработки τ .

с) Скорость химической реакции образования сульфидов лимитируется реактивной диффузией атомов серы и металлов в окрестности ударно-фрикционного контакта частиц [8]. Глубина диффузии определяется импульсами температуры (T) и давления (p) на контакте частиц (так называемыми T – p – t -условиями) при известных функциях изменения коэффициентов реактивной диффузии $\nabla(T, p)$ в системе [9].

д) Фазы сульфидов формируют изменение морфологии футерованных слоев и нелинейно влияют на кинетику образования сульфидов: $k\tau^2 = \alpha/(1 - \alpha)$, где k и α – константа скорости и степень протекания постепенной МСР синтеза сульфидов [7].

е) Теплоотвод от ударно-фрикционного взаимодействия частиц и протекания реакции образования сульфидов как вглубь частиц в слое δ , так и в мелю-

щие тела [6, 13], учитывается посредством введения параметра неадиабатичности b процесса МСР.

г) Зажигание МСР происходит при достижении некоторого критического размера металлических частиц R_i^* в результате протекания постепенной реакции [4], когда температура в центре частиц в момент их последнего ударно-фрикционного взаимодействия достигает температуры зажигания T^* . Иначе говоря, зажигание МСР происходит, когда становится невозможным теплоотвод вглубь взаимодействующих частиц, что в конечном итоге приводит к взрывной реакции [1–6].

ФОРМАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ МСР

Пусть $n(\tau)$ – дискретная функция попадания произвольно выбранной пары футерованных серой контактирующих металлических частиц в область ударного воздействия мелющих тел [7]. Тогда изменение объема выбранной пары частиц в результате протекания постепенной МСР в процессе их последовательных ударно-фрикционных взаимодействий будет:

$$\begin{aligned} V(n) &= V(0) - n(\tau) \sum_1^n V^*(n) = \\ &= V(0) - n(\tau) \sum_1^n (1-b)g(k, y)d^*s^*(n), \end{aligned} \quad (3)$$

где $V(0)$ и $g(k, y)$ – начальный объем и функция координационных чисел (k_i) контактирующих частиц, $V^*(n)$ – реакционный объем или, согласно постулату (b), уменьшение объема контактирующей пары частиц в результате их единичного (n -го) ударно-фрикционного взаимодействия, b – безразмерный “теплофизический” параметр неадиабатичности взаимодействия частиц в слое с толщиной 2δ согласно постулату (e).

Функция $n(\tau)$ последовательных попаданий выбранной пары контактирующих частиц в область ударного воздействия мелющих тел определена в [7]:

$$n(\tau) \approx (NR/l)^2 2^{-4} (20\pi\rho\theta'W^2)^{0.4} \omega\tau = f\tau, \quad (4)$$

где f – частота ударов, $\theta'(1, y) = [y\theta_1 + (1-y)\theta_2 + \theta_3]/2$ или $\theta'(2, y) = [y\theta_1 + (1-y)\theta_2 + (2-y)\theta_3]/2$ – податливость футерованного слоя. Так как значение δ достаточно велико (см. постулат (a)), то различие в действии мелющих тел по контактной теории Герца [7] не зависит от их упругих свойств и обусловлено только значениями числа N , радиуса R и плотности ρ шаровой загрузки. Выражение (4) показывает, что приблизительно каждые f^{-1} секунд выбранная пара частиц попадает в область ударного воздействия мелющих тел.

Проведем оценку функции координационных чисел $g(k, y)$. Выберем произвольно из общей площади поверхности футерованного слоя $\Pi = \Pi_v + \Pi_b$ контактирующие и покрытие пленкой серы согласно постулату (a) две частицы $Zn(1)$ и/или $Sn(2)$, расположенные неподвижно на поверхности стенок ампулы (Π_v), и аналогичные частицы $Zn(1')$ и/или $Sn(2')$ – на поверхности шаров (Π_b). Имеющее место вращение шаров отличает частицы 1, 2 от частиц 1', 2'. Пусть в момент времени механической обработки $\tau = \tau'$ [7] они впервые попадают в область (объем) ударного взаимодействия мелющих тел $2\delta s^*$, где s^* – площадь ударного контакта футерованных мелющих тел. Так как степень протекания реакции образования сульфидов, согласно постулату (c), лимитируется только толщиной $2d_v = d^*$ диффузионной зоны, то легко определить среднее уменьшение объема (радиусов) выбранной пары частиц в результате единичного акта соударения мелющих тел [7–9]:

$$V^* = (1-b)g(k, y)d^*s^*,$$

где d^* и s^* – соответственно толщина и площадь реакционного объема, а для простых реакций (1a), (1б) и (2a) функция $g(k, y = 0; 1) = k_1 = k_2 \approx 24$, поскольку на любом ударно-фракционном контакте имеет место образование сульфидов и размеры контактирующих металлических частиц совпадают. Однако для сложных реакций (1) и (2) ввиду существенного отличия размеров исходных частиц цинка и олова вопрос определения $g(k, y)$ требует специального рассмотрения.

Рассмотрим механическую смесь, содержащую футерованные серой n_1 частиц цинка и n_2 частиц олова, имеющих радиусы R_1 и R_2 при условии $R_1 \ll R_2$. Согласно постулату (a), частицы серы исключаются из рассмотрения. На рисунке представлена вероятная структура футерованного слоя, образующегося на мелющих телах при плотнейшей упаковке покрытых серой металлических частиц при некотором значении y . Свойства функции $g(k)$ очевидны:

$$\begin{aligned} g(y = 1) &= k_1 = g(y = 0) = k_2 = 24 = \\ &= g(y \neq 0, R_1 = R_2) = (k_1 + k_2)/4 + k_{12}. \end{aligned}$$

Определим решение для $g(k, y)$ при $R_1 \ll R_2$.

На общей поверхности частиц олова ($4\pi n_2 R_2^2$) можно расположить в первой координационной сфере $n_1^* = n_2\pi(R_2/R_1)^2$ частиц цинка при их плотнейшей упаковке. При некотором значении $y = y^*$ будет выполняться равенство: $n_1(y^*) = n_2(y^*)\pi(R_2/R_1)^2$ и функция $g[(y = y^*)]$ достигает своего максимального значения, $g[k_1(y = y^*)]$ – среднего, а $g[k_2(y = y^*)] = 0$ – минимального. При $y < y^*$ функция $g(k_{12}) < g[k_{12}(y = y^*)]$ уменьшается, $g(k_1) < g[k_1(y = y^*)]$ – уменьшается, а $g(k_2) > g[k_2(y = y^*)] > 0$ – возраста-

ет, и прямые контакты между частицами олова становятся возможными. При $y > y^*$ функция $g(k_{12}) = g[k_{12}(y = y^*)]$, $g(k_1) > g[k_1(y = y^*)]$ – возрастает, а $g(k_2) \equiv 0$ и прямые контакты между частицами олова исключаются. Для реакций (1) и (2) при $y = y^*$ величина y^* и значения $g(1, y^*)$ и $g(2, y^*)$ легко определяются численно согласно постулату (а) и рисунку:

$$n_1(y^*) = n_2(y^*)\pi(R_2/R_1)^2 \text{ или} \quad (5)$$

$$y^* = M_2\pi/(M_1R_2\rho_2/R_1\rho_1 + M_2\pi) = 0.59-0.62,$$

$$g(1) = g(2) = g[(k_1(y = y^*)) + g[(k_{12}(y = y^*))] =$$

$$= 3k_1/5 + \pi(R_2/R_1)^2 \approx 15 + 130. \quad (6)$$

Таким образом, согласно (6), для реакций (1) и (2) произвольный выбор контактирующих частиц при $y = y^*$ нетривиален: пара частица цинка контактирует с 12–18 себе подобными и с одной частицей олова, а пара частица олова контактирует только опосредовано через частицы цинка, и, следовательно, для реакции (2) под парой контактирующих частиц подразумевается одна частица олова и 130 покрывающих ее частиц цинка.

Известно [4, 5], что именно ниже величины $y = y^*$, а точнее, в интервале составов $0.25 < y < 0.5$, не наблюдается процесса горения, и реакции (1) и (2) протекают, как правило, постепенно. По-видимому, отсутствие горения в этих образцах обусловлено образованием крупных кластеров из металлических частиц олова, отводящих тепло постепенных химических реакций из потенциально возможных очагов зажигания реакции горения, подобно возможному при нарушении стехиометричности термитных составов [14].

Рассмотрим вопрос о роли навески шихты m и шаровой загрузки [5]. Число N и радиус R шаров определяют изменение площади футерованного слоя $\Pi = \Pi_v + 4\pi NR^2$. Найдем критическое значение навески шихты $m = m^*$, которое достаточно для образования футерованного слоя толщиной в 1 средний диаметр футерованных серой частиц олова и цинка (толщиной в монослой) при их упаковке с пористостью $P = 0.2$:

$$\Pi_v + 4\pi NR^2 = (2R_1)^2 n_1 + (2R_2)^2 n_2 =$$

$$= (3m^*/\pi C(1 - P))[yM_1/R_1\rho_1 + (1 - y)M_2/R_2\rho_2]$$

или

$$m^*(1, y = 0.5, N = 5, R = 0.5 \text{ см}) = 2\pi C(1)(1 - P) \times$$

$$\times (\Pi_v + 4\pi NR^2)/3(M_1/R_1\rho_1 + M_2/R_2\rho_2) \approx 0.92 \text{ г}, \quad (7)$$

$$m^*(1a, y = 1) = 2\pi C(1a)(1 - P)R_{1a}\rho_1 \times$$

$$\times (\Pi_v + 4\pi NR^2)/3M_1 = 0.0087(\Pi_v + 4\pi NR^2).$$

Этот необходимый (поскольку $m^* \sim NR^2$) результат показывает, что модель футерованного слоя в экспериментах [3–6] соблюдается ($m^* < m'$, где $m' = 1 \text{ г}$ – минимальная навеска в [3–6, 14]). Безразмерную величину $b_1 = m^*/M_b$, где M_b – масса шаровой загрузки, можно определить как единицу измерения коэффициента теплопередачи от футерованного слоя в мелющие тела. С ростом числа монослоев (или навески m) функция $1 - \varphi(b_1)$ должна увеличиваться, поскольку отвод тепла в мелющие тела затрудняется.

С другой стороны, существует эмпирический метод [5] обработки экспериментальных данных по индукционным периодам зажигания МСР (τ^*) в координатах $\tau^*(M_b/m) - y$. Это отражает установленное в [5] уменьшение τ^* с ростом M_b и уменьшением m . Интерпретация метода заключается в степени аккумуляции механической энергии мелющих тел ($\sim M_b$) навеской образца m [5] или, согласно этой логике, характеризует безразмерную “среднюю температуру” футерованного слоя толщиной 2δ как $b_2 = M_b/m$, где функция $1 - \varphi(b_2)$, в отличие от $1 - \varphi(b_1)$, увеличивается с уменьшением навески m или с ростом M_b , поскольку механическая энергия шаров отводится на меньшее количество материала.

Если в первом приближении положить степень уменьшения теплопередачи $b_1 = 1 - b^{0.5}$ и увеличения температуры $b_2 = 1 + b^{0.5}$, то величина $(b_2 b_1)^{-1} = m/m^*$, равная числу монослоев в футерованном слое мелющих тел, определяет “теплофизический” параметр b : $1 - b \approx m^*/m$. По физическому смыслу численное значение параметра b определяет степень неадиабатичности протекания МСР в зоне ударного воздействия мелющих тел.

Оценим $\sum_1^n (1 - b) g(k, y) V^*(n)$. Пусть $\xi(1) = (1 - b)g(k, y) V^*(1)/V(0)$ – безразмерная величина, описывающая долю изъятого объема на контактах выделенной пары частиц при их первом взаимодействии. Для последующих взаимодействий имеем $\xi(2) = (1 - b)g(k, y) V^*(2)/V(1)$, $\xi(3) = (1 - b)g(k, y) V^*(3)/V(2)$, ..., $\xi(n) = (1 - b)g(k, y) V^*(n)/V(n - 1)$. Докажем, что для постоянных условий механической обработки $\xi = \xi(1) = \xi(2) = \dots = \xi(n)$. Очевидно, что $V \sim R_i^3$. В [7] показано, что $\underline{t}^* \sim R_i^2$, $\underline{t}^* \sim R_i$. Следовательно, толщина реакционной зоны $d^* \sim R_i$, поскольку линейно зависит от времени \underline{t}^* ударно-фрикционного взаимодействия частиц: $d^* \sim \underline{t}^*$. Все численные коэффициенты в этих пропорциях $((1 - b) \text{ и } g(k, y))$ не зависят от R_i , и, как следствие, от времени механической активации τ . Таким образом, величина $V^*(n)/V(n - 1)$ имеет постоянное значение при любом n . Последнее условие позволяет записать:

$$\begin{aligned} \sum_1^n g(k)V^*(n) &= \\ &= \xi V(0)[1 + (1 - \xi) + (1 - \xi)^2 + \dots + (1 - \xi)^n] = \\ &= V(0)[1 - (1 - \xi)^{n+1}], \end{aligned} \quad (8)$$

т.е. мы имеем сумму убывающей геометрической прогрессии $[1 + (1 - \xi) + (1 - \xi)^2 + \dots + (1 - \xi)^n]$ с точно известным значением $[1 - (1 - \xi)^{n+1}]/\xi$.

Теперь на основе постулата (f) и (3) легко написать условие для зажигания горения МСР, где $R_{i0} = [3V(0)]/8\pi^{1/3}$:

$$\begin{aligned} R_i[n(\tau^*)] &= \left\{ 3 \left[V(0) - \right. \right. \\ &\left. \left. - n(\tau^*) \sum_1^{n^*} (1 - b)g(k, y)V^*(n) \right] / 8\pi \right\}^{1/3} = R_i^*. \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно (4) и (8), окончательное выражение для оценки индукционного периода τ^* запишется в виде трансцендентного уравнения, где $n(\tau^*) = f\tau^* = n^*$:

$$\{3V(0)[1 - f\tau^*(1 - (1 - \xi)^{f\tau^*})]/8\pi\}^{1/3} = R_i^* \quad (10)$$

или

$$\tau^* = [1 - (R_i^*/R_{i0})^3]/f[1 - (1 - \xi)^{n^*}]. \quad (10a)$$

Формальный подход, естественно, не позволяет произвести численную оценку ключевой величины R_i^* , необходимой для вычисления по (10) индукционного периода τ^* зажигания реакций МСР. Это можно сделать только при детальном расчете кинетики постепенных реакций образования сульфидов цинка и олова для любых составов рассматриваемой системы, используя результаты [7–9] и выводы представленной теории на основе постулатов (a)–(f).

КИНЕТИКА ПОСТЕПЕННОЙ МСР

Как известно, скорость постепенных МСР определяется импульсом температуры $\Delta T(x, t)$ на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых частиц, максимальное значение которого ограничивается температурой плавления самого легкоплавкого компонента смеси [7, 8]. Чтобы упростить текст и сократить объем вычислений мы рассмотрим наиболее простую реакцию (1a). При этом используем результаты [9].

Согласно [6, 9], индукционный период зажигания горения МСР в системе Zn–S должен протекать как минимум в два этапа. На первом этапе происходит механическая активация серы при незначительной степени протекания постепенной механохимической реакции образования ZnS, по-

скольку $T(x, t) \leq T_{*3}$, где T_{*3} – температура плавления ($T_{m3} \approx 390$ К) или полимеризации ($T_{p3} \approx 470$ К) серы. Этап завершается превращением серы в аморфное полимерно-стеклообразное состояние и ее отделением от металлических поверхностей, когда она уже образует отдельную фазу частиц с начальным средним радиусом $R_{30} = \delta_{1a}/2 = 1/L_{30}$ (частицы цинка снова имеют радиус $R_{10} = 1/L_{10}$!), теряет свойство кристаллического соединения иметь определенную температуру эндотермических фазовых превращений и участвует в дальнейшем процессе как аморфное вещество. Здесь и далее L – кривизна частиц в точке контакта.

На втором этапе на фоне резкого роста удельной поверхности шихты в результате ускорения протекания постепенной реакции образования ZnS [6] и его выделении в отдельную наноразмерную фазу, согласно постулату (b), повышение температуры в окрестности x контакта частиц цинка и серы будет ограничиваться уже значительно более высокой температурой плавления цинка $T_{m1} = 693$ К [15].

В [8, 9] показано, что степень протекания диффузионно контролируемых химических реакций в реакционном объеме $V^* = d^*(x, t)s^*$ определяется только глубиной реакционной диффузии $2d_v(x, t)$ элементов в окрестности ударно-фрикционной плоскости контакта x в условиях реализации $\Delta T(x, t)$:

$$d^*(x, t) = 2d_v(x, t) = 2[t\nabla(x, t)]^{0.5}.$$

Из [9] непосредственно получаем

$$\begin{aligned} V^*(1) &= \langle 2q \rangle t_{\underline{s}^*} / \rho_{13} H_r = V^*(0 < t \leq \underline{t}^*) + \\ &+ V^*(\underline{t}^* < t < 2\underline{t}^*) \approx 9.7 \times 10^{-15} \text{ см}^3, \end{aligned} \quad (11)$$

где время взаимодействия $\underline{t}^* \approx 4.6[\rho_1 \rho_3 (L_{10} + L_{30}) / (\rho_1 L_{30}^3 + \rho_3 L_{10}^3)]^{0.5} (\theta)^{0.4} \rho^{-0.1} W^{-0.2} \approx 1.6 \times 10^{-8}$ с и плотности тепловых источников $\langle 2q(0 < t \leq \underline{t}^*) \rangle \approx 5.3 \times 10^{13}$ эрг/(см² с), $\langle 2q(\underline{t}^* < t < 2\underline{t}^*) \rangle \approx 3.6 \times 10^{13}$ эрг/(см² с) “сухого” трения совпадают с определенными в [9], а площадь ударно-фрикционного контакта $\underline{s}^* \approx 1.0\theta^{-1.6} \rho^{0.4} W^{0.8} [\theta_1 + \theta_3] / (L_{10} + L_{30})^2 \approx 6.9 \times 10^{-10}$ см² отличается в связи с произвольным выбором в [9] радиуса частиц цинка, меньшим чем R_{10} ; $H_r = \Delta_{r1a} H^0 / (M_1 + M_3) \approx 2.14 \times 10^{10}$ эрг/г – удельный тепловой эффект образования ZnS; $\rho_{13} = (\rho_1 + \rho_3) / 2 \approx 4.6$ г/см³. Отметим также, что при вычислениях в [9] плотности тепловых источников нормируются на время \underline{t}^* и поэтому не зависят от размеров частиц.

На основании приведенных выше данных можно оценить константы скорости постепенных реакций как на первом, так и на втором этапе механической активации системы Zn–S. Согласно [7, 8],

Опытные и расчетные значения индукционного периода зажигания (τ^*) МСР в мельнице SPEX8000 в зависимости от условий механической обработки системы Zn-S

Опыт	$m, г$	N	$R, см$	$f, с^{-1}$	$1 - b$	$1 - \xi$	$\tau^*, с$	
							опыт	расчет
1	1	7	0.476	0.23	0.84	0.99905	420	130
2	1	10	0.317	0.20	0.77	0.99913	1285	160
3	2	5	0.635	0.21	0.44	0.99950	510	200
4	4	5	0.635	0.21	0.22	0.99975	1264	290
5	8	5	0.635	0.21	0.11	0.99987	2181	400
6	10	3	0.635	0.075	0.08	0.99991	5008	1300
7	-	-	0.200	-	-	-	3420	-
8	2	1	2.64	0.0022	0.86	0.99903	21900	14000

Примечание. Для сравнения представлены все известные данные о зажигании МСР в системе Zn-S [1-6]: в опыте 7 мельница ХК871 ($l = 4 см$), шары из ВК8 ($\rho = 15.6 г/см^3, W = 84\omega$) [2, 7]; в опыте 8 – мельница КМ1 ($l = 5.6 см$), агат ($\rho = 2.6 г-см^3, W \approx A\omega(\sin t) \approx 20 см/с$), агатовый шар ($\theta \approx 4 \times 10^{-12} см^2/дин$) в КМ1 не футеруется и $\Pi = 2\pi l^2$ в (7) [1, 2, 5].

константа скорости k постепенной диффузионно-контролируемой реакции образования ZnS в любом механохимическом реакторе записывается в виде:

$$k \approx 2^{-11} \times 10(10\pi)^{0.8} (NR/l)^2 \omega W^{1.6} \rho^{0.8} \times (\theta + \theta')^{-1.2} (\theta_1 + \theta_3)^2 \rho_{13} d^* D, \quad (12)$$

а для мельницы SPEX8000 величина $k, с^{-2} \approx 1.2 \times 10^{-8} (NR)^2 D$ (где $d^* = V^*(1)/\underline{S}^* \approx 1.4 \times 10^{-5} см$) и линейно зависит от скорости роста удельной поверхности как на втором этапе механической активации системы Zn-S ($D = D_2 \approx 125 см^2/(г с)$), так и на первом этапе ($D_1 \approx 14.3 см^2/(г с)$); к сожалению, значения определены D_1 и D_2 в мельнице ХК871 [2, 6]. Тем не менее, оценки k по (12) могут быть полезны при изучении кинетики постепенных МСР и, возможно, при расчете важнейшего параметра МСР – индукционного периода зажигания реакции горения τ^* . Через постулат (f) и (10) величина k непосредственно связана со степенью протекания (α) постепенной реакции образования ZnS (см. также постулат (d) и [7]):

$$k\tau^2 = \alpha/(1 - \alpha), \quad (13)$$

$$\alpha(\tau) = 1 - V[R_1(\tau)]/V(R_{10}) \quad \text{или} \quad (14)$$

$$[R_1(\tau)L_{10}]^3 = 1 - \alpha(\tau).$$

Таким образом, изучение кинетики постепенных МСР в системе Zn-S дает все необходимые предпосылки для расчета индукционного периода τ^* зажигания МСР.

ОЦЕНКА ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА МСР

Вычислим наиболее значимый параметр ξ (см. выражения (8)–(11)) для системы Zn-S:

$$\xi = (1 - b)g(1a)V^*(1)/V(0) = (1 - b)g(1a)V^*(1) \times (3/4)\pi(R_{10}^3 + R_{30}^3) \approx 0.0011(m^*/m). \quad (15)$$

Определим из (4) $f(1a) \approx (NR/l)^2 \times 2^{-4}(20\pi\rho\theta'W^2)^{0.4}\omega \approx 0.021(NR)^2 с^{-1}$. В таблице показаны расчетные величины $f, (1 - b) = m^*/m, (1 - \xi)$ и опытные значения τ^* для исследованной МСР в зависимости от условий механической активации. Видно, что через каждые 4–13 с выбранная пара контактирующих частиц попадает под удар мелющих тел в мельнице SPEX800. Следовательно, для расчета τ^* зажигания МСР в системе Zn-S по уравнению (10a) остается оценить только R_1^* или $\alpha^* = 1 - (R_1^*/R_{10})^3$ (см. (14)).

Можно по-разному трактовать постулат (f). В первом приближении мы придерживаемся следующей интерпретации: 1) зажигание МСР происходит в результате уменьшения размеров частиц цинка до значения R_1^* за счет протекания постепенной реакции; 2) в результате реализации импульса температуры $\Delta T(x, t)$ на ударно-фрикционном контакте в момент обработки $\tau = \tau^*$ температура в центре частиц цинка достигает критического значения T^* зажигания МСР, когда при $T[(x = R_1^*, t^* = \underline{t}^*(R_1^*)) = T^*$ теплоотвод вглубь частиц цинка уже не может препятствовать развитию взрывной реакции; 3) поскольку зажигание МСР имеет место и в системе Zn-Sn-S, то величина T^* не должна превышать температуру контактного плавления частиц цинка и олова $T_{cm} \approx 470 К$ [14];

4) положим $T^* = T_{cm}$. Это дает систему уравнений для вычисления критического радиуса частиц цинка R_1^* [9]:

$$\begin{aligned} \underline{t}^*, c = \underline{t}^*(R_1^*) &\approx 4.6[2\rho_1\rho_3/(\rho_1 + \rho_3)]^{0.5}(\theta')^{0.4} \times \\ &\times \rho^{-0.1} W^{-0.2} R_1^* \approx 8.7 \times 10^{-5} R_1^*, \\ \Delta T(R_1^*, \underline{t}^*) &\approx 2Bq(0 < t < t^*)(t^*)^{0.5} \times \\ \times i\text{Erfc}[2R_1^*/g(1a)(a_1 \underline{t}^*)^{0.5}] &= T_{mc} - T_0 \approx 140 \text{ К} \\ \text{или } (R_1^*)^{0.5} i\text{Erfc}[15(R_1^*)^{0.5}] &= 5.1 \times 10^{-3} \text{ см}^{0.5}, \end{aligned} \quad (16)$$

где [15] $B = (\lambda_1 c_1 \rho_1)^{-0.5} \approx 5.6 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ К с}^{0.5} / \text{эрг}$, $\lambda_1 \approx 1.1 \times 10^7 \text{ эрг}/(\text{см К с})$, $c_1 \approx 4.1 \times 10^6 \text{ эрг}/(\text{г К})$, $a_1 \approx 0.37 \text{ см}^2/\text{с}$ – теплопроводность, удельная теплоемкость и температуропроводность цинка при температуре $T = T_{cm} \approx 470 \text{ К}$ [16] – параметры, определяющие теплоотвод вглубь частиц цинка; $T_0 \approx 330 \text{ К}$ [9]. Здесь мы приняли, что в момент обработки $\tau = \tau^*$ радиусы контактирующих частиц цинка и серы равны, $R_1^* \approx R_3$, а $g(1a)/2 = 12$ – число “горячих реакционных пятен” на рассматриваемой частице цинка. Решение дает $R_1^* \approx 1.6 \times 10^{-4} \text{ см}$. Используя полученное значение R_1^* , определяем $\alpha^* \approx 0.9$. Полученная величина α^* согласуется с экспериментально установленным для системы Zn–S явлением – взрывная МСР происходит при $\alpha \rightarrow 1$ [1, 2, 6].

Согласно (10) или (10а), $[1 - (1 - \xi)^{\tau^*}] \tau^* = \alpha^* / f \approx 0.9 / f$ – вычисляем значения τ^* , которое, напомним, в наших расчетах отсчитывается с момента начала второго этапа механической активации систем, содержащих серу [6, 9]. Полученные результаты представлены в таблице.

Видно, что имеется удовлетворительное соответствие между опытными и расчетными значениями индукционного периода зажигания МСР в системе Zn–S. Если доверять проведенным расчетам, то длительность первого этапа (активации только серы) составит разность между опытной и расчетной величиной. Из данных таблицы следует, что, по-видимому, с ростом навески смеси реагентов длительность первого этапа имеет существенную тенденцию к росту.

В заключение отметим, что представленная теоретическая концепция моделирования процесса МСР в механохимических реакторах выполнена впервые и многие ее положения могут быть дискуссионными. Авторы будут благодарны за любые замечания, которые могли бы способствовать развитию этого направления исследований.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований “Университеты России” (грант 991092); гранта CRDF Rec-008; Интеграционного гранта СО РАН, а также Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-32834 и № 01-05-65048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tschakarov Chr.G., Gospodinov G.G., Bontschev Z. // J. Solid State Chem. 1982. V. 41. № 3. P. 244.
2. Чакъров Х.Г. // Автореф. дис. канд. физ. наук. Бургас, 1983. 33 с.
3. Takacs L. // Materials Science Forum. 1998. V. 269–272. P. 513.
4. Takacs L., Susol M.A. // J. Solid State Chem. 1996. V. 121. № 2. P. 394.
5. Bakhshai A., Soika V., Susol M.A., Takacs L. // Ibid. 2000. V. 153. № 2. P. 371.
6. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 1–2.
7. Urakaev F. Kh., Boldyrev V.V. // Powder Technology. 2000. V. 107. № 1–2. P. 93.
8. Urakaev F. Kh., Boldyrev V.V. // Ibid. 2000. V. 107. № 3. P. 197.
9. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2174.
10. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Болдырев В.В. // Докл. РАН. 2001. Т. 377. № 1. С. 69.
11. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. 6-ed. N. Y.; Seoul; Tokyo; Oxford: Pergamon Press, 1993.
12. Milas G., Schifflini L., Cocco G. // Materials Science Forum. 1997. V. 235–238. P. 15.
13. Takacs L. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 3. P. 436.
14. Takacs L., Susol M.A. // Materials Science Forum. 1996. V. 225–227. P. 559.
15. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
16. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962. Т. II. С. 613–1488.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ
ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КООРДИНАЦИЮ КАТИОНА СЕРЕБРА(I)
С 18-КРАУН-6-ЭФИРОМ**

© 2002 г. О. В. Ларина, Юсеф Диди, Н. В. Бондарев, А. П. Керн, Е. Н. Цурко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Методами электродвижущих сил гальванических цепей с переносом, калориметрии, растворимости и распределения выявлены количественные взаимосвязи между термодинамикой комплексообразования катиона серебра с 18-краун-6-эфиром и энергетикой сольватации реагентов – лиганда, катиона серебра и короната серебра в водно-метанольных и водно-2-пропанольных растворителях. Проведен многофакторный корреляционный анализ влияния диэлектрических и химических свойств водно-органических растворителей (вода-метанол, вода-пропанол-2) на термодинамику комплексообразования катиона серебра с 18-краун-6-эфиром при 298 К.

Многообразие комплексных соединений серебра (I) [1] с различной стереохимией [2] обусловлено способностью иона Ag^+ образовывать связи не только за счет ds (линейная конфигурация), но также за счет гибридных орбиталей sp^2 (тригональная плоскостная конфигурация) и sp^3 (тетраэдрическая гибридизация).

Различные аспекты комплексообразования Ag^+ с краун-эфирами и их аналогами рассмотрены в работах [3–8]. Однако число публикаций, посвященных полному термодинамическому описанию реакций комплексообразования, а также количественной интерпретации роли растворителя в координации катионов с электронодонорными лигандами, учитывающей сольватационные вклады реагентов, пока еще невелико [9]. Так, например, в [10] установлено, что моно- и бипиридинаты серебра (I) энтальпийно стабилизированы в водно-ацетоновых растворителях, энтропийный вклад отрицателен и препятствует процессам координации. По мнению авторов [10], это типично для такого “мягкого” акцептора, как ион серебра (I) в протонных и апротонных средах и обусловлено наличием двух факторов: сильных координационных связей преимущественно ковалентного характера и слабой сольватации, вовлеченных в процесс комплексообразования частиц.

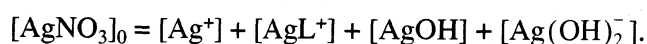
При образовании моно-2,2'-дипиридиловых комплексов серебра в водно-ацетоновом растворителе с концентрацией ацетона 0–0.3 мол. доли энтропийная составляющая энергии Гиббса реакции близка к нулю, поэтому координационные соединения стабилизируются также за счет энтальпийного вклада [11].

Цель данной работы – установление количественных взаимосвязей между термодинамикой комплексообразования катиона серебра с 18-краун-6-эфиром (L) эфиром и энергетикой сольватации реагентов, а также проведение многофакторного корреляционного анализа влияния диэлектрических и химических (донорно-акцепторные взаимодействия, плотность энергии когезии) свойств водно-метанольных и водно-изопропанольных растворителей на устойчивость короната серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионы многих переходных металлов, в том числе и серебра, образуют в растворах гидроксокомплексы, что существенно осложняет интерпретацию экспериментальных данных, так как гидроксиды или оксиды этих металлов плохо растворимы, и выпадение осадка в щелочных растворах происходит даже при достаточно низких концентрациях соли. Поэтому предложенная в работе методика определения констант устойчивости монокоронатов серебра, прежде всего, исключала вероятность выпадения в осадок оксида серебра.

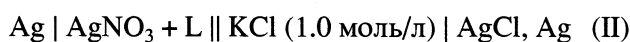
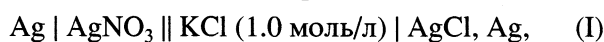
Рассматривая гидролиз нитрата серебра как комплексообразование, при котором гидроксильные ионы являются замещающими и конкурирующими лигандами, для условия материального баланса по нитрату серебра можем записать:



Равновесные концентрации гидроксокомплексов в воде равны: $[AgOH] = 199.5[Ag^+][OH^-]$, $[Ag(OH)_2^-] =$

$= 52.5[\text{AgOH}][\text{OH}^-] = 1.05 \times 10^4[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]^2$ [12]. Условие осаждения Ag_2O легко определяется из произведения растворимости $\text{PP}_{\text{AgOH}} = 1.8 \times 10^{-8}$ [12]; осаждение оксида серебра начинается, когда $[\text{AgOH}] = 3.6 \times 10^{-6}$ моль/л. Таким образом, при $\text{pH} 7$ (в действительности $\text{pH} < 7$, так как в растворе образуются гидроксокомплексы серебра) предельная концентрация ионов серебра в растворе не должна превышать 0.18 моль/л. Поэтому исходная концентрация нитрата серебра в растворах составляла $\sim 5 \times 10^{-3}$ моль/кг растворителя, что позволяло избежать учета коэффициентов активности частиц. В этих условиях величины $[\text{AgOH}]$ и $[\text{Ag}(\text{OH})_2^-]$ пренебрежимо малы, а преобладающими серебросодержащими частицами являются исследуемые монокомплексы серебра с 18-краун-6-эфиром.

Константы комплексообразования краун-эфира с ионом Ag^+ определены из измерений ЭДС гальванических цепей с переносом:



в интервале температур 298.2–318.2 К.

В качестве серебряного электрода использовали металлическую серебряную пластинку. Хлор-серебряные электроды сравнения получали термoeлектролитическим способом и готовили к работе согласно [13]. Измерения ЭДС проводили компенсационным методом на потенциометре Р-371 (класс точности 1×10^{-5} В) с рН-метром в качестве нуль-инструмента. Использовали две ячейки для проведения параллельных измерений. Для каждого раствора осуществляли 2–3 заполнения ячейки с последующим измерением ЭДС элемента. О достижении равновесия в системе судили по постоянству ЭДС (± 0.5 мВ) гальванической цепи в течение 15–30 мин при каждой температуре. Воспроизводимость результатов параллельных серий и двух заполнений ячейки была не хуже ± 0.5 мВ. Термостатирование измерительных ячеек, изготовленных из термостойкого стекла, осуществляли в водяных термостатах УТ-15 с точностью ± 0.1 К.

Константы устойчивости короната серебра определяли не менее чем для шести растворов с различным соотношением концентрации металлоиона и лиганда методом отдельных растворов [14]. Концентрация эфира в 2–5 раз превышала концентрацию нитрата серебра (3×10^{-3} – 8×10^{-3} моль/кг растворителя) [15]. Влияние жидкостного (диффузионного и фазового) потенциала [13, 16] на величину $\lg K_{\text{AgL}^+}$ не превышало пределов экспериментальной ошибки определения константы устойчивости короната серебра ($\pm 0.08 \lg K$), независимо от концентрации электролитических мостиков

(0.1–1.0 моль/л KNO_3), приготовленных как на воде, так и на основе неводных (смешанных) растворителей.

Исследовано распределение 18-краун-6-эфира (L), между несмешивающимися фазами бензол/вода и бензол/смеси вода–пропанол-2 (до 0.5 мас. доли спирта). Контроль несмешиваемости фаз бензол/вода (смеси вода–пропанол-2) осуществляли по показателю преломления воды и ее смесей со спиртом до и после контакта с бензолом. Равновесные концентрации L в бензольном и водном слоях определяли по калибровочному графику зависимости плотности растворов L от концентрации. Константы распределения циклического полиэфира не зависели от навески L, вносимой в гетерогенные системы, что свидетельствует об отсутствии димеризации коронанда в изученных растворителях. Аналогичные результаты были получены в [17, 18] при изучении распределения L между гексадеканом и неводными растворителями [17], а также энтальпий растворения эфира в воде, метаноле и ацетонитриле [18].

При 298 К определена растворимость L в пропанол-2 и смеси вода–0.8 мас. доли пропанола-2 (S_L'). Методика определения растворимости коронанда включала приготовление насыщенных растворов коронанда в спирте и смеси его с водой, контроль достижения равновесия и отбор проб [19]. Стандартные термодинамические характеристики сольватации краун-эфира (параметры переноса) рассчитывали по уравнениям

$$\Delta G_{\text{trs}, L}^{\circ} = RT \ln \frac{S_L''}{S_L'} \quad \text{и} \quad \Delta G_{\text{trs}, L}^{\circ} = RT \ln \frac{K_1}{K_2}, \quad (1)$$

где S_L'' – растворимость L в H_2O . Константы распределения краун-эфира (K_1, K_2) между несмешивающимися растворителями вычисляли по соотношениям

$$K_1 = [\text{L}]''/[\text{L}]_6, \quad K_2 = [\text{L}]'/[\text{L}]_6. \quad (2)$$

Здесь $[\text{L}]''$ – равновесные концентрации краун-эфира в воде, бензоле $[\text{L}]_6$ и смесях вода–пропанол-2 $[\text{L}]'$. Первичные экспериментальные данные и рассчитанные на их основе параметры переноса коронанда из воды в смеси вода–пропанол-2 и вода–метанол приведены в [20–22].

Измерение тепловых эффектов растворения L, NaNO_3 и AgNO_3 в смесях вода–метанол и вода–пропанол-2 проводили на изотермическом микрокалориметре конструкции Ивановского химико-технологического института. Описание установки и методики калориметрического эксперимента приведено в [23–25]. Погрешности в определении стандартной энтальпии растворения составляли ± 0.1 кДж/моль в воде и смесях с малым содержанием органического компонента и ± 0.3 кДж/моль в смесях с малым содержанием воды. В воде пер-

вая интегральная энтальпия растворения (ΔH_m°) полиэфира равна -23.35 ± 0.1 кДж/моль. Энтальпии переноса L из воды в водно-органические растворители, рассчитанные по соотношению $\Delta H_{\text{trs}, L} = \Delta H_m^\circ(S) - \Delta H_m^\circ(\text{H}_2\text{O})$, приведены в [21, 22].

Определение интегральных энтальпий растворения нитратов натрия и серебра проводили при концентрациях солей $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$ моль/кг растворителя. На основе интегральных энтальпий растворения ΔH_m рассчитаны первые интегральные энтальпии растворения ΔH_m° по уравнению

$$\Delta H_m^\circ = \Delta H_m - \Delta H_{\text{разв}},$$

где ΔH_m – экспериментальные интегральные энтальпии растворения соли; $\Delta H_{\text{разв}}$ – энтальпии разведения, которые рассчитывали по первому приближению теории Дебая–Хюккеля. Стандартные энтальпии растворения и энтальпии переноса ионов нитратов натрия и серебра из воды в смешанные водно-спиртовые растворителя (S) оценивали по соотношению

$$\Delta H_{\text{trs}, i}^\circ = \Delta H_m^\circ(S) - \Delta H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}),$$

они приведены нами в работах [23–25].

Определение энергии Гиббса переноса отдельных ионов серебра из воды в водно-металльные растворители проведено на основе тетрафениларсоний(тетрафенилфосфоний)-тетрафенилборатной гипотезы $\Delta G_{\text{trs}}(\text{Ph}_4\text{P}^+) = \Delta G_{\text{trs}}(\text{BPh}_4^-)$, $\Delta G_{\text{trs}}(\text{Ph}_4\text{As}^+) = \Delta G_{\text{trs}}(\text{BPh}_4^-)$ с использованием экспериментальных данных о растворимости солей NaBPh_4 , Ph_4PF_6 , $\text{Ph}_4\text{As}\Gamma$, $\text{Na}\Gamma$, $\text{K}\Gamma$, $\text{Ag}\Gamma$ ($\Gamma \equiv \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [26, 27]:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{trs}}(\text{Ph}_4\text{P}^+) &= \Delta G_{\text{trs}}(\text{BPh}_4^-) = \\ &= 0.5[\Delta G_{\text{trs}}(\text{NaBPh}_4) + \Delta G_{\text{trs}}(\text{Ph}_4\text{PF}_6) - \Delta G_{\text{trs}}(\text{Na}\Gamma)], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{trs}, \text{Ag}^+} &= \Delta G_{\text{trs}}(\text{Ag}\Gamma) - \\ &- [\Delta G_{\text{trs}}(\text{Ph}_4\text{PF}_6) - \Delta G_{\text{trs}}(\text{Ph}_4\text{P}^+)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Энергии Гиббса переноса Ag^+ из воды в водно-изопропанольные смеси оценены по соотношению

$$\Delta G_{\text{trs}, \text{Ag}^+} = \Delta G_{\text{trs}, \text{Ag}\Gamma} - \Delta G_{\text{trs}, \Gamma^-},$$

где $\Delta G_{\text{trs}, \Gamma^-} = \Delta G_{\text{trs}, \text{H}\Gamma} - \Delta G_{\text{trs}, \text{H}^+}$, где $\Gamma \equiv \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. В расчетах использовали литературные данные по $\Delta G_{\text{trs}, \text{H}^+}$ [28] и $\Delta G_{\text{trs}, \text{H}\Gamma}$ [29–31]. Энергии Гиббса переноса галогенидов серебра $\Delta G_{\text{trs}, \text{Ag}\Gamma}$ при 298 К рассчитаны нами из температурной зависимости произведения растворимости $pK_{\text{s}, \text{Ag}\Gamma}$ в воде [32] и водно-изопропанольных смесях [33].

Таблица 1. Параметры статистической обработки температурной зависимости логарифма константы устойчивости $\lg K = A + B/T$ для коронатов серебра в смесях вода–метанол и вода–пропанол-2 (молярная шкала)

<i>x</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	$\lg K_{298}, \pm 0.03$	<i>r</i>	$D(x) \times 10^3$
вода–метанол					
0.0	-1.241	874.49	1.70	0.979	1.9
0.2	-0.392	662.01	1.83	0.992	0.42
0.4	0.249	587.53	2.22	0.999	0.05
0.6	0.280	724.32	2.72	0.996	0.24
0.8	0.035	964.95	3.27	0.996	0.45
1.0	-2.179	1925.13	4.28	0.999	0.01
вода–пропанол-2					
0.2	-3.863	1723.61	1.91	0.999	0.18
0.4	0.240	366.46	1.47	0.999	0.01
0.6	-0.584	697.50	1.75	0.999	0.04
0.8	2.198	-91.615	1.89	0.999	0.01
1.0	-1.696	1283.82	2.61	1.000	0.01

Обозначения: *x* – мол. доли органического растворителя, *r* – коэффициент корреляции; $D(x) = \sum (\lg K_{\text{экс}} - \lg K_{\text{расч}})^2$.

Энтальпии переноса катиона Ag^+ из воды в водно-спиртовые растворителя оценены на основе соотношения

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{trs}, \text{Ag}^+} &= \Delta H_{\text{trs}}(\text{AgNO}_3) - \\ &- \Delta H_{\text{trs}}(\text{NaNO}_3) + \Delta H_{\text{trs}, \text{Na}^+}. \end{aligned} \quad (5)$$

Энтальпии переноса иона натрия из воды в водно-метанольные смеси рассчитаны на основе литературных данных по интегральным энтальпиям растворения солей NaBPh_4 , Ph_4PCl , NaCl [26]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{trs}, \text{Na}^+} &= \Delta H_{\text{trs}}(\text{NaBPh}_4) - \\ &- 0.5[\Delta H_{\text{trs}}(\text{NaBPh}_4) + \Delta H_{\text{trs}}(\text{Ph}_4\text{PCl}) - \Delta H_{\text{trs}}(\text{NaCl})]. \end{aligned} \quad (6)$$

Энтальпии переноса иона натрия из воды в водно-изопропанольные смеси определены на основе Cs–I-гипотезы ($\Delta H_{\text{trs}, \text{Cs}^+} = \Delta H_{\text{trs}, \Gamma^-}$) по литературным данным об интегральных энтальпиях растворения иодида цезия [34] и иодида натрия [35].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены коэффициенты температурной зависимости $\lg K = A + B/T$ констант устойчивости комплексов катиона серебра с 18-краун-6-эфиром в смесях вода–метанол [23] и вода–пропанол-2 [20], на основе которых рассчитаны термодинамические характеристики комплексообразования – изменения стандартных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии (рис. 1). Одной из

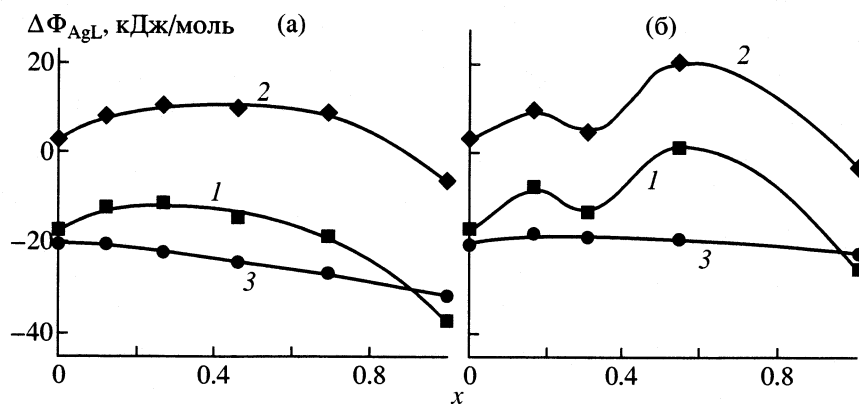


Рис. 1. Зависимости термодинамических характеристик (1 – ΔH , 2 – $T\Delta S$, 3 – ΔG) комплексообразования катиона серебра с 18-краун-6-эфиром от состава смесей вода–метанол (а) и вода–пропанол-2 (б) при 298 К (рациональная шкала)

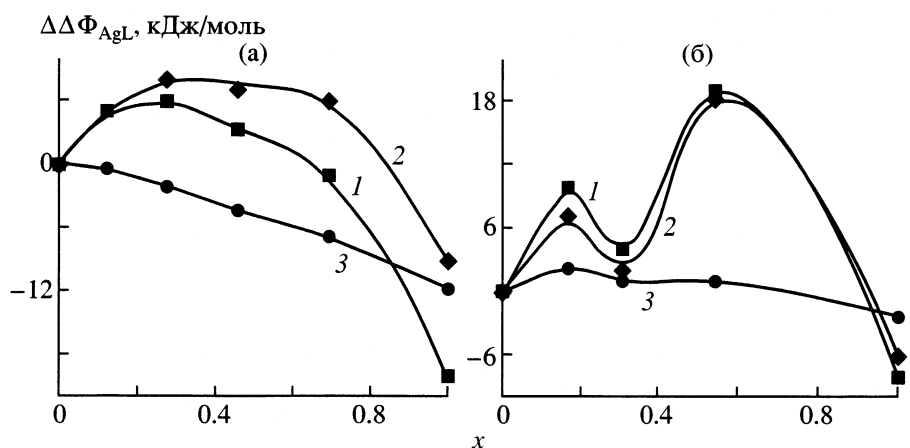


Рис. 2. Зависимости изменения термодинамических характеристик переноса реакции образования короната серебра из воды в смеси вода–метанол (а) и вода–пропанол-2 (б) от состава при 298 К (рациональная шкала); 1–3 – см. рис. 1.

причин экстремального изменения констант устойчивости короната серебра в смесях вода–пропанол-2 (табл. 1) является экстремальное изменение энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса реакции образования комплекса (рис. 1б).

Устойчивость короната серебра в изученных водно-спиртовых растворителях обусловлена преимущественно энтальпийными (связевыми) эффектами (рис. 1). Об этом же свидетельствует и наличие удовлетворительной компенсации энтальпийного и энтропийного вкладов $T\Delta S_{AgL} = \alpha\Delta H_{AgL} + (T\Delta S)_0$ [36, 37] в изменение энергии Гиббса комплексообразования: $T\Delta S_{AgL} = 0.91\Delta H_{AgL} + 18.0$ ($n = 6$, $r = 0.993$, $\sigma^2 = 1.6$; σ^2 – дисперсия аппроксимации) в смесях вода–пропанол-2 и $T\Delta S_{AgL} = 0.62\Delta H_{AgL} + 17.1$ ($n = 6$, $r = 0.930$, $\sigma^2 = 4.6$) в смесях вода–метанол, причем в водно-метанольных растворителях связевые эффекты проявляются в большей мере (рис. 1а, $\alpha = 0.62$).

В то же время интересным является тот факт, что возрастание устойчивости короната серебра в водно-спиртовых растворителях по сравнению с водой обусловлено преимущественно стохастическими эффектами вплоть до концентрации спирта 0.8 мол. доли, дальнейшее возрастание устойчивости комплекса определяется изменениями энтальпии реакции (рис. 2а).

Практически одинаковые изменения энтальпии и энтропии переноса реакции комплексообразования из воды в водно-изопропанольные смеси вплоть до концентрации пропанола-2 в воде 0.9 мол. доли обеспечивают слабо выраженную зависимость энергии Гиббса комплексообразования от состава смешанного растворителя (рис. 2б).

Полное термодинамическое исследование системы катион серебра–полиэфир–водно-органический растворитель предполагает выявление количественных взаимосвязей между термодинамическими характеристиками комплексообразования катиона серебра с 18-краун-6-эфиром и энергетикой сольватации реагентов [21, 38, 39].

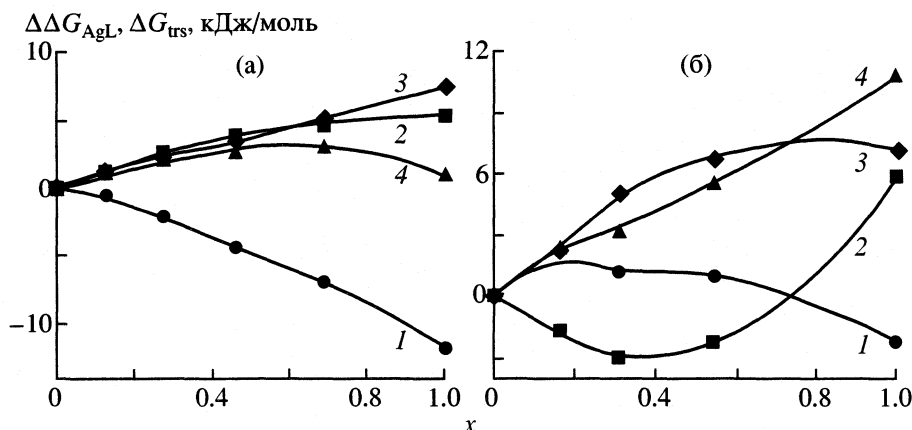


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса переноса реакции образования короната серебра $\Delta\Delta G_{AgL}$ (1) и энергии Гиббса переноса катиона серебра $\Delta G_{tr, Ag^+}$ (2), лиганда $\Delta G_{tr, L}$ (3), комплекса $\Delta G_{tr, AgL^+}$ (4) из воды в водно-метанольные (а) и водно-изопропанольные (б) смеси от их состава при 298 К.

Энергии Гиббса комплексообразования и сольватации реагентов. Рост устойчивости короната серебра в водно-метанольных смесях (рис. 3а) определяется дестабилизацией сольватированных катиона серебра и краун-эфира при увеличении концентрации метанола в смешанном растворителе ($\Delta G_{tr, Ag^+} > 0$, $\Delta G_{tr, L} > 0$). Для смесей пропанола-2 с водой изменение энергии Гиббса сольватации 18-краун-6-эфира также ведет к отрицательным изменениям энергии Гиббса переноса реакции, что способствует росту устойчивости короната серебра (рис. 3б). Однако дестабилизация сольватов комплексного иона AgL^+ ($\Delta G_{tr, AgL^+} > 0$) при всех составах водно-изопропанольного растворителя и стабилизация сольватов катиона серебра, происходящая вплоть до $x \approx 0.75$ мол. доли ($\Delta G_{tr, Ag^+} < 0$), снижают устойчивость комплекса. Наличие конкурирующих стабилизирующих и дестабилизирующих сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса комплексообразования приводит к экстремальному характеру зависимости констант устойчивости короната серебра в водно-изопропанольных растворителях (табл. 1, рис. 3б).

Сольватационные эффекты растворителя определяют конформационные свойства органических молекул, в частности краун-эфиров. Замена растворителя может даже привести к изменению относительной стабильности конформеров [40]. Координация катиона серебра с 18-краун-6-эфиром сопровождается предварительной конформационной перестройкой макроцикла [41]. Таким образом, энергия Гиббса комплексообразования

в растворителе (ΔG_{AgL^+}) может быть представлена в виде суммы нескольких вкладов

$$\Delta G_{AgL^+} = \Delta G_{AgL^+}(\text{вакуум}) + \Delta G_{c, AgL^+} - [b(\Delta G_{c, Ag^+} + \Delta G_{c, L}) + \Delta G_{\text{конф}}]. \quad (7)$$

Здесь $\Delta G_{AgL^+}(\text{вакуум})$ – энергия Гиббса комплексообразования в вакууме; ΔG_c – энергия Гиббса сольватации катиона серебра, 18-краун-6-эфира и короната серебра; $\Delta G_{\text{конф}}$ – энергия Гиббса конформационного равновесия макроцикла (конформационная энергия Гиббса). Тогда для параметров переноса и изменений конформационной энергии Гиббса лиганда ($\Delta\Delta G_{\text{конф}}$), обусловленных заменой растворителя, имеем

$$\Delta G_{tr, AgL} = b(\Delta G_{tr, Ag^+} + \Delta G_{tr, L}) + \Delta\Delta G_{\text{конф}}, \quad (8)$$

где $\Delta\Delta G_{\text{конф}}$ – изменение энергии Гиббса конформационного равновесия лиганда при замене воды на неводный растворитель; b – вклад эффектов сольватации лиганда и катиона в изменение энергии Гиббса сольватации короната серебра ($\Delta G_{tr, AgL}$) без учета конформационной энергии Гиббса. Зависимости энергии Гиббса переноса короната серебра от суммы ($\Delta G_{tr, Ag^+} + \Delta G_{tr, L}$) удовлетворительно описываются уравнениями:

$$\Delta G_{tr, AgL} = 0.19(\Delta G_{tr, Ag^+} + \Delta G_{tr, L}) + 1.40$$

($n = 4$, $r = 0.961$, $\sigma^2 = 0.03$) для смесей вода–метанол и

$$\Delta G_{tr, AgL} = 0.67(\Delta G_{tr, Ag^+} + \Delta G_{tr, L}) + 2.22$$

($n = 4$, $r = 0.998$, $\sigma^2 = 0.07$) для смесей вода–пропанола-2. Полученные данные позволяют заключить, что при внесении в раствор катионов серебра конформационные превращения 18-краун-6-эфира

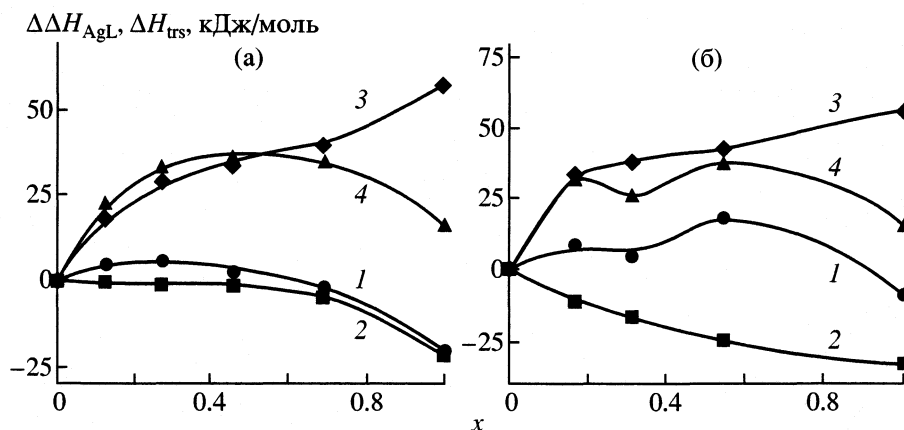


Рис. 4. Зависимости энтальпии переноса реакции образования короната серебра $\Delta\Delta H_{\text{AgL}}$ (1) и энтальпии переноса катиона серебра $\Delta H_{\text{trs, Ag}^+}$ (2), лиганда $\Delta H_{\text{trs, L}}$ (3), комплекса $\Delta H_{\text{trs, AgL}^+}$ (4) из воды в водно-метанольные (а) и водно-изопропанольные (б) смеси от их состава при 298 К.

термодинамически предпочтительны в воде, чем в метаноле и пропанол-2 ($\Delta\Delta G_{\text{конф}} > 0$) и снижают устойчивость коронатов серебра при увеличении концентрации спирта в водно-органических смесях.

Энтальпии комплексообразования и сольватации реагентов. При увеличении концентрации метанола в водно-органических растворителях энтальпия реакции образования короната серебра практически не изменяется до $x = 0.7$ мол. доли ($\Delta\Delta H_{\text{AgL}}, \pm 5$ кДж/моль). Приведенные результаты (рис. 4а) показывают, что до $x = 0.7$ мол. доли постоянство энтальпии образования монокоронатов серебра обусловлено одинаковыми эндотермическими эффектами переноса лиганда и короната ($\Delta H_{\text{trs, L}} > 0$, $\Delta H_{\text{trs, AgL}^+} > 0$) из воды в смеси вода–метанол и отсутствием зависимости энтальпии переноса катиона серебра от состава смешанного растворителя ($\Delta H_{\text{trs, Ag}^+} \approx 0$). При $x > 0.7$ мол. доли наблюдаются резкие различия в изменении энтальпии переноса комплексных ионов и лиганда, что и приводит к росту экзотермичности энтальпии переноса реакции образования короната серебра, при замене воды на метанол $\Delta\Delta H_{\text{AgL}} = -20$ кДж/моль.

Эндотермичные эффекты переноса реакции образования монокороната серебра из воды в водно-изопропанольные смеси (рис. 4б) обусловлены экзотермичными энтальпиями переноса катиона серебра и эндотермичными энтальпиями переноса короната серебра, суммарный вклад которых в $\Delta\Delta H_{\text{AgL}}$ перекрывает эндотермичный эффект переноса лиганда из воды в смеси вода–пропанол-2 ($\Delta\Delta H_{\text{AgL}} = \Delta H_{\text{trs, AgL}^+} - \Delta H_{\text{trs, Ag}^+} - \Delta H_{\text{trs, L}}$ [38, 39]).

Таким образом, на основе структурно-термодинамического подхода к исследованию эффек-

тов среды в координации катионов с электронодонорными лигандами можно количественно охарактеризовать сольватационные вклады реагентов в изменение устойчивости комплексов. Однако наличие только термодинамических данных не позволяет охарактеризовать природу взаимодействий реагент–растворитель, а, следовательно, выяснить химическую роль растворителя в реакциях образования коронатов [42].

Основным методом выявления особенностей влияния электростатических и химических свойств растворителя на термодинамику равновесных реакций в растворах является многопараметрический корреляционный анализ, основанный на принципе линейности свободных энергий [43].

Нами проведен многофакторный анализ влияния закономерностей сольватации реагентов, определяющих энергетику комплексообразования катиона серебра с 18-краун-6-эфиром в смесях вода–метанол и вода–пропанол-2 при 298 К, на основе полилинейного уравнения вида

$$\Delta G_{\text{AgL}} = A_0 + bE_T^N + cB_{\text{КТ}} + d\epsilon^{-1} + k\delta^2, \quad (9)$$

здесь A_0 – энергия Гиббса комплексообразования в инертном растворителе, в котором отсутствует влияние параметров полярности и диэлектрических свойств среды на устойчивость короната серебра; b , c , d , k – коэффициенты регрессии, характеризующие чувствительность энергетических параметров реакции комплексообразования к изменению свойств растворителей; E_T^N – нормализованный эмпирический параметр полярности растворителей Димрота–Райхардта, отражающий акцепторные свойства растворителей [42]; $B_{\text{КТ}}$ – сольватохромный параметр Камлета–Тафта, характеризующий донорные свойства растворителей [42]; ϵ – диэлектрическая проницаемость [44]; δ^2 – когези-

онное давление, связанное с работой, затрачиваемой на создание в жидкостях полостей [43, 45].

Методом многофакторного корреляционного анализа [43] получено единое уравнение, описывающее влияние электронодонорных, электроноакцепторных, диэлектрических свойств и плотности энергии когезии на устойчивость короната серебра и в смесях вода–метанол и вода–пропанол-2 при 298 К в рациональной шкале:

$$\Delta G_{AgL^+} = -11.77 - 30.80E_T^N - 15.61B_{КТ} + 170.09\epsilon^{-1} + 0.0103\delta^2 \quad (10)$$

($n = 10, \sigma^2 = 0.065, r = 0.998$).

В табл. 2 приведены диэлектрические и химические составляющие энергии Гиббса реакции образования монокороната серебра в смесях вода–метанол и вода–пропанол-2, рассчитанные на основе полученного единого полилинейного уравнения (10). В инертном растворителе $\lg K_{AgL^+} = 2.06$ ($\Delta G_{AgL^+} = -11.77$ кДж/моль), в воде – 3.45; в метаноле – 5.50; в пропанол-2 – 3.83 (константы устойчивости короната серебра стандартизованы по шкале мольных долей).

Общим (табл. 2) для рассматриваемых водно-спиртовых систем является то, что рост устойчивости комплексов серебра с 18-краун-6-эфиром зависит от электронодонорных ($\delta\Delta G_{AgL^+}(B_{КТ}) < 0$) и электроноакцепторных ($\delta\Delta G_{AgL^+}(E_T^N) < 0$) свойств смешанных растворителей. Диэлектрические ($\delta\Delta G_{AgL^+}(\epsilon) > 0$) и когезионные ($\delta\Delta G_{AgL^+}(\delta^2) > 0$) свойства растворителей, наоборот, понижают устойчивость короната серебра.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением концентрации неводного компонента в водно-органических растворителях стабилизирующий вклад электроноакцепторных свойств в устойчивость комплекса AgL^+ снижается от –30.80 (в воде) до –23.72 (в метаноле) и –16.63 кДж/моль (в пропанол-2). В то же время наблюдается возрастание стабилизирующего вклада электронодонорных свойств растворителя от –2.97 (в воде) до –9.68 (в метаноле) и –13.74 кДж/моль (в пропанол-2).

Аналогичные выводы можно сделать и относительно вкладов диэлектрических и когезионных свойств водно-метанольных и водно-изопропанольных растворителей в изменение энергии Гиббса комплексообразования катиона серебра с 18-краун-6-эфиром. При изменении состава смешанного растворителя дестабилизирующие вклады диэлектрических свойств возрастают от 2.17 (в воде) до 5.20 (в метаноле) и 9.45 кДж/моль (в пропанол-2). При этом снижается дестабилизирующий вклад когезионных свойств растворителей

Таблица 2. Составляющие энергии Гиббса (кДж/моль) комплексообразования 18-краун-6-эфира с катионом серебра в водно-органических растворителях при 298 К в рациональной шкале (уравнение (10), x – мол. доли органического растворителя)

x	$-E_T^N$	$-B_{КТ}$	ϵ	δ^2	$-\Delta G_{AgL^+}$	
					расчет	опыт
вода–метанол						
0.0	30.80	2.97	2.17	23.66	19.7	19.7
0.123	28.03	4.37	2.43	21.86	19.9	20.1
0.273	26.18	6.56	2.79	19.68	22.0	21.8
0.458	24.64	8.12	3.29	16.96	24.3	24.1
0.692	24.33	8.43	3.99	13.54	27.0	26.6
1.0	23.72	9.68	5.20	9.03	30.9	31.4
вода–пропанол-2						
0.0	30.80	2.97	2.17	23.66	19.7	19.7
0.167	21.56	9.05	3.42	21.48	17.5	17.5
0.310	20.64	10.30	4.82	19.61	18.3	18.6
0.545	19.40	11.24	7.18	16.55	18.7	18.7
1.0	16.63	13.74	9.45	10.62	22.1	21.9

в энергию Гиббса устойчивости короната серебра от 23.66 (в воде) до 9.03 (в метаноле) и 10.62 кДж/моль (в изопропанол-2) (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: 1959. 206 с.
2. Супрунович В.И., Сухоручкина А.С., Шевченко Ю.И. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 11. С. 2842.
3. Альтишлер Г.Н., Остапова Е.В. // Изв. РАН. 1993. № 3. С. 464.
4. Ванифатова Н.Г., Исакова Н.В., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 3. С. 792.
5. Назаренко А.Ю., Калинин В.Н., Михалюк П.И. и др. // Там же. 1993. Т. 38. № 9. С. 1580.
6. Беклемишев М.К., Кузьмин Н.М., Кардиваренко Л.М. // Там же. 1988. Т. 33. № 1. С. 185.
7. Поддубных Л.П., Дмитриенко С.Г., Кузьмин Н.М. и др. // Там же. 1986. Т. 31. № 7. С. 1812.
8. Бударин Л.И., Павлова С.В., Недув А.М. // Там же. 1986. Т. 31. № 1. С. 119.
9. Шарнин В.А. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1996. 40с.
10. Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А. и др. // Коорд. химия. 1992. Т. 19. № 12. С. 1219.
11. Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А. и др. // Там же. 1991. Т. 17. № 12. С. 1704.

12. *Батлер Дж. Н.* Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
13. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 400 с.
14. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
15. *Frensdorff H.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 3. P. 600.
16. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
17. *Chantooni M.K. (Jr.), Roland G., Kolthoff I.M.* // J. Solut. Chem. 1988. V. 17. № 2. P. 175.
18. *Зубынин А.В., Баранников В.П., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1718.
19. *Диди Ю.* Термодинамика комплексообразования ионов металлов (Na^+ , K^+ , Ag^+) с 18-краун-6-эфиром, ацетат- и бензоат- ионами в смесях вода–2-пропанол: Дис... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1997. 168 с.
20. *Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Керн А.П.* // Вестн. ХГУ. Хим. науки. 1997. № 1. С. 181.
21. *Бондарев Н.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1019.
22. *Ларина Т.В., Керн А.П., Ларина О.В., Бондарев Н.В.* // Вестн. ХГУ. Хим. науки. 1999. № 454. С. 198.
23. *Ларина О.В., Партолина А.М., Петрунькина Т.А., Бондарев Н.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 3. С. 374.
24. *Ларина О.В., Керн А.П., Бондарев Н.В. и др.* // Вестн. ХГУ. Хим. науки. 1997. № 1. С. 133.
25. *Бондарев Н.В., Керн А.П., Цурко Е.Н.* // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 1–2. С. 86.
26. *Popovych O.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4167.
27. *Abraham M.H., Hill T., Ling H.C. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 2. P. 489.
28. *Tourkey A.R., Abdel-Hamid A.A., Slim I.Z.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1972. B. 250. № 1–2. S. 61.
29. *Das K., Das A.K., Kundu K.K.* // Electrochim. Acta. 1978. V. 23. № 3. P. 159.
30. *Elsemony M.M., Fouda A.S.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. I. 1981. V. 77. P. 1169.
31. *Elsemony M.M., Fouda A.S.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 114. P. 25.
32. *Кумок В.Н., Кулешова О.А., Карабин Л.А.* Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 265 с.
33. *Nedoma J.* // Chem. Listy. 1972. T. 66. № 7. S. 772.
34. *Королев В.П., Батов А.В., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 24.
35. *Pieckarski H.* // Can. J. Chem. 1983. V. 61. № 9. P. 2203.
36. *Hakushi T., Inoue Y.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. V. 2. № 7. P. 935.
37. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991. 397 с.
38. *Бондарев Н.В.* // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 11. С. 14.
39. *Бондарев Н.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 229.
40. *Самошин В.В., Зефиоров Н.С.* // ЖВХО. 1984. Т. 29. № 5. С. 41.
41. *Chock P.V.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1972. V. 69. № 7. P. 1939.
42. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, А.Г. Агафонов и др. М.: Наука, 1989. 256 с.
43. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
44. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново: Изд. ИХНР. 1988. 412 с.
45. *Tanaka N., Oktaki H., Tamamushi R.* Ions and molecules in solution. A Collection of Invited Papers VI International Symposium on Solute–Solute–Solvent Interactions. Mino. Japan, 1982. 470 p.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ПРОТОНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АКЦЕПТОРАМИ

© 2002 г. В. И. Белеванцев, А. П. Ружих

Российская академия наук, Сибирское отделение,

Институт неорганической химии, Новосибирск

E-mail: L311@che.nsk.su

Поступила в редакцию 30.08.2001 г.

Представлен и экспериментально обоснован подход, позволяющий количественно оценить степень связывания ионов переходных металлов и/или протонов на акцепторах неизвестной природы. Показано, что предлагаемый подход позволяет охарактеризовать эффективными параметрами (константа связывания K_i^* и концентрация связывающих центров $c_{L_i}^*$) не менее двух типов акцепторов при экспериментальных ошибках на уровне современной ионометрии. Развиваемый подход и основанные на нем методики наиболее актуальны для повышения информативности анализа и интерпретации состояний ионов переходных металлов в природных водных системах. Сделан вывод, что этот путь также целесообразен при необходимости количественно характеризовать поштучное связывание ионов H^+ и M^{z+} на функциональных фрагментах “частиц” любой природы в любых одно- и многокомпонентных растворителях, если по каким-либо причинам о них нет достаточной информации (о природе L_i и величине $c_{L_i}^*$).

Одна из ключевых задач химии состоит в количественном описании состояний вещества в растворах, в частности, ионов переходных металлов. В последнем случае основой являются теория и методы изучения ступенчатого комплексобразования [1–4]. В условиях дефицита информации о природе и концентрации лигандов, способных связывать ионы металлов классические способы анализа экспериментальных данных становятся непригодными (ионоселективная потенциометрия или другие методы). Поэтому исследователи нередко вынуждены ограничиваться относительно доступными сведениями о комплексобразовании, например, использовать величину $\Phi = c_M/[M]$, где c_M и $[M]$ – общая и равновесная концентрации ионов металла (здесь и в дальнейшем для упрощения записи заряды ионных форм мы не указываем) [5]. Для природных водных систем характерно наличие большого разнообразия неорганических и неизвестных трудно исследуемых органических (включая высокомолекулярные) веществ, способных эффективно связывать ионы переходных металлов (которые составляют большую часть так называемых тяжелых металлов [6, 7]). Частично преодолеть указанное выше ограничение информации о способности растворенного и/или взвешенного органического вещества в природных водных растворах к связыванию металлов позволяет идея Ружича [8]. Однако по методике [8] можно количественно охарактеризовать только один тип связывающих цент-

ров, к тому же такая методика не учитывает возможных ошибок. Неучет ошибок – недостаток работ и других авторов [9, 10], которые идут по пути очень трудоемкого лабораторного изучения конкретных систем на основе независимо охарактеризованных высокомолекулярных органических компонентов. Это приводит не только к неверным оценкам определяемых параметров, но часто и к неверным выводам о самом составе химических форм. Подход, уже отчасти представленный в работе [11] и на Международной Чугаевской конференции по координационной химии [12], ориентирован на преодоление указанных выше недостатков. Цель данной работы – обосновать и в рамках конкретных модельных систем проиллюстрировать разработанную нами методику анализа эмпирических зависимостей вида $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ЭМПИРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Исходная идея заимствована у Ружича [8] и состоит в том, чтобы только на основе данных о комплексобразовании в исследуемых растворах охарактеризовать состояние ионов металла (или протонов) в терминах параметров их связывания в стехиометрии 1 : 1 на функциональных фрагментах высоко- и/или низкомолекулярного вещества заранее неизвестной природы, и при неизвестной концентрации:

$$\Phi - 1 = (c_M - [M])/[M] = \sum_i (K_i^* [L_{(i)}^*]). \quad (1)$$

Здесь K_i^* – эффективные константы равновесий “поштучного” связывания М (или Н) на i -м типе различаемых в экспериментах данного класса связывающих центров, $[L_{(i)}^*]$ – равновесная молярная концентрация таких центров.

В частном случае, когда в сумме (1) доминирует только один терм, нетрудно получить линейную форму:

$$\Phi - 1 = K^* c_L^* - K^*(c_M - [M]), \quad (2)$$

где c_L^* – брутто-концентрация (аналитическая) центров L^* . Если в сумме (1) значимы два термина, зависимость $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$ становится нелинейной, и возникает необходимость в оценке четырех параметров (K_1^* , K_2^* , $c_{L_1}^*$, $c_{L_2}^*$). В общем случае анализ эмпирических зависимостей $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$ (с опорой на (1) и представления о материальном балансе) позволяет в явном виде привлекать независимые знания и о возможных влияниях на величины K_i^* степени заполнения ($[ML^*]/c_L^*$) и других факторов, и о возможных соотношениях между отдельными терминами $K_i^* [L_{(i)}^*]$, и об уровнях влияний случайных и систематических погрешностей на оцениваемые параметры.

Однако для этого на стадии обработки необходимо грамотно (с использованием независимых знаний и об условиях, позволяющих фиксировать сопряженные пары эффективных параметров K_i^* и $c_{L_i}^*$, и о возможной модели ошибок) организовать итерационную процедуру с определением только двух параметров на каждом шаге по линейной форме типа (2). Проиллюстрируем ее для $n = 2$ на примерах двух следующих физико-химических моделей.

I. Два связывающих металл независимых центра $L_{(i)}^*$ разного вида (являющиеся фрагментами низко- или высокомолекулярного вещества).

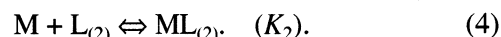
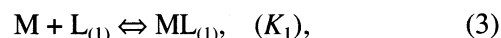
II. Бидентатный фрагмент (или остаток двухосновной кислоты для Н). Этот случай вполне строго можно рассмотреть как в классических терминах ступенчатого связывания двух М (Н) на одном (бидентатном) центре, так и в терминах поштучного связывания М (Н) на двух центрах, концентрации которых соответствующим образом изменяются по мере связывания.

Верхний индекс “звездочка” (и термин “эффективный параметр”) может отражать порознь или одновременно два аспекта. Во-первых, могут рассматриваться макроансамбли идентифицируемых в рамках условий проводимого исследования микрофрагментов определенного (по величине

K_i^*) вида, но входящих в состав специфических классов не вполне однородного макромолекулярного вещества (например, так называемые гуминовые или фульвокислоты [9] или в общем случае растворенное и/или взвешенное органическое вещество в образцах природных вод, имеющих конкретный адрес и в определенных отношениях воспроизводимых). Во-вторых, оцениваемые эффективные параметры (K_i^* , $c_{L_i}^*$) могут учитывать конкуренцию между протонами и ионами металла, а также осложнения, обусловленные гидролизом последних. В таких случаях величины K_i^* становятся функциями рН, и анализ рационально осуществлять в рамках стандартных подходов [3, 13] на основе поэтапной экспериментальной оценки эффективных параметров по данным титрований исследуемых растворов протонами и ионами металлов при нескольких фиксированных значениях рН. Поскольку ниже мы касаемся лишь процедур, инвариантных для каждого такого этапа, верхний индекс “звездочка” мы опускаем.

В осуществляемом анализе по мере необходимости будем использовать классический опыт конструирования эффективных вспомогательных функций (Бьеррум, Фронеус, Леден и др. [1–4]).

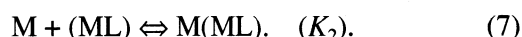
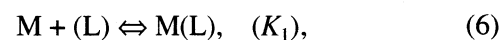
Основные равновесия для первой модели:



В этом случае по аналогии со средним лигандным числом будем использовать представления о средних числах М на каждом из двух центров $L_{(i)}$:

$$\bar{n}_i = \alpha_{(i)} = [ML_{(i)}]/c_{L_i} = K_i[M]/(1 + K_i[M]). \quad (5)$$

Основные равновесия для второй модели:



Здесь дополнительно определим среднее число М, связанных с фрагментом (L), а в качестве аналогов упомянутому ($\alpha_{(i)}$) возьмем доли фрагментов L, образующих формы $M(L) \equiv ML$ и $M(ML) \equiv M_2L$ (α_1 и α_2):

$$\bar{n} = (c_M - [M])/c_L = ([ML] + 2[M_2L])/c_L = (8)$$

$$= (K_1[M] + 2K_1K_2[M]^2)/(1 + K_1[M] + K_1K_2[M]^2),$$

$$\alpha_0 = [L]/c_L = 1/(1 + K_1[M] + K_1K_2[M]^2), \quad (9)$$

$$\alpha_1 = [ML]/c_L = K_1[M]/(1 + K_1[M] + K_1K_2[M]^2), \quad (10)$$

$$\alpha_2 = [M_2L]/c_L = K_1K_2[M]^2/(1 + K_1[M] + K_1K_2[M]^2). \quad (11)$$

На рис. 1 изображено распределение L по формам (α_i) в зависимости от $\lg[M]$ при следующих величинах параметров: $\lg K_1^I = \lg K_1^{II} = 5.0$, $\lg K_2^I =$

$= \lg K_2^{\text{II}} = 4.0$ и $c_{L_1} = c_{L_2} = c_L$. Отметим, что величина c_L при этом может быть любой. Изменение произведения $K_1 K_2$ при постоянном отношении K_1/K_2 дает только сдвиг всей совокупности кривых по абсциссе, а изменение величины K_1/K_2 приводит к изменению взаимного расположения точек пересечения кривых без потери оси симметрии, проходящей через точку с абсциссой $\lg [M] = -(\lg K_1 + \lg K_2)/2$.

Изложенного достаточно, чтобы уяснить сходство и различие в поведении функций $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$ для двух рассматриваемых моделей. Модель I (уравнения (3), (4)) дает

$$\Phi - 1 = ([ML_{(1)}] + [ML_{(2)}])/[M] = (\alpha_{(1)}c_{L_1} + \alpha_{(2)}c_{L_2})/[M]. \quad (12)$$

В предельном случае при $[M] \rightarrow 0$, т.е. в начальных точках титрования раствора, содержащего связывающие центры, микродозами раствора соли металла, получим $(\Phi - 1) \rightarrow (K_1 c_{L_1} + K_2 c_{L_2})$. Модель II (равновесия (6), (7)) дает

$$\Phi - 1 = ([ML] + 2[M_2L])/[M] = c_L(\alpha_1 + 2\alpha_2)/[M]. \quad (13)$$

В предельном случае при $[M] \rightarrow 0$ получим $(\Phi - 1) \rightarrow K_1 c_L$. Во втором предельном случае (формально $[M] \rightarrow \infty$) функция Φ для любой из моделей (I и II) стремится к одному и тому же значению ($\Phi \rightarrow 1$), и практическое использование анализа $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$ с учетом модели ошибок становится малоэффективным, так как в этой области и функция $(\Phi - 1)$, и аргумент определяются слишком грубо (малая разность $(c_M - [M])$ [3]).

Чтобы определить, возможно ли (и при каких условиях) совпадение величин $(\Phi - 1)$ при одних и тех же значениях $[M]$ по двум разным моделям, приравняем правые части (12) и (13) и домножим на $[M]$:

$$(\alpha_{(1)}c_{L_1} + \alpha_{(2)}c_{L_2}) = c_L(\alpha_1 + 2\alpha_2). \quad (14)$$

Очевидно, что такая точка (выполнение (14)) может существовать. Для рассматриваемого нами варианта ($c_{L_1} = c_{L_2} = c_L$, $K_1^I = K_1^{II}$, $K_2^I = K_2^{II}$) равенство (14) упрощается до $(\alpha_{(1)} + \alpha_{(2)}) = (\alpha_1 + 2\alpha_2) = 1$. На кривой функции образования (или зависимостей долей форм от $\lg [M]$) этому отвечает точка с абсциссой $-\lg [M] = (\lg K_1 + \lg K_2)/2$, а комплексобразование в этой точке отвечает равенству $\Phi = 1 + c_L/[M] = 1 + c_L \times 10(\lg K_1 + \lg K_2)/2$.

Для сравнения данных, полученных по моделям "поштучного" связывания (I) и ступенчатого комплексобразования (II), на рис. 2 приведены расчетные кривые $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$ с теми же параметрами связывания, что и на рис. 1. Кроме

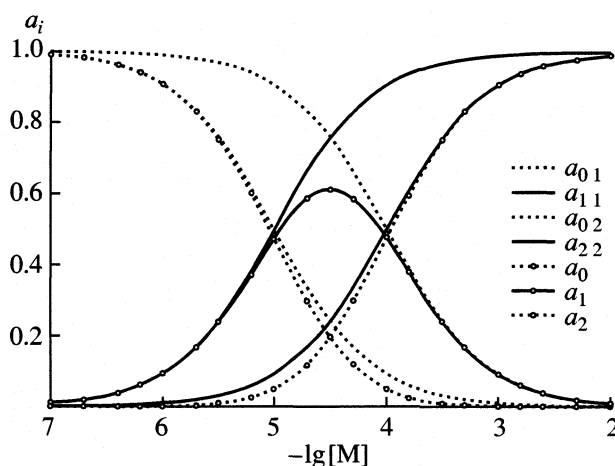


Рис. 1. Распределение L по формам для моделей I ($a_{01} - \alpha_{(0)}$, $a_{11} - \alpha_{(1)}$, $a_{02} - \alpha_{(0)}$, $a_{22} - \alpha_{(2)}$) и II ($a_0 - \alpha_0$, $a_1 - \alpha_1$, $a_2 - \alpha_2$).

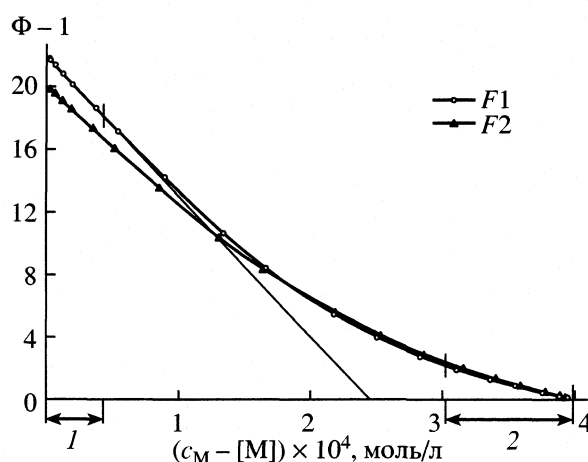


Рис. 2. Зависимости $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$ для моделей I (F1) и II (F2) (параметры см. в тексте), области локально линейных участков (1 и 2) для итерационной обработки и прямая нулевого шага итерации для F1.

того, поскольку для задания функции комплексобразования уже требуется и задание величины c_L (см. соотношения (1), (2)), в нашем примере принято $c_L = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л. Из рис. 2 и проведенного выше анализа следует, что различие $(\Phi - 1)$ для моделей I и II увеличивается к началу кривых, достигая максимума ($\Delta(\Phi - 1) = 10\%$) при c_M (и $[M]$) $\rightarrow 0$, что обусловлено выбранными соотношениями параметров: $c_{L_1} = c_{L_2} = c_L$ и $K_1/K_2 = 10$.

Рассмотрим итерационную процедуру определения параметров связывания M (при $n = 2$) с помощью анализа зависимостей $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$. В основе ее лежит выделение линейных форм типа (2) с использованием конкретных поправок, учитывающих вклады от другого типа центров. Первым шагом (одинаковым для гипотез I и II)

может быть определение параметров K_1 , c_{L_1} нулевого приближения, согласно (2), по первому (по абсциссе) локально линейному участку с наибольшим наклоном, где вклад от другого типа центров мал. Затем на выделенном втором локально линейном участке (с меньшим наклоном) величины функции $(\Phi - 1)$ и аргумента $(c_M - [M])$ исправляются на вклад первого типа центров с учетом найденных K_1 , c_{L_1} нулевого приближения, и вычисляются K_2 , c_{L_2} нулевого приближения. В случае гипотезы о независимых центрах (при обработке данных для любой из моделей I, II) для этого используем уравнение:

$$\begin{aligned} (\Phi - 1) - \alpha_{(1)}c_{L_1}/[M] &\cong \\ &\cong K_2c_{L_2} - K_2(c_M - [M] - \alpha_{(1)}c_{L_1}), \end{aligned} \quad (15)$$

где $\alpha_{(1)} = [ML_{(1)}]/c_{L_1} = K_1[M]/(1 + K_1[M])$ – доля комплексов $ML_{(1)}$ среди форм предполагаемых независимыми центров первого типа. Следующим шагом аналогично уточняем параметры K_1 и c_{L_1} (снова по той же первой области) с учетом уже найденных K_2 , c_{L_2} :

$$\begin{aligned} (\Phi - 1) - \alpha_{(2)}c_{L_2}/[M] &\cong \\ &\cong K_1c_{L_1} - K_1(c_M - [M] - \alpha_{(2)}c_{L_2}), \end{aligned} \quad (16)$$

здесь $\alpha_{(2)} = [ML_{(2)}]/c_{L_2} = K_2[M]/(1 + K_2[M])$ – аналогичная доля комплексов $ML_{(2)}$ среди форм предполагаемых независимыми центров второго типа. Данную итерационную процедуру проводим до уровня сходимости искомых параметров, согласованного со следствиями как ограниченной точности измеряемых величин c_M и $[M]$, так и других компонент стартовой модели ошибок. При статистически незначимом различии в оценках величин c_{L_1} и c_{L_2} можно испытать исходные данные на их соответствие и модели II.

В случае гипотезы о ступенчатом связывании двух M на одном центре (которой строго соответствуют только данные модели II) для вычисления K_2 , $c_{L_2} = c_L$ нулевого приближения (также по второй локально линейной области функции) следует использовать соотношение:

$$(\Phi - 1) - c_L/[M] \cong 2K_2c_L - K_2(c_M - [M]), \quad (17)$$

подставляя в левой части вместо c_L величину c_{L_1} нулевого приближения. Если оказывается, что оценка c_L по (17) резко уходит от исходной ($c_L \cong c_{L_1}$), а оснований на смену гипотезы все же нет, то следует испытать вариант оценки по (17) только величины K_2 (вынося K_2 за скобку и принимая $c_L \cong c_{L_1}$).

Затем с учетом найденных параметров K_1 , K_2 и c_L нулевого приближения определяем параметры последующих приближений по более строгим формулам: для первого типа центров (L)

$$(\Phi - 1) - 2\alpha_2c_L/[M] \cong K_1c_L - K_1(c_M - [M] - \alpha_2c_L), \quad (18)$$

для второго типа центров (ML)

$$\begin{aligned} (\Phi - 1) - \alpha_1c_L/[M] &\cong 2K_2c_L - \\ &- K_2(c_M - [M] - \alpha_1c_L + 2\alpha_0c_L), \end{aligned} \quad (19)$$

где доли форм M_2L , ML и L (α_2 , α_1 , α_0) считаются по формулам (9)–(11). Формулу (19), как и (17), можно использовать и для оценки лишь K_2 . Как и в предыдущем варианте (I), данную процедуру проводим до уровня сходимости искомых параметров, согласованного со следствиями из модели ошибок.

Необходимо отметить, что формулы (15), (16) и (18), (19) при строгом соответствии исходных данных моделям I и II верны для всей кривой титрования. Использованные же нами выше знаки приближенного равенства обусловлены только тем, что вклады от другого типа центров оценены по приближенным значениям K_i , c_{L_i} (K_i , c_L). Именно поэтому практически определять параметры первого (второго) типа центров целесообразно по первому (второму) участку кривой, т.е. там, где величины поправок $\alpha_{(i)}c_{L_i}$ ($\alpha_i c_L$) к $(c_M - [M])$ объективно оказываются либо малыми (для первого участка, если, например, $K_1c_{L_1} \gg K_2c_{L_2}$), либо практически постоянными (для второго участка, например, c_{L_1}). Средняя часть кривой (где вклады форм $ML_{(1)}$ и $ML_{(2)}$ (или ML и M_2L) в материальный баланс M сопоставимы) остается “невыстраиванной” при таком определении параметров, но ее можно и нужно включать в анализ адекватности использованной в обработке модели исходным данным и в завершающее его возможное уточнение параметров.

Формулы (15), (16), как и более общая (1), верны как для случая исходных данных, соответствующих модели независимых центров $L_{(i)}$, так и для данных, соответствующих наличию любых взаимосвязей между ними, влекущих согласованное изменение концентраций центров “вдоль кривой титрования”, т.е. при изменении c_M ($[M]$). Однако для корректного практического определения параметров на соответствующих участках кривой по (15), (16) с помощью описанной выше процедуры требуется независимость центров, т.е. объективное (в пределах ошибок) постоянство величин c_{L_i} и K_i на этих участках. Отметим также, что на основании (15), (16) нетрудно идентифицировать и случаи, когда c_{L_2} больше c_{L_1} настолько, что приводит к существенному повышению вклада термина

Таблица 1. Расчетные эффективные параметры связывания по данным модели II при пошаговой итерации по гипотезе о независимых центрах, т.е. модели I (уравнения (15), (16))

Шаг	$\lg K_1$	$c_{L_1} \times 10^4, \text{M}$	$\lg K_2$	$c_{L_2} \times 10^4, \text{M}$
0	4.88	2.62	3.85	1.40
1	4.91	2.32	3.96	1.69
2	4.93	2.17	4.01	1.83
3	4.94	2.10	4.03	1.90
4	4.94	2.06	4.04	1.94
5	4.94	2.03	4.04	1.97
6	4.95	2.02	4.05	1.98
7	4.95	2.01	4.05	1.99
8	4.95	2.01	4.05	1.99

$K_2 c_{L_2}$ в предельную сумму ($K_1 c_{L_1} + K_2 c_{L_2}$). Естественно, в таких ситуациях итерационная процедура требует адекватной адаптации, что нетрудно сделать, обращаясь к тем же уравнениям (15), (16).

Эффективность рассмотренных процедур первоначально была опробована на результатах, полученных численным моделированием систем с указанными выше параметрами (модели I и II). Обработывали данные серий с постоянными неизвестными концентрациями “неизвестных лигандов” $c_L = c_{L_1} = c_{L_2}$ и переменной концентрацией c_M (типичная ситуация при титровании раствора, содержащего “неизвестные лиганды”, микродозами раствора соли металла или кислоты с экспериментальным определением [M] или [H]): $c_L = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, c_M от 4.0×10^{-6} до $2.9 \times 10^{-3} \text{ M}$. В отличие от реальных экспериментов, исходные данные (19 точек $\{c_M, [M]\}$) взяты с высокой точностью. Модельные зависимости $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$ и результат линейной обработки первого участка (при модели I) по (2) для определения параметров связывания (K_1, c_{L_1}) нулевого приближения приведены на рис. 2. Здесь и во всех дальнейших расчетах обрабатывали как локально линейные следующие исходные участки: 1) семь точек (Φ от 22.8 до 18.1), 2) шесть точек (Φ от 2.96 до 1.15).

Итерационную обработку данных моделей I и II проводили как по уравнениям (15), (16), так и (17)–(19), т.е. или отвлекаясь от знания природы и концентрации связывающих центров, или включая некоторую информацию только о природе центров (бидентатность). В случае обработки исходных данных по адекватным моделям уже после четвертого шага оценки эффективных параметров ($K_1, c_{L_1}, K_2, c_{L_2}$ или K_1, c_L, K_2) практически не отличаются от заложенных в построение исходных функций $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$. При этом быс-

Таблица 2. Расчетные эффективные параметры связывания по данным модели I при пошаговой итерации по гипотезе об одном (бидентатном) “центре”, т.е. модели II (уравнения (17)–(19))

Шаг	$\lg K_1$	$c_L \times 10^4, \text{M}$	$\lg K_2$	$c_L \times 10^4, \text{M}$
0	4.95	2.48	3.64	2.05
1	4.99	2.25	3.81	1.98
2	5.01	2.15	3.90	1.99
3	5.03	2.07	3.94	2.00
4	5.03	2.03	3.95	2.00
5	5.04	2.01	3.95	2.00
6	5.04	2.01	3.95	2.00

трее и точнее определяются величины констант равновесий (углы наклона). Однако в случае не вполне адекватной модели итерация приводит к параметрам, систематически отличающимся от заложенных в модель (табл. 1 и 2).

Анализ адекватности использованных моделей исходным данным проводили на основе функций $(\Phi - 1)_1$, построенных по этим моделям с найденными подгоночными параметрами (их округленные значения приведены как конечные в табл. 1 и 2), а также с истинными (взятыми равными исходным для генерации $(\Phi - 1)_{\text{экс}}$) параметрами $(\Phi - 1)_2$. Наши примеры (табл. 3 и 4) показывают, что различить модели I (с объективно равными c_{L_1}) и II можно только при очень высокой точности экспериментальных данных (например, в использованные нами для итерационных оценок параметров величины $(\Phi - 1)_{\text{экс}}$ были введены только ошибки ограничения путем округления до четвертой значащей цифры).

Как уже упоминалось, оценить адекватность использованной расчетной модели массиву экспериментальных данных можно именно по промежуточной области кривых $(\Phi - 1) = f(c_M - [M])$. Так, в нашем примере, хотя невязки между экспериментальной и расчетной функциями $(\Phi - 1)$ малы на всех участках, на первом и последнем они знакопеременны (следствие процедуры поиска подгоночных оценок), а на среднем все же остается пересечение кривых или наличие невязок только одного знака (колонки Δ_1 в табл. 3 и 4). Отметим, что в случае использования неадекватных моделей, но с “истинными” параметрами (функции $(\Phi - 1)_2$), различия расчетной и экспериментальной моделей (колонки Δ_2 в табл. 3 и 4) намного больше, чем в случае “найденных” подгонкой параметров (функции $(\Phi - 1)_1$). Это вполне закономерно, поскольку в результате последовательных итераций найдены более оптимальные в отношении сглаживающей аппроксимации “экспериментальных” данных оценки параметров в

Таблица 3. Функция $(\Phi-1)_{\text{экср}}$ (модель II) и ее значения, рассчитанные по неадекватной модели I с “найденными” (см. табл. 1) и с “истинными” параметрами $((\Phi-1)_1$ и $(\Phi-1)_2$ соответственно)

$(c_M - [M]) \times 10^5, \text{M}$	$(\Phi-1)_{\text{экср}}$	$(\Phi-1)_1$	$(\Phi-1)_2$	$\Delta_1 \times 10^3$	Δ_2
0.1984	19.84	19.8429	21.82	-2.9	-1.98
0.3130	19.75	19.7513	21.71	-1.3	-1.96
0.6169	19.51	19.5088	21.43	1.2	-1.92
1.202	19.04	19.0436	20.90	-3.6	-1.86
1.853	18.53	18.5287	20.31	1.3	-1.78
3.448	17.28	17.2803	18.87	-0.3	-1.59
5.070	16.03	16.0324	17.43	-2.4	-1.40
8.506	13.48	13.4771	14.48	2.9	-1.00
13.04	10.36	10.3495	10.88	10.5	-0.52
16.45	8.246	8.2415	8.474	4.5	-0.228
21.78	5.471	5.4673	5.396	3.7	0.0753
25.28	4.007	4.0034	3.850	3.6	0.157
28.57	2.857	2.8553	2.690	1.7	0.167
31.49	1.987	1.9868	1.845	0.2	0.142
33.92	1.350	1.3497	1.241	0.3	0.109
35.80	0.8994	0.8999	0.8221	-0.6	0.0773
37.71	0.4747	0.4748	0.4311	-0.1	0.0436
38.80	0.2448	0.2446	0.2212	0.2	0.0236
39.23	0.1562	0.1560	0.1408	0.2	0.0154

Примечание. При вычислении Δ_1 мантисса величины $(\Phi-1)_{\text{экср}}$ дополнялась необходимым числом нулей.

Таблица 4. Функция $(\Phi-1)_{\text{экср}}$ (модель I) и ее значения, рассчитанные по неадекватной модели II с “найденными” (см. табл. 2) и с “истинными” параметрами $((\Phi-1)_1$ и $(\Phi-1)_2$ соответственно)

$(c_M - [M]) \times 10^5, \text{M}$	$(\Phi-1)_{\text{экср}}$	$(\Phi-1)_1$	$(\Phi-1)_2$	$\Delta_1 \times 10^3$	Δ_2
0.2180	21.80	21.7979	19.83	2.0	1.97
0.3437	21.68	21.6828	19.73	-2.7	1.95
0.6761	21.38	21.3786	19.46	1.5	1.92
1.313	20.80	20.7979	18.96	2.1	1.84
2.016	20.16	20.1602	18.40	-0.2	1.76
3.718	18.63	18.6322	17.07	-2.2	1.56
5.418	17.13	17.1319	15.77	-1.9	1.36
8.925	14.14	14.1417	13.19	-1.7	0.95
13.38	10.63	10.6304	10.14	-0.4	0.49
16.65	8.345	8.3427	8.133	2.3	0.212
21.68	5.446	5.4443	5.518	1.7	-0.072
25.00	3.962	3.9618	4.117	0.2	-0.155
28.18	2.818	2.8179	2.989	0.1	-0.171
31.08	1.961	1.9589	2.109	2.1	-0.148
33.54	1.335	1.3346	1.452	0.4	-0.117
35.49	0.8916	0.8922	0.9782	-0.6	-0.0866
37.51	0.4723	0.4730	0.5223	-0.7	-0.0500
38.69	0.2441	0.2434	0.2696	0.7	-0.0255
39.16	0.1559	0.1548	0.1715	1.1	-0.0156

Примечание. При вычислении Δ_1 мантисса величины $(\Phi-1)_{\text{экср}}$ дополнялась необходимым числом нулей.

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные данные для серии $c_{\text{Oxal}}^0 = 12 \text{ мМ}$, $t = 25.0^\circ\text{C}$, $I \cong 0.10 \text{ М}$ ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$); величины $-\lg[\text{H}^+]$ вычислены по (23) при $E_{\text{H}}^{\ominus} = 338.2 \text{ мВ}$

$c_{\text{H}}, \text{ мМ}$	$c_{\text{Oxal}}, \text{ мМ}$	$E_{\text{H}}, \text{ мВ}$	$-\lg[\text{H}^+]$	$(c_{\text{H}} - [\text{H}^+]), \text{ мМ}$	$\eta_{\text{Hэксп}}$	$\Phi - 1$
0.104	12.0	-9.1	5.87	0.103	0.009	76.1
0.209	12.0	7.8	5.58	0.206	0.017	79.3
0.418	12.0	26.9	5.26	0.412	0.034	75.4
0.835	12.0	46.5	4.93	0.823	0.069	70.2
1.25	12.0	58.2	4.73	1.23	0.103	66.6
1.67	12.0	66.8	4.59	1.64	0.137	63.5
2.08	12.0	73.6	4.47	2.05	0.171	60.8
2.60	11.9	80.9	4.35	2.55	0.214	57.1
3.12	11.9	87.1	4.24	3.06	0.256	53.7
3.63	11.9	92.7	4.15	3.56	0.299	50.3
4.15	11.9	97.8	4.06	4.06	0.341	47.0
5.17	11.9	107.1	3.91	5.05	0.425	40.7
6.20	11.9	115.8	3.76	6.02	0.508	34.6
7.21	11.8	124.3	3.62	6.97	0.589	28.8
8.23	11.8	133.0	3.47	7.89	0.668	23.2
9.24	11.8	142.3	3.31	8.75	0.742	17.9
10.2	11.8	152.4	3.14	9.52	0.809	13.2
11.2	11.7	162.7	2.97	10.2	0.866	9.41
12.2	11.7	172.4	2.80	10.7	0.911	6.77
13.2	11.7	181.2	2.65	11.0	0.942	4.97
14.2	11.7	188.4	2.53	11.3	0.968	3.86
15.2	11.7	194.1	2.44	11.6	0.992	3.15
16.7	11.6	201.4	2.31	11.8	1.02	2.43
18.2	11.6	207.0	2.22	12.1	1.05	2.00
20.1	11.5	212.9	2.12	12.5	1.08	1.64
22.0	11.5	217.6	2.04	12.9	1.12	1.41
25.8	11.4	225.1	1.91	13.6	1.19	1.11
29.6	11.3	231.0	1.81	14.2	1.25	0.92

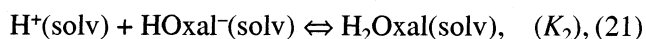
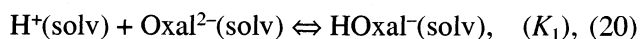
рамках не вполне адекватных моделей. Также укажем, что проведенный выше анализ количественно подтверждает вывод авторов [14] о том, что “в кривых титрования многоосновную кислоту можно промоделировать смесью одноосновных с константами диссоциации, равными ступенчатым константам многоосновной и взятых в эквимолярном количестве” (цит. по [15]), к чему следовало бы добавить – с ограниченной (хотя иногда и очень высокой, как в численно промоделированных нами конкретных случаях) точностью.

Однако при уменьшении отношения K_1/K_2 и/или росте различия величин c_{L_1} и c_{L_2} (в варианте I) возможность разрешения рассматриваемых альтернатив быстро возрастает. Естественно, что наличие случайных и систематических ошибок

может затруднить (либо даже исключить) выбор и в этих случаях.

ПРОВЕРКА МЕТОДИКИ

Для практической проверки методики мы выбрали систему $\text{H}^+ - \text{Oxal}^{2-}$ (оксалат-ион) в водно-солевой среде. Эту систему изучали многие исследователи [16]. Достоверно установлено наличие двух ступеней протонирования:



но сообщаемые экспериментальные оценки констант равновесий (20), (21) имеют довольно-таки большой разброс: $\lg K_1^0 = 4.1 \pm 0.2$, $\lg K_2^0 = 1.35 \pm 0.25$

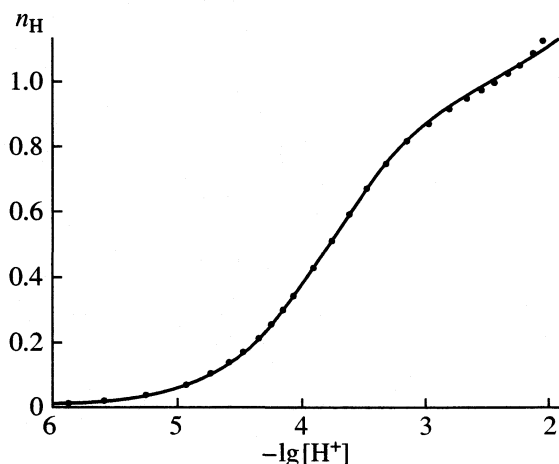


Рис. 3. Функция образования для серии $c_{\text{Oxal}}^0 = 12 \text{ mM}$, $t = 25.0^\circ\text{C}$, $I \cong 0.10 \text{ M}$ ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$); точки – экспериментальные значения, линия – расчет при $\lg K_1 = 3.77$, $\lg \beta_2 = 4.9$.

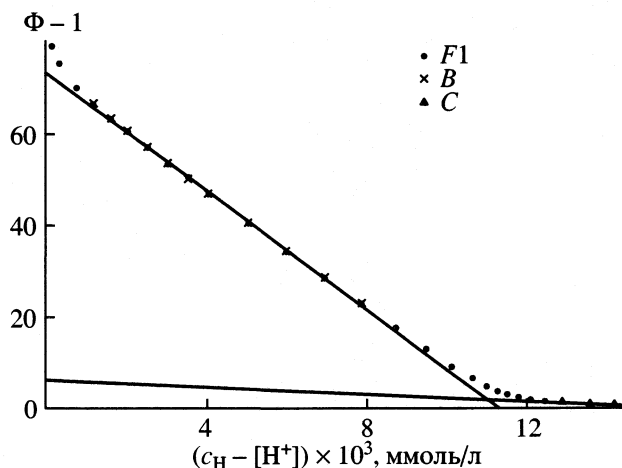


Рис. 4. Функция связывания ионов в комплексах и линейная обработка ее участков по (2) (нулевой шаг итерации) для серии $c_{\text{Oxal}}^0 = 12 \text{ mM}$; B и C – точки, включенные в итерационную процедуру.

(пересчет $\lg K_i$ на состояние бесконечно разбавленного раствора проведен нами по уравнению Дэвиса [17, 18]).

Для формирования необходимого массива исходных экспериментальных данных мы выполнили потенциометрические измерения с использованием электрода ЭСЛ-63-07 в цепи типа:

pH-стекл. электрод | иссл. р-р || $\text{KCl}_{\text{нас.}}$ | Hg_2Cl_2 | Hg (22)

при титровании растворов с постоянными концентрациями оксалат-ионов ($V_{\text{исх}} = 50.0 \text{ мл}$) микродобавками растворов HCl ($V_{\text{доб}}$ от 0.005 до 3.50 мл, верхняя граница различалась для разных серий) при 25.0°C . Солевой фон создавали добавлением расчетных количеств NaCl к раствору $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, при этом $I \cong 0.1 \text{ M}$. Калибровку электрода проводили в тех же условиях путем титрования растворов с нулевой концентрацией оксалат-ионов. Величины E^\ominus определяли по уравнению:

$$E = E^\ominus + 59.16 \lg [\text{H}^+], \quad (23)$$

принимая $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ и наклон электродной функции теоретическим. Реализованы серии с исходными концентрациями оксалат-ионов $c_{\text{Oxal}} = 2.0, 4.0, 8.0, 12$ и 20 mM , везде учитывали разбавление исходных растворов микродобавками титранта. Анализ экспериментальных данных $\{c_{\text{H}}, [\text{H}^+]\}$ осуществляли тремя методами:

1) по функции образования “протонных” комплексов $n_{\text{H}} = f(\lg [\text{H}^+])$, т.е. классическим способом [1] с использованием информации о природе (две ступени) и концентрации связывающего протона реагента (c_{Oxal}), процедура обработки была организована по [3];

2) по функции комплексообразования протонов $(\Phi - 1) = f(c_{\text{H}} - [\text{H}^+])$ с использованием модели (15), (16), т.е. отвлекаясь от информации о природе и концентрации связывающих центров (процедура описана выше);

3) по функции комплексообразования протонов $(\Phi - 1) = f(c_{\text{H}} - [\text{H}^+])$ с использованием модели (17)–(19), т.е. включая информацию о “бидентатности” связывающих центров, но определяя их концентрацию как подгоночный параметр (процедура также описана выше).

Часть экспериментальных данных приведена в табл. 5 и на рис. 3 и 4.

Мы полагаем, что оценки констант равновесий (20), (21), сделанные классическим методом Бьеррума [1] (с организованной по [3] обработкой), вполне надежны. Во-первых, экспериментальные значения функции образования в сериях $c_{\text{Oxal}} = 8.0, 12, 20 \text{ mM}$ удовлетворительно аппроксимируются расчетными кривыми (см. рис. 3 и табл. 5). Лишь при двух наименьших величинах c_{Oxal} отчетливо выявилось систематическое снижение n_{H} в верхней области значений. Это снижение по-видимому, связано с небольшим занижением расчетных значений pH (например, на 0.05 ед. к концу титрования) и с резко возрастающим влиянием этого обстоятельства вследствие малой разности $(c_{\text{H}} - [\text{H}^+])$ в выражении для расчета n_{H} при малых c_{Oxal} . Это предположение подтверждается и тем, что в области более высоких pH (>3.5) ошибки расчетных значений rK_1 при переходе от серии к серии не превышают 0.02, но в трех из пяти случаев (максимальные c_{Oxal}) выходят за эти пределы (± 0.02): оценки $\lg K_1$ меняются от 3.82 до

Таблица 6. Результаты обработки экспериментальных данных для системы (20)–(23) по моделям независимых центров (15), (16) и бидентатного центра (17)–(19)

$c_{\text{Oxal}}, \text{ мМ}$	$\lg K_1$	$c_{L_1}, \text{ мМ}$	K_2	$c_{L_2}, \text{ мМ}$	$\lg K_1$	$c_L, \text{ мМ}$	K_2
		(15), (16)			(17)–(19)		
2.0	3.77 ± 0.01	2.0 ± 0.1	–	–	3.77 ± 0.02	2.0 ± 0.1	1.5 ± 1.5
4.0	3.75 ± 0.02	4.0 ± 0.1	–	–	3.75 ± 0.02	4.1 ± 0.2	0.9 ± 0.9
8.0	3.81 ± 0.01	7.6 ± 0.2	13 ± 6	8 ± 4	3.81 ± 0.01	7.6 ± 0.2	24 ± 1
12	3.82 ± 0.01	11.2 ± 0.3	20 ± 7	13 ± 4	3.82 ± 0.01	11.2 ± 0.3	26 ± 2
20	3.81 ± 0.01	18.4 ± 0.5	17 ± 4	19 ± 2	3.81 ± 0.01	18.3 ± 0.5	28 ± 1

Примечание. Для первого участка выбран отрезок рН от 5.8 до 3.4 (11 точек), для второго – от 2.5 до 1.8 (5–7 точек). В качестве погрешностей даны утроенные стандартные отклонения (линейный МНК) с округлением.

3.76 при увеличении n_{H} от 0.01 до 0.7. Исключая из осреднения результаты только двух серий с наименьшими c_{Oxal} , мы получили следующие оценки искомым констант: $\lg K_1^{\circ} = 3.79 \pm 0.03$ и $\lg K_2^{\circ} = 1.1 \pm 0.1$. Вполне естественно, что оценка величины $\lg K_2^{\circ}$ получается наиболее грубой. Это отчасти связано и с объективной малостью самой величины этой константы.

Действительно, малость величины $\lg K_2$ повлекла ограниченность плана эксперимента по n_{H} , так как “продвижение” к большим значениям n_{H} потребовало бы существенного увеличения c_{H} и, следовательно, включения в модель дополнительных параметров для учета влияния следствий этого как на вторичные эффекты среды, так и на диффузионный потенциал. Здесь мы ограничимся лишь сделанным выше комментарием, так как проблема ограничений в определении констант малоустойчивых комплексов достаточно полно освещена [3, с. 177–185, 19–21]. После приведения к условиям бесконечно разбавленного раствора полученные нами оценки констант $\lg K_1^{\circ} = 4.23 \pm 0.07$, $\lg K_2^{\circ} = 1.3 \pm 0.1$ не только попали в интервал справочных значений [16], но и оказались близкими к его середине.

В табл. 6 приведены результаты анализа данных с использованием моделей (15), (16) и (17)–(19). Как и следовало ожидать, сделать выбор между указанными выше моделями практически невозможно, но факт наличия двух типов (по величине константы равновесия) центров, поштучно связывающих протоны, отчетливо выявляется. Напомним, что и при обработке данных классическим методом Бьеррума для серий с $c_{\text{Oxal}} < 8 \text{ мМ}$ был обнаружен резкий рост влияния случайных и систематических компонент погрешности измерения $[\text{H}^+]$ к концу титрования вследствие роста “малости” разности $(c_{\text{H}} - [\text{H}^+])$ (о потерях информации, обусловленных “малыми разностями” и

способах борьбы с этим см., например, в [3]). Именно по этой причине относительно небольшое завышение расчетных величин $[\text{H}^+]$ (на уровне 5–10%) в указанных выше концентрационных условиях почти полностью погасило объективно существующий вклад второй ступени связывания протонов и привело к превращению оценки K_2 (для двух указанных серий) в так называемый статистический ноль [20].

При обработке тех же самых данных по моделям (15), (16) и (17)–(19) указанное выше обстоятельство проявилось еще в большем масштабе. Связано это с тем, что величина $(c_{\text{H}} - [\text{H}^+])$ в процедурах оценки линейным МНК величин $K_2 c_{L_2}$ и K_2 (модель (15), (16)) или только K_2 (модель (17)–(19)), являясь “малой разностью” к концу титрования при низких концентрациях c_{Oxal} , сама входит в состав “малых разностей” $((c_{\text{H}} - [\text{H}^+]) - \alpha_{(1)} c_{L_1})$ для (15), (16) или $((c_{\text{H}} - [\text{H}^+]) - \alpha_{(1)} c_L)$ для (17)–(19). По этой причине возможность получения несмещенных и достаточно устойчивых оценок $K_2 c_{L_2}$ и K_2 или только K_2 катастрофически падает в сериях $c_{\text{Oxal}} < 8 \text{ мМ}$. Поскольку вследствие существенных смещенности и неустойчивости величина K_2 становится практически неопределяемой, то и с величиной c_{L_2} происходит то же самое. Однако уже при $c_{\text{Oxal}} = 8 \text{ мМ}$ уровень малости разности $(c_{\text{H}} - [\text{H}^+])$ резко падает, и искомые параметры становятся вполне удовлетворительно определяемыми. Об этом отчетливо свидетельствует и простой сравнительный анализ оценок, полученных для $c_{\text{Oxal}} = 8, 12$ и 20 мМ . Подводя итог обсуждению данных табл. 6, еще раз отметим: несмотря на наличие заметных случайных и систематических (вплоть до 10%) погрешностей определения $[\text{H}^+]$ и относительно невысокий вклад от второй ступени (что связано с объективной малостью самой величины K_2), предложенный нами подход позволил отчетливо установить наличие связывающих центров, соот-

носимых с величиной K_2 , и получить довольно-таки устойчивые и малосмещенные оценки и K_2 (в обеих моделях (15), (16) и (17)–(19)), и c_{L_2} (в модели (15), (16)).

Таким образом, представленный подход позволяет охарактеризовать не менее двух типов акцепторов эффективными константами “поштучного” связывания (K_i^*) и концентрациями (c_i^*). В качестве таких акцепторов могут выступать связующие центры-фрагменты, входящие в состав как низко-, так и высокомолекулярного вещества в растворе при экспериментальных ошибках на уровне, характерном для современной ионометрии. Ее точность не позволяет предпочесть один из альтернативных вариантов: два типа независимых центров с приблизительно равными концентрациями или ступенчатое связывание на бидентатном фрагменте. Развиваемый подход и основанные на нем методики могут повысить информативность анализа и интерпретации состояний ионов переходных металлов в природных водных системах. Этот путь также целесообразен в общем случае, т.е. при необходимости количественно характеризовать поштучное связывание H^+ и M^{z+} на функциональных фрагментах “частич” любой природы в любых одно- и многокомпонентных растворителях, если по каким-либо причинам о них нет достаточной информации (о природе L_i и величине c_{L_i}).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-05-64761, 01-05-65076), Интеграционный проект СО РАН № 31 “Химические трансформации в природно-техногенных системах Южной Сибири и в озере Байкал”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 308 с.
2. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесий в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.
3. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. 254 с.
4. Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.
5. Gardiner J. // Water Research. 1974. V. 8. P. 23.
6. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: Изд-во МГУ, 1994. 237 с.
7. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 285 с.
8. Ruzic I. // Anal. Chim. Acta. 1982. V. 140. P. 99.
9. Варшал Г.М. и др. // Журн. анал. химии. 1983. Т. 38. № 9. С. 1590.
10. Холин Ю.В., Бугаевский А.А. и др. // Неформальные математические модели в химической термодинамике / Под ред. В.А. Титова, И.И. Яковлева. Новосибирск: Наука, 1991. С. 26.
11. Белеванцев В.И., Смоляков Б.С., Рыжих А.П. // Матер. межд. конф. “Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия”. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 376.
12. Белеванцев В.И., Рыжих А.П. // Тез. докл. XX Межд. Чугаевской конф., Ростов-на-Дону: Ростовский гос. ун-т, 2001. С. 59.
13. Белеванцев В.И. // Математические методы химической термодинамики / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1982. С. 39.
14. Kankare J.J. // Talanta. 1975. V. 22. № 12. P. 1005.
15. Рязанов М.А., Рязанов А.М., Злобин Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 150.
16. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. L., 1964. V. 17. P. 360; London, 1971. Spec. Publ. № 25. P. 245; Oxford etc., Pergamon Press, 1979. V. 22. Pt B. P. 26.
17. Davies C.V. // Ionassociation. L.: Butterworth, 1962. V. 190. P. 41.
18. Белеванцев В.И., Гуцина Л.В., Оболенский А.А. // Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Новосибирск: Наука, 1982. С. 5.
19. Белеванцев В.И., Миронов И.В., Пещевицкий Б.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. Вып. 2. С. 23.
20. Белеванцев В.И., Малкова В.И., Миронов И.В. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. Вып. 3. С. 547.
21. Миронов И.В. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2000. 39 с.

ТЕПЛОЕМКОСТИ ИСТИННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2002 г. В. С. Кузнецов*, Н. В. Усольцева*, В. В. Быкова*, В. П. Жердев**, Г. А. Ананьева*

Ивановский государственный университет**Ивановская государственная инженерно-строительная академия*

Поступила в редакцию 08.11.2001 г.

Калориметрическим методом определены теплоемкости истинных водных растворов децилсульфата натрия (DSNa) в температурном интервале $283 \text{ K} \leq T \leq 363 \text{ K}$. Вычислены кажущиеся мольные теплоемкости (Φ_{C_p}), парциальные мольные теплоемкости (\bar{C}_{p2}) и относительные парциальные мольные теплоемкости растворенного вещества (\bar{J}_2) и растворителя (\bar{J}_1). Установлено, что Φ_{C_p} , \bar{C}_{p2} и \bar{J}_2 в растворе линейно зависят от корня квадратного из значения концентрации, температурные зависимости \bar{J}_1 , \bar{J}_2 и \bar{C}_{p2} при бесконечном разведении носят экстремальный характер. Результаты объяснены с позиции гидрофобной гидратации и изменения структуры растворителя.

Дифильный характер молекул ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) предопределяет характерные свойства их водных растворов, а также две термодинамически устойчивые формы их существования – ионно-молекулярную и мицеллярную. Большая часть исследований алкилсульфатов – ионных ПАВ с гидрофобным анионом, имеющих фундаментальное и практическое значение, относится к области мицеллярных растворов [1]. Поэтому нами были изучены термодинамические функции растворения, избыточные энтальпии и энтропии растворителя в водных растворах децилсульфата натрия (DSNa) при низких концентрациях, не превышающих его критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [2–4]. Как нами было указано ранее, подобных работ явно недостаточно, поскольку свойства истинных растворов являются ключевыми для дальнейших процессов самоорганизации молекул ПАВ [3, 4].

В настоящем исследовании калориметрическим методом определены теплоемкости водных растворов DSNa при различных моляльных концентрациях ($1.8 \times 10^{-3} < m < 2.4 \times 10^{-2}$ моль/кг) в интервале температур $283 \text{ K} \leq T \leq 363 \text{ K}$. По экспериментальным результатам рассчитаны кажущиеся мольные (Φ_{C_p}), парциальные мольные теплоемкости (\bar{C}_{p2}) DSNa, а также относительные мольные теплоемкости DSNa (\bar{J}_2) и воды (\bar{J}_1).

Выбор объекта исследования обусловлен прежде всего тем, что DSNa как ПАВ широко используется практически (галургия, добыча и транспортировка нефти, моющие средства и т.д.), а также

(как член указанного алифатического ряда алкилсульфатов) имеет достаточно “удобные” для исследования параметры: низкую точку Крафта ($T_K = 293 \text{ K}$) и относительно высокую для ПАВ ККМ (0.029 моль/дм³) [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческий препарат DSNa (фирма “Lancaster”), а также KCl (для тестирования калориметра) очищали как описано в [4]. Теплоемкости водных растворов определяли с использованием дифференциального автоматического сканирующего микрокалориметра DASM-4. Чувствительность калориметра по тепловой мощности составляла 0.5 мкВт, воспроизводимость базовой линии при скорости нагрева 1 К/мин не хуже 1.8×10^{-6} Вт, объем рабочей и следящей ячеек 0.5 см³. В следящую ячейку помещали свежеполученный бидистиллят с удельной электропроводностью не более 1.4×10^{-4} Ом⁻¹ м⁻¹. Ячейки калориметра с водой и исследуемым раствором были загерметизированы (без паровой фазы) и находились под давлением 2.5 атм. Калориметр был протестирован по теплоемкости водных растворов KCl. Так, в частности, теплоемкость раствора KCl с $m = 0.0500$ моль кг⁻¹ при 298 K оказалась равной 4.16749 ± 0.00007 кДж/(кг К) (среднее арифметическое со стандартным отклонением по результатам 10 измерений). Аналогичное значение, принятое в качестве стандартного, равно 4.16757 кДж/(кг К) [7]. Согласно [8], погрешность и точность тестирования вполне удовлетво-

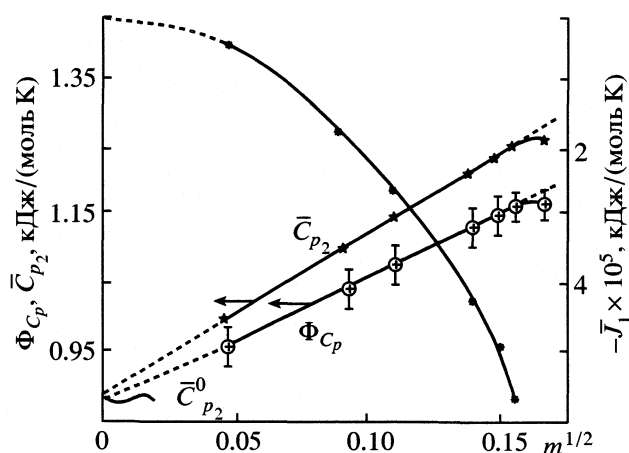


Рис. 1. Концентрационные зависимости величин Φ_{C_p} , \bar{C}_{p2} и \bar{J}_1 в водном растворе DSNa при 298 К.

рительны. Более подробно калориметрическая методика и калибровка калориметра описаны в [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величину Φ_{C_p} определяли по формуле [10]

$$\Phi_{C_p} = [C_{p, \text{уд}}(1 + mM) - C_{p, \text{уд}}^0]/m, \quad (1)$$

где M – молярная масса DSNa, $C_{p, \text{уд}}$ – удельная теплоемкость раствора, $C_{p, \text{уд}}^0$ – удельная теплоемкость растворителя.

При $m \rightarrow 0$ кажущееся мольное свойство стремится к парциальному. Поэтому при бесконечном разведении $\Phi_{C_p}^0 = \bar{C}_{p2}^0$, где \bar{C}_{p2}^0 – парциальная молярная теплоемкость DSNa при бесконечном разбавлении. Согласно эмпирическому правилу Месона–Россини [11], для сильных электролитов

$$\Phi_{C_p}^0 = \bar{C}_{p2}^0 + am^{1/2}, \quad (2)$$

где $a = (\partial\Phi_{C_p}/\partial m^{1/2})_{p, T}$, и тогда для водных растворов имеем [10]

$$\bar{C}_{p2} = \bar{C}_{p2}^0 + (3/2)am^{1/2}, \quad (3)$$

$$\bar{J}_2 = \bar{C}_{p2} - \bar{C}_{p2}^0 = (3/2)am^{1/2}, \quad (4)$$

$$\bar{J}_1 = \bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^0 = -\frac{a}{2 \times 55.509}m^{3/2}. \quad (5)$$

Известно, какие высокие требования к точности предъявляются при определении теплоемкости растворов. Было показано, что абсолютная

погрешность значений КМТ Φ_{C_p} соответствует уравнению [8]

$$\Delta\Phi_{C_p} \approx \frac{1000\Delta C_p}{m C_p}, \quad (6)$$

где $(\Delta C_p/C_p)$ – погрешность экспериментальных значений теплоемкости растворов.

Если в качестве ΔC_p принять отклонение результатов тестирования от стандарта (пример приведен выше), тогда для самых низких концентраций ($m \approx 2 \times 10^{-3}$) получим $\Delta\Phi_{C_p} \approx 11$ Дж/(моль К). Так как

значения \bar{C}_{p2} и \bar{C}_{p2}^0 близки к 1000 Дж/(моль К), то это вносит вклад в их погрешность $\sim 1.2\%$. Свой вклад вносят и погрешности аппроксимации по методу наименьших квадратов (МНК) при экстраполяции зависимостей Φ_{C_p} и \bar{C}_{p2} к $m = 0$, составляющие не более 1.3%. Таким образом, оценка погрешностей \bar{C}_{p2} и \bar{C}_{p2}^0 дает величину не более 2.5%. Погрешности в определении величин \bar{J}_1 и \bar{J}_2 , рассчитанных по формулам (4) и (5), определяются погрешностями в угловых коэффициентах a (МНК) и m (точность приготовления растворов). Суммарно они не превышают 3%.

На рис. 1 приведены зависимости Φ_{C_p} , \bar{C}_{p2} и \bar{J}_1 от $m^{1/2}$ при 298 К. Экстраполяция двух первых функций к $m = 0$ дает значения $\bar{C}_{p2}^0(298 \text{ К}) = 0.8789 \pm 0.0098$ кДж/(моль К) и $a(298 \text{ К}) = 1.5450 \pm 0.0221$. Линейный характер зависимостей находится в соответствии с правилом Месона–Россини вплоть до $m^{1/2} \approx 0.155$. Это свидетельствует о том, что DSNa в водном растворе является сильным негидролизующимся электролитом. Увеличение концентрации ($m^{1/2} > 0.155$) приводит к отклонению от прямолинейных зависимостей $\Phi_{C_p}(m^{1/2})$ и $\bar{C}_{p2}(m^{1/2})$, что, вероятно, объясняется ассоциативными процессами в растворе [12].

Из первого уравнения Гиббса–Дюгема для бинарного раствора следует тесная связь \bar{C}_{p1} и \bar{C}_{p2} :

$$\bar{C}_{p1} = (C_p - m\bar{C}_{p2})/55.509, \quad (7)$$

поэтому величины \bar{C}_{pi} компонентов раствора отражают реальные теплоемкости раствора в целом при добавлении к раствору моля соответствующего компонента. При рассмотрении структурных изменений растворителя и раствора с изменением внешних параметров (m , T) более информативны \bar{J}_1 и \bar{J}_2 , которые по сути являются избыточными

функциями: $\bar{J}_1 = \bar{C}_{p1}^E$; $\bar{J}_2 = \bar{C}_{p2}^E$. Из уравнений (4) и (5) следует их связь:

$$\bar{J}_1 = -\frac{m}{3 \times 55.509} \bar{J}_2. \quad (8)$$

Изотермы \bar{J}_2 воды в водном растворе DSNa представлены на рис. 2; все они лежат в отрицательной области. Таким образом, теплоемкость воды уменьшается при добавлении одного моля ее к раствору, причем тем больше, чем выше концентрация электролита. С одной стороны, происходит разрушение структуры добавляемой в раствор чистой воды, и теплоемкость ее уменьшается, так как при нагревании на 1 К уже “предразрушенной” структуры требуется меньше энергии, чем при нагревании чистой воды [8]. С другой стороны, разрыв Н-связей увеличивает число степеней свободы молекул воды, что должно повысить ее теплоемкость в растворе. И, наконец, по мере повышения концентрации электролита добавляемая вода все в большей степени подвергается действию ионов, участвуя в гидрофобной гидратации DS-анионов и гидрофильной гидратации ионов Na^+ .

Феномену гидрофобной гидратации в последние десятилетия посвящено множество исследований. Они показали, что стабилизирующее влияние гидрофобности на структуру воды заключается не в упрочнении Н-связей между молекулами H_2O в присутствии крупного иона, как считалось ранее, а в кооперативном характере их поведения, приводящем к оптимизации топологии всей пространственной сетки водородных связей [13–15].

Ход изотерм $\bar{J}_1(m^{1/2})$ явно показывает, что преобладают первый и третий из указанных выше факторов. Крутизна изотерм резко возрастает после концентрации, соответствующей $m^{1/2} \approx 0.04$ (кроме изотерм для 363 К). Вероятно, эта концентрация ($m \approx 1.6 \times 10^{-3}$) соответствует границе полной гидратации (ГПГ) [8]. Определенная нами ранее ГПГ в водном растворе DSNa при 298 К равна $m = 0.92 \times 10^{-3}$ ($m^{1/2} \approx 0.031$) [4]. За этой областью происходит полное нарушение первичной структуры воды. При дефиците воды, добавляемые молекулы H_2O дополняют первичные и вторичные гидратные оболочки, все в большей мере коллективизируя сетку Н-связей. По мере увеличения m возрастает эффект координационной дегидратации, приводящий к перераспределению гидратной воды к гидрофильному иону Na^+ . Все это приводит к дополнительному понижению \bar{J}_1 .

При рассмотрении \bar{C}_{p2} необходимо учесть следующее. Внесение в раствор крупного DS-аниона, даже если его молекулы свернуты в клубок [6], разрушает исходную структуру раствора, он ста-

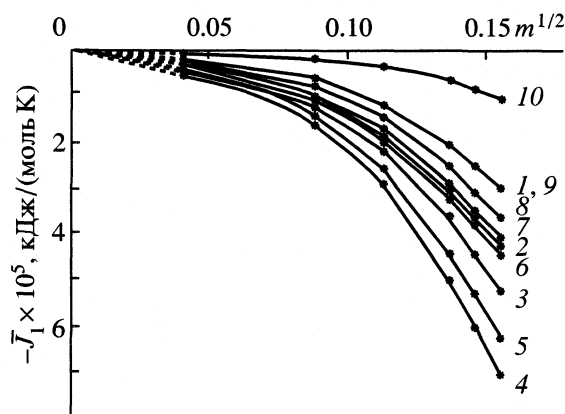


Рис. 2. Изотермы \bar{J}_1 в водном растворе DSNa; 1 – 283, 2 – 293, 3 – 298, 4 – 303, 5 – 313, 6 – 323, 7 – 333, 8 – 343, 9 – 353, 10 – 363 К.

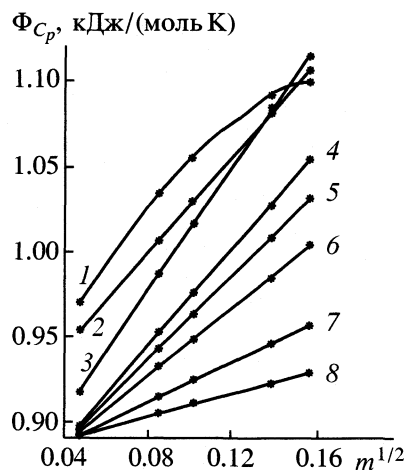


Рис. 3. Изотермы Φ_{C_p} DSNa в водном растворе; 1 – 283, 2 – 293, 3 – 303, 4 – 313, 5 – 333, 6 – 343, 7 – 353, 8 – 363 К.

новится менее “энергоёмким” (отрицательный вклад в \bar{C}_{p2} и \bar{J}_2). Этот фактор, однако, ослабевает с увеличением m . С другой стороны, гидрофобная гидратация аниона упрочняет структуру раствора в целом и вызывает увеличение Φ_{C_p} , \bar{C}_{p1} и \bar{J}_1 при добавлении электролита к раствору. И, наконец, тепловое движение ионов, ограниченное их электростатическим взаимодействием, приводит к увеличению соответствующих теплоемкостей с ростом m .

На рис. 3 представлены изотермы $\Phi_{C_p}(m^{1/2})$ для различных температур. Все изотермы лежат в положительной области и линейны в соответствии с уравнением (2), за исключением изотермы для 283 К, которая линейна до $m^{1/2} \approx 0.114$. Ход изотерм свидетельствует о том, что доминируют

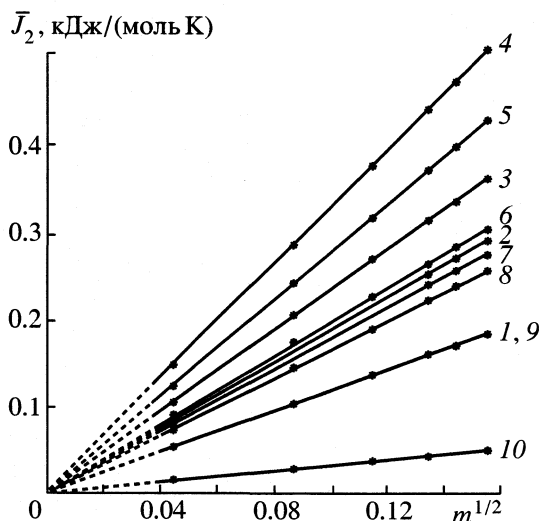


Рис. 4. Изотермы \bar{J}_2 ; 1–10 – см. рис. 2.

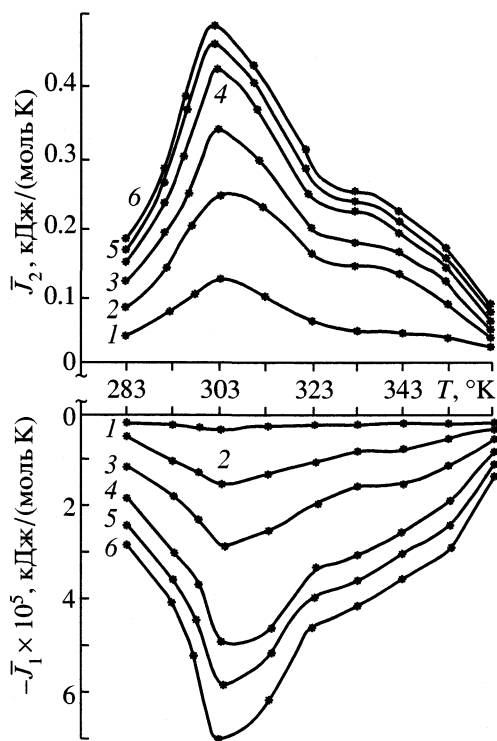


Рис. 5. Температурные зависимости \bar{J}_1 и \bar{J}_2 в водном растворе при $m^{1/2} = 0.042$ (1), 0.088 (2), 0.114 (3), 0.138 (4), 0.146 (5) и 0.155 (6).

положительные вклады в Φ_{C_p} , влияние которых возрастает с увеличением m . Наклон изотерм возрастает с увеличением T для относительно низких температур (283, 293, 298, 303 К) и уменьшается для относительно высоких. При этом переходе меняется температурный коэффициент константы a в уравнении (2). Стягивающиеся при увеличе-

нии m изотермы имеют точку пересечения с координатами: $\Phi_{C_p} \approx 1.10$ кДж/(моль К) и $m^{1/2} \approx 0.155$. В этой сингулярной точке $\Phi_{C_p} \neq \Phi(T)$, а $(\partial a/\partial T)_p = 0$, т.е. температурные зависимости положительных и отрицательных вкладов в Φ_{C_p} взаимно скомпенсированы. Наклон изотерм $\Phi_{C_p}(m^{1/2})$, веерообразно расходящихся от зоны, близкой к ГПГ, указывают на обратную зависимость – с увеличением m влияние T на Φ_{C_p} уменьшается. Эти рассуждения оказываются справедливыми и при рассмотрении изотерм $\bar{J}_2(m^{1/2})$ (рис. 4). Наклон их вначале увеличивается при возрастании температур до 303 К и далее с ростом T уменьшается.

При изучении температурных зависимостей теплоемкостей следует иметь в виду, что \bar{J}_1 и \bar{J}_2 являются температурными коэффициентами соответствующих относительных парциальных мольных энтальпий:

$$\bar{J}_1 = (\partial \bar{L}_1/\partial T)_{p, n_2}, \quad \bar{J}_2 = (\partial \bar{L}_2/\partial T)_{p, n_1}. \quad (9)$$

Из уравнения (8) следует, что величины \bar{J}_1 и \bar{J}_2 имеют противоположные знаки; формы их изоконцентрат (в соответствующих масштабах) симметричны относительно оси T , за исключением кривой $\bar{J}_1(T)$ для $m^{1/2} \approx 0.042$ (рис. 5). При этой концентрации (в зоне ГПГ) разрушающее сетку Н-связей влияние T в значительной степени компенсируется стабилизирующим структуру гидрофобным эффектом и величина \bar{J}_1 слабо зависит от T . Из рис. 5 следует также, что при $T > 343$ К влияние m на \bar{J}_1 и \bar{J}_2 сильно убывает, превалирует влияние T , и изоконцентраты как бы стягиваются к $T = 363$ К.

Общим для зависимостей $\bar{J}_1(T)$ является то, что в области относительно низких температур ($283 \leq T \leq 303$ К) величины $(\partial \bar{J}_1/\partial T)_{p, n_2} < 0$, т.е. с ростом T разрушающее действие ее на структуру раствора усиливается, “энергоёмкость” системы при добавлении моля H_2O уменьшается и уменьшаются значения \bar{J}_1 . В области $303 \leq T \leq 363$ К, наоборот, $(\partial \bar{J}_1/\partial T)_{p, n_2} > 0$, разрушающее действие T ослабевает с ее ростом, значения \bar{J}_1 увеличиваются. При рассмотрении изоконцентрат $\bar{J}_2(T)$ соответствующие изменения меняются на противоположные.

В экстремальных точках $(\partial \bar{J}_{1(2)}/\partial T)_{p, n_2(n_1)} = 0$ и, в соответствии с (9), $(\partial^2 \bar{L}_{1(2)}/\partial T^2)_{p, n_2(n_1)} = 0$. Отметим, что в работе [16] обнаружен минимум на

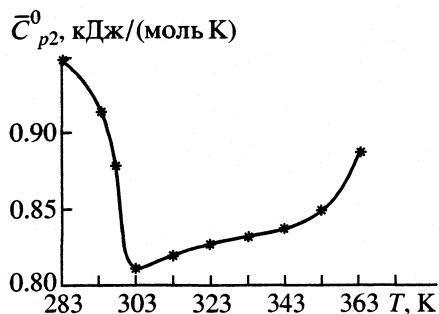


Рис. 6. Температурная зависимость \bar{C}_{p2}^0 при бесконечном разведении в водном растворе.

зависимости $\bar{J}_1(T)$ для додецилсульфата натрия в водном растворе при $T = 300$ К, который сопоставлен с максимумом теплоемкости раствора при этой температуре.

Не рассматривая структурных представлений, можно утверждать, что экстремумы на рис. 5 являются следствием минимального значения теплоемкостей чистой воды \bar{C}_{p1}^0 при 303 К и величин \bar{C}_{p2}^0 , рассчитанных согласно уравнению (2) по МНК. Соответствующая зависимость $\bar{C}_{p2}^0(T)$ показана на рис. 6.

Расположение и форма экстремумов на изоконцентрах (рис. 5 и 6) позволяют углубить представления о структурных превращениях в водных растворах DSNa (и, возможно, других алкилсульфатов) и рассматривать эти экстремумы как фазовый переход (ФП) II рода. При низких концентрациях экстремумы не глубоки и несколько размыты, что напоминает форму ФП II рода типа "порядок–беспорядок", которые хорошо изучены для жидких кристаллов, в том числе и лиотропных [17]. При увеличении m глубина и острота экстремумов увеличиваются и они переходят почти в сингулярный экстремум при $m^{1/2} \approx 0.155$. Таким образом, условие $(\partial \bar{J}_1 / \partial T)_{p, n_2} = 0$ можно считать температурным критерием ФП II рода для данной системы (возможно, и для растворов других алкилсульфатов), а за концентрационный критерий принять условие $(\partial a / \partial T)_p = 0$ за пределами ГПГ (рис. 3). Этот ФП можно трактовать, по-видимому, как взаимопревращение в водном растворе DSNa простых гидратных комплексов и квазикристаллических клатратов [14].

Формы изоконцентрат $\bar{C}_{p2}^0(T)$ и $\bar{J}_2(T)$ (рис. 5 и 6) симметричны относительно оси T , температурные коэффициенты $(\partial \bar{C}_{p2}^0 / \partial T)_{p, n_1}$ и $(\partial \bar{J}_2 / \partial T)_{p, n_1}$

весьма близки по модулю и противоположны по знаку. Таким образом, установлены основные теплоемкостные характеристики истинных водных растворов одного из важнейших представителей алкилсульфатов. Выявлены особенности концентрационных и температурных зависимостей указанных характеристик. Зависимости $\bar{C}_{p2}^0(T)$ особенно важны, так как позволяют рассчитывать теплоемкости гидратации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете (грант № E00-5.0-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-Пб.: Химия, 1992. 279 с.
2. Usol'tseva N., Kusnetsov V., Zherdev V. et al. // VII Intern. Conf. "The Problem of Solvation and Complex Formation in Solutions": Abstr. Ivanovo, June 29–July 2, 1998. P.171.
3. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1020.
4. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1421–1426.
5. Tanford Ch. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. N.Y.: Wiley, 1973. 200 p.
6. Saito M., Moroi Y., Matuura R. // Colloid Interf. Sci. 1982. V. 88. № 2. P. 578.
7. Parker V.B. // Wach: US Depart. of Commerce Nat. Bur. of Stand. NSRDS-NBS 2. 1965. P. 66.
8. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 250 с.
9. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1597.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. 319 с.
11. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 420 с.
12. Паничева Л.П., Маркина З.М. // Коллоидн. журн. 1981. Т. 43. № 4. С. 671.
13. Ben-Nairn A. Hydrophobic Intern. N.-Y.: Plenum Press, 1980. P. 311.
14. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 308 с.
15. Носков С.Н., Киселев М.Г., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 446.
16. Sharma V.K., Bhat R., Ahluwalia J.C. // J. Colloid. and Interface Sci. 1987. V. 75. № 3. P. 396.
17. Усольцева Н.В. Лиотропные жидкие кристаллы. Иваново: Изд-во Ивановск. гос. ун-та, 1994. 220 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ГРАНИЦЫ (100)–(111) В КРИСТАЛЛЕ С ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЕННАРД-ДЖОНСА

© 2002 г. А. Ю. Бакулина*, И. И. Гайнудинов**, Н. Ф. Уваров**

*Новосибирский государственный университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии твердого тела, СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 19.12.2000 г.

Методом молекулярной динамики рассмотрены структурные и транспортные свойства межзеренной границы раздела (111)–(100) в кристалле с модельным потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса. Показано, что при температуре $0.75T_{пл}$ подвижность атомов, лежащих на границе раздела, становится диффузионной с коэффициентом диффузии, близким к жидкостному. Структура границы проанализирована методом Вороного–Делоне. Показано, что структура границы, представленная в виде центров симплексов Делоне, представляет собой суперпозицию прилежащих к границе областей кристалла.

Свойства границ раздела в твердых телах, в особенности диффузионные и термодинамические, представляют большой интерес для прикладных и фундаментальных задач химии твердого тела. Экспериментальные данные показывают, что свойства вещества вблизи границы раздела претерпевают существенные изменения и границы раздела оказывают значительное влияние на происходящие в твердых телах процессы [1, 2]. Важным случаем является формирование нанокompозитов, в которых границы раздела и приграничные области занимают существенную часть общего объема вещества [3, 4]. Такие композитные материалы обладают необычными термодинамическими и транспортными свойствами. Кроме того, информация о свойствах границ раздела важна для понимания механизмов, протекающих на границах при твердофазных химических реакциях, в частности, при интенсивном механическом нагружении.

Известно, что благодаря ускоренной диффузии по границам зерен интенсифицируются процессы спекания и рекристаллизации в поликристаллах. В ранних работах [5, 6] указывалось, что при возрастании температуры выше некоторого порогового значения, так называемой температуры Таммана $T^* = \alpha T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления системы), наблюдается резкое возрастание скорости диффузионно-контролируемых твердофазных реакций. Параметр α может изменяться в пределах 0.3–0.8 в зависимости от конкретного типа твердофазных превращений и реагирующих систем. Обычно для полуколичественных оценок температуру Таммана принимают равной $2/3T_{пл}$ [7].

Экспериментальные исследования диффузии в металлах показали, что при температурах

$T > 0.7 T_{пл}$ наблюдается аномальное увеличение коэффициентов поверхностной диффузии, которое не описывается линейной аррениусовой зависимостью [8]. Похожие результаты получены для диффузии по границам зерен в поликристаллах [1]. По данным исследований структуры атомарно чистой поверхности монокристаллов свинца отмечено, что при $T < T_{пл}$ происходит процесс поверхностного разупорядочения; толщина разупорядоченного поверхностного слоя растет с температурой и при $T = T_{пл}$ достигает 2 нм [9, 10].

Для объяснения аномального поведения поверхностных и зернограничных атомов предложены модели поверхностного плавления [11], увеличения шероховатости поверхности [8], зернограничного предплавления [12] и фазового перехода с изменением типа границы [1]. Наряду с экспериментальными исследованиями, свойства вещества вблизи поверхности исследованы с помощью компьютерного моделирования. Так, в [13] методом молекулярной динамики было показано, что в кристалле простого вещества с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса при $T > 0.8 T_{пл}$ происходит постепенное уменьшение энергии образования дефектов, что приводит к разупорядочению и росту коэффициентов самодиффузии в нескольких приповерхностных слоях. Авторы объясняют это увеличением поверхностной шероховатости [8]. Данные экспериментальные факты указывают на возможность существенного изменения транспортных свойств вблизи границы раздела фаз – в случае поверхности вблизи границы твердое–вакуум, в случае межзеренной границы – твердое–твердое.

Существенным затруднением в экспериментальном исследовании влияния границы раздела

твердое–твердое на свойства веществ является ее масштаб. Прямые исследования структуры, термодинамических свойств в ряде практически важных случаев или невозможны, или осложнены ограничениями существующей экспериментальной техники. В этой ситуации метод молекулярной динамики может позволить получить качественную, а в некоторых случаях – и количественную информацию о состоянии двух контактирующих фаз вблизи границы раздела.

В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического исследования структурных и транспортных свойств модельной межзеренной границы в простом твердом веществе с гранецентрированной кубической решеткой и потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса

$$\varphi_{ij} = 4\epsilon(\sigma^{12}/r_{ij}^{12} - \sigma^6/r_{ij}^6).$$

Для моделирования границы использовалась система, состоящая из 1740 частиц. Две части системы, ориентированные соответствующим образом, приводились в контакт и релаксировали в изобарно-изотермических условиях при температуре 0.1 единиц для получения стартовой равновесной конфигурации. В работе используются единицы измерений, в которых параметры потенциала Леннарда-Джонса ϵ , σ и масса частиц равны единице. В этих единицах температура плавления леннарда-джонсовских кристаллов лежит в пределах от 0.7 и выше (в зависимости от давления) [14]. Система частиц рассматривалась в периодических граничных условиях. В силу выбранных нами граничных условий полученная модель содержала две границы типа (111)–(100).

В дальнейшем в работе рассматривается только одна из полученных границ. Поскольку между частями, имеющими ориентацию (111) и (100), изначально структурное соответствие отсутствует, часть (111) оказалась растянутой на 3% относительно части (100) для удовлетворения периодических граничных условий. Температура плавления при выбранном нами для моделирования давлении составляла 0.8 единиц. Таким образом, нами была получена модель межзеренной границы (111)–(100). Исследованы два аспекта модельной границы – структура и изменение диффузионных свойств в зависимости от температуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦЫ

Для исследования структуры границы привлекались методы, основанные на разбиении Вороного–Делоне. Данный метод в последнее время широко применяется для исследования структуры твердых тел и жидкостей [15]. Основным построением в данном случае является разбиение атомов системы на симплексы – четверки атомов, для которых описанная сфера не содержит внут-

ри себя иных атомов. В идеальной гранецентрированной кубической (ГЦК)-структуре такими симплексами являются правильные тетраэдры и квартоктаэдры (последние – это четверть правильного октаэдра). Можно ввести меру близости симплекса в реальной структуре идеальному тетраэдрическому [15]

$$T = \sum_{i < j} (l_i - l_j)^2 / 15 \langle l \rangle^2$$

или квартоктаэдрическому

$$O = \sum_{i < j; i, j \neq m} (l_i - l_j)^2 / 10 \langle l \rangle^2 + \sum_{i \neq m} (l_i - l_m / \sqrt{2})^2 / 5 \langle l \rangle^2,$$

где l_i – длина стороны симплекса Делоне, l_m – длина максимальной стороны для квартоктаэдрического симплекса. Чем меньше величина такой меры, тем ближе форма симплекса к идеальной.

Можно также ввести меру S , которая будет характеризовать “совершенство симплексов”:

$$S = \min(T, O).$$

Эта мера использована при анализе рассматриваемой структуры.

Для ряда температур строились усредненные по времени порядка нескольких десятков атомных колебаний конфигурации атомов. После усреднения определялись средние положения атомов для различных температур. Такая процедура была предпринята с целью получить более “правильную” структуру, свободную от мгновенных случайных термофлуктуационных искажений. Таким образом, те нарушения идеальной структуры, которые мы наблюдаем в модели межзеренной границы, обусловлены только влиянием контакта двух областей с различной ориентацией кристаллических решеток.

На рис. 1 показаны центры симплексов для температуры $0.25 T_{пл}$. Изображены не все симплексы, полученные для данной конфигурации, а только те, для которых мера S была больше, чем 0.14, т.е. наименее совершенные симплексы. Видно, что при таком значении меры межзеренная граница хорошо визуализируется. На рис. 1б граница изображена в развернутом относительно наблюдателя виде таким образом, чтобы можно было видеть ее пространственную структуру. Для сравнения на рис. 3 и 4 изображены два прилегающих к границе слоя симплексов – в областях (111) и (100). Из рис. 1, 2 видно, что структурное строение границы является суперпозицией структурных мотивов в разделяемых ею кристаллических областях. Следует отметить, что структурные нарушения, вызванные наличием границы, хорошо локализованы – дальнейшее увеличение числа включаемых в построение симплексов путем уменьшения граничного значения S приводит к быстрому заполнению пространства рис. 1,

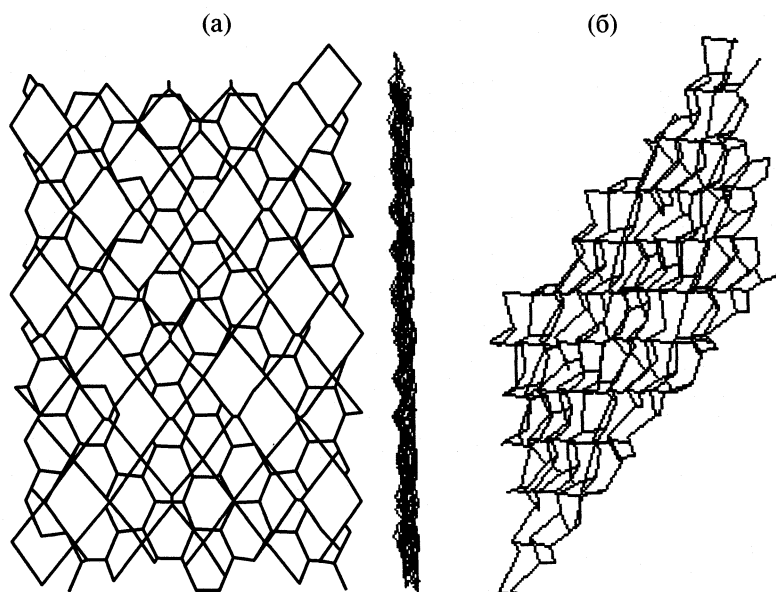


Рис. 1. Граница раздела: а – центры наименее совершенных симплексов, смежные центры соединены линиями. Граница изображена в двух проекциях – вид вдоль оси, перпендикулярной оси границы, и вдоль оси, параллельной границе; б – граница раздела развернута относительно наблюдателя.

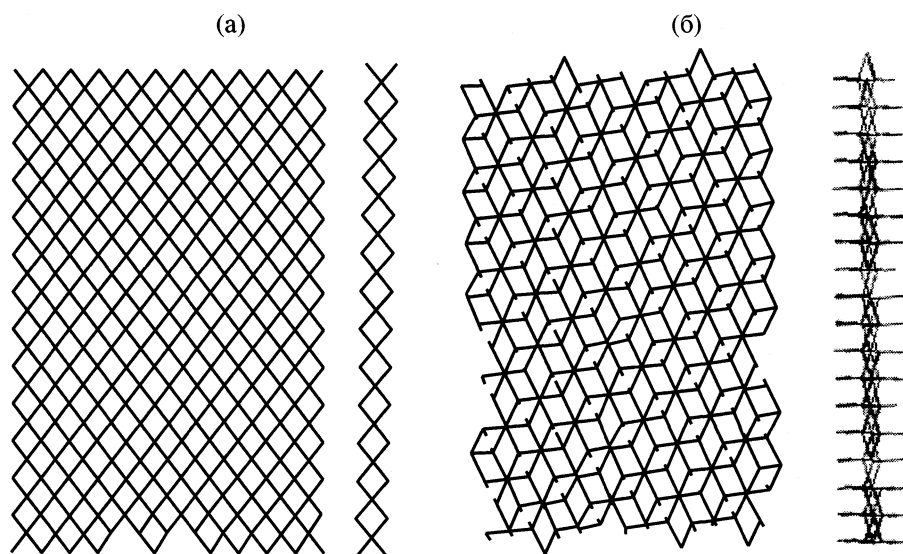


Рис. 2. Центры всех симплексов, лежащих в области, имеющей ориентацию (111) – а и (100) – б, в слое с шириной, равной межатомному расстоянию. Смежные центры соединены линиями.

2 симплексами, отвечающими неискаженным областям кристалла. При этом структура частей (111) и (100) даже в непосредственно прилегающих к границе областях не содержит существенных реконструкций. Наблюдаются только деформационные искажения.

Сравнение структуры границы для различных температур показало, что вплоть до температуры $0.75T_{пл}$ структура, устанавливаемая с помощью метода Вороного–Делоне, в целом не изменяется. Мы наблюдаем те же самые структурные мотивы в организации симплексов Делоне на границе раз-

дела двух частей модели, что и при низкой температуре. Вместе с тем, при температуре $0.75T_{пл}$ наблюдается существенное изменение в подвижности граничных атомов, которое обсуждается в следующем разделе.

ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Для исследования транспортных свойств границы, в частности, самодиффузии атомов модели, мы вычисляли среднеквадратичное смещение атомов. При этом среднеквадратичное смещение



Рис. 3. Среднеквадратичное смещение атомов модели при $0.15T_{пл}$ в зависимости от числа шагов моделирования. Один шаг – 2×10^{-13} с. Среднеквадратичное смещение приведено в единицах σ^2 .

определялось как для всей системы в целом, так и отдельно для атомных слоев с тем, чтобы обнаружить возможные различия в подвижности атомов в глубине кристаллических областей и непосредственно на границе раздела.

При наблюдении подвижности атомов системы нами был обнаружен необычный эффект. Оказалось, что при низкой температуре две части кристалла в периодических граничных условиях могут самопроизвольно смещаться друг относительно друга на расстояния порядка одного–двух межатомных расстояний. Это происходит несмотря на то, что относительная скорость двух частей кристалла в исходной конфигурации была равна нулю. Движение начинается самопроизвольно и протекает за времена, намного превышающие период атомных колебаний. Этот эффект проявляется, например, в зависимости среднеквадратичного смещения атомов системы от времени – рис. 3.

При повышении температуры движения затухают и при температуре порядка $(0.5–0.6)T_{пл}$ исчезают совсем. Учитывая этот факт, можно предложить следующее объяснение данному эффекту: при низких температурах решетка является более “жесткой” вследствие того, что эффективный (средний) потенциал, создаваемый соседними атомами всякого атома системы более глубок и более “резок” (потенциальная яма имеет более крутые края). При повышении температуры эффективный потенциал “размывается” вследствие возрастания амплитуды колебаний соседей, и разделенные границей структуры имеют возможность снизить общую энергию границы путем смещения приграничных атомов в энергетически более выгодные места. При низкой же температуре, вследствие “жесткости” эффективного потенциала, приграничные атомы не находятся в положениях с минимальной энергией, и потому потенциальные барьеры, которые им необходимо

преодолевать при смещении двух частей кристалла, разделенных границей, не так высоки, как в случае более высокой температуры. При дальнейшем исследовании диффузионных свойств модели мы стремились устранить этот эффект. Для этого после достижения моделью теплового равновесия мы зафиксировали часть атомов в атомных слоях, наиболее удаленных от границы.

На рис. 4 представлено среднеквадратичное смещение атомов в слоях, параллельных границе, за время порядка 50 периодов атомных колебаний в зависимости от положения слоя относительно оси, перпендикулярной плоскости границы. Иными словами, рис. 4 иллюстрирует подвижность атомов в зависимости от расстояния до границы. Как видно из рис. 4, подвижность атомов непосредственно вблизи границы выше, чем у атомов, расположенных в объеме вещества. С ростом температуры подвижность приграничных атомов возрастает быстрее, чем подвиж-

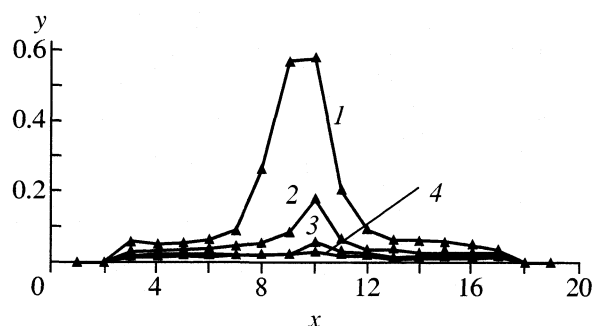


Рис. 4. Среднеквадратичное смещение атомов модели, лежащих в атомных слоях, находящихся на различном расстоянии от границы в зависимости от положения слоя для 0.25 (1), 0.35 (2), 0.50 (3), $0.65T_{пл}$ (4), x – положение слоя относительно левого края модели в единицах σ , y – среднеквадратичное смещение из расчета на один атом в единицах σ^2 .

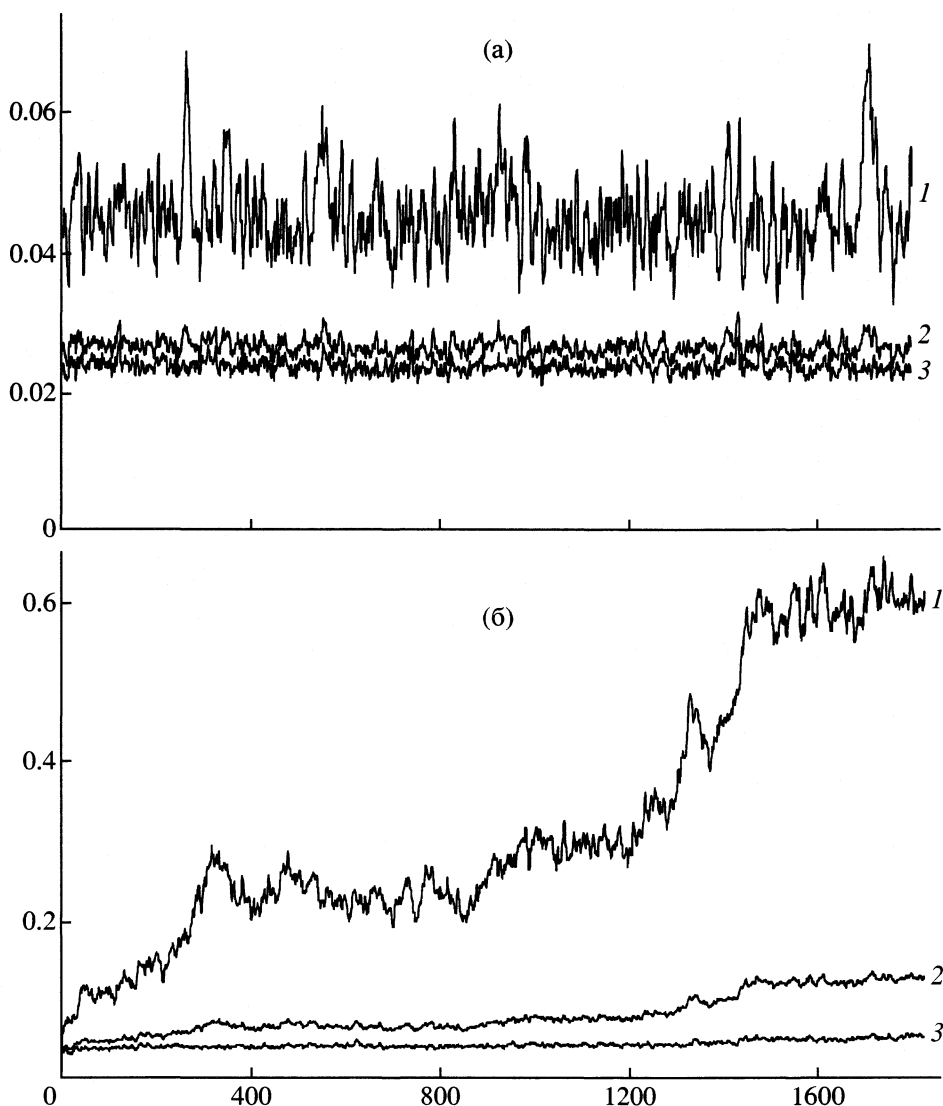


Рис. 5. Среднеквадратичное смещение атомов модели для 0.65 (а) и $0.75T_{\text{пл}}$ (б) в зависимости от числа шагов моделирования. Один шаг – 2×10^{-13} с; среднеквадратичное смещение приведено в единицах σ^2 ; среднеквадратичное смещение на один атом для атомов границы (1), в среднем по модели (2), для атомов объема (3).

ность атомов объема. Это объясняется тем, что граница имеет пониженную по сравнению с объемом плотность, поэтому приграничные атомы характеризуются большим размахом атомных колебаний.

При возрастании температуры в системе наблюдается принципиально новый эффект. При определенной температуре происходит переход от колебательных движений атомов с постоянным среднеквадратичным смещением к диффузионной подвижности, о чем свидетельствует появление линейной зависимости среднеквадратичного смещения атомов $\langle r^2 \rangle$ от времени. Этот эффект хорошо виден на рис. 5.

На рис. 5 приведены зависимости среднеквадратичного смещения от времени для приграничных

атомов (сверху), атомов, находящихся в объеме, и усредненное по системе значение для температуры $0.65T_{\text{пл}}$ и $0.75T_{\text{пл}}$. Видно, что тип подвижности граничных атомов уже при $0.75T_{\text{пл}}$ становится диффузионным. Коэффициент диффузии близок к величине 10^{-10} м²/с, что сравнимо с его значением в расплавленном состоянии. Этот факт легко объясним – атомы вблизи границы из-за ее высокой дефектности имеют в среднем более высокую энергию, наши расчеты показывают, что энергия атомов границы в среднем на 15% выше, чем для атомов объема. Атомы границы находятся в среднем в более мелких потенциальных ямах. Им требуется меньшая температура для размораживания диффузионной подвижности термофлуктуационным способом.

Как указывалось выше, структура границы не претерпевает при этой температуре существенных реконструкций. Наличие диффузионной подвижности затрудняет усреднение положений атомов. Точнее, средние положения могут не соответствовать местам, где атомы проводят наибольшее время, вследствие перескоков атомов из узла в узел, однако, поскольку диффузия осуществляется по прыжковому механизму, можно выделить промежуток времени, в течение которого не было перескоков атомов и по этому промежутку времени провести усреднение. Именно такое усреднение показывает, что структура границы при температуре активизации диффузии в целом остается неизменной. По-видимому, наличие в области границы своего рода “каналов” понижает энергетические барьеры, которые необходимо преодолевать атомам при перескоках, и тем самым размораживание прыжковой подвижности происходит при температурах меньших, чем температура плавления вещества в целом.

При температуре $\sim 0.75T_{пл}$ граница, а точнее, слой атомов, расположенный вблизи плоскости раздела двух различно ориентированных областей модели, переходит в состояние с высокой диффузионной подвижностью. Однако, как следует из структурной части настоящей работы, возникающее состояние характеризуется сохранением дальнего порядка в расположении приграничных атомов, и поэтому такой слой атомов может называться “расплавленным” только условно.

Таким образом, методом молекулярной динамики рассмотрена модель межзеренной границы в кристалле с потенциалом межатомного взаимодействия Леннард-Джонса. Наблюдаемое поведение границы отражает качественные особенности поведения границ в реальных веществах, наиболее важной из которых, на наш взгляд, является “плавление” границы при пониженной температуре $\sim 0.75T_{пл}$. Такое поведение объясняется тем, что атомы границы имеют более высокую энергию, чем атомы объема и им требуется меньшая температура для размораживания диффузионной подвижности.

Полученные данные согласуются с данными о предплавлении, на которые мы указывали выше.

Однако, в нашем случае эффект, подобный плавлению поверхности, наблюдается для внутренних поверхностей раздела в кристалле, а именно для межзеренной границы. Можно ожидать, что этот эффект является общей закономерностью для межзеренных границ в реальных веществах вне зависимости от вида потенциала межатомного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке REC-008 US Civilian Research and Development Foundation for the Independent States the Former Soviet Union (CDRF) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-0332523а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986.
2. *Иевлев В.М., Бугаков А.В., Трофимов В.И.* Рост и субструктура конденсированных пленок. Воронеж: Изд. ВГТУ, 2000.
3. High ionic conductivity and unusual thermodynamic properties of AgI in AgI–Al₂O₃ nanocomposites / Ed. by N.F. Uvarov, I.V. Skobelev, B.B. Bokhonov, E.F. Hairetdinov. *Solid State Ionics*. 1996. 573 p.
4. Unusual bulk properties of ionic conductors in nanocomposites. N.F. Uvarov, in *Solid State Ionics: New Developments* / Eds. by B.V.R. Chowdari. Singapore: World Sci., 1996. 311 p.
5. *Tammann G.* // *Z. Anorg. Chem.* В. 1927. В. 124. S. 67.
6. *Tekiz Y., Legrand C.* // *Acad. Sci.* 1965. V. 261. P. 3619.
7. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир. 430 с.
8. *Gjostein N.A., Bonzel H.P.* // *Surf. Sci.* 1970. V. 22. P. 216.
9. *Frenken J.W., van der Vien J.F.* // *Phys. Rep. Letts.* 1985. В. 54. S. 134.
10. *Gay J.M., Frenken J.W.M. et al.* // *Surf. Sci.* 1989. В. 22. L 845.
11. *Dash J.S.* // *Contemp. Phys.* 1989. V. 30. P. 89.
12. *Kikuchi R., Cahn J.W.* // *Phys. Rev.* 1980. В. 21. S. 1893.
13. *Rosato V., Ciccotti G., Pontikis V.* // *Ibid.* 1986. В. 33. S. 1860.
14. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 214 с.
15. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 530.145: 541.27

ОСОБЕННОСТИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ XeF₆

© 2002 г. А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон

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

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.

На основе неэмпирического квантово-химического расчета с использованием топологической теории химической связи Бейдера рассмотрены особенности межатомного взаимодействия в молекуле XeF₆. В дополнение к ранее известным конформерам симметрии O_h , C_{2v} и C_{3v} обнаружена структура C_{4v} , которая наиболее реакционноспособна. На основании анализа распределения лапласиана электронной плотности выявлена структурообразующая роль неподеленной электронной пары. Определены нуклеофильные и электрофильные свойства конформеров.

Гексафторид ксенона XeF₆ впервые был получен в 1962 г. [1]. С тех пор исследованию его строения посвящено немало работ, но окончательно структурные особенности молекулы XeF₆ в газовой фазе не установлены. Согласно модели отталкивания валентных электронных пар [2–4], структура XeF₆ может быть представлена в виде искаженного октаэдра с активной неподеленной электронной парой. Симметрия молекулы при этом понижается до C_{2v} , C_{3v} и т.д. [5]. Данные электронографии [5–9], ИК-, КР- и фотоэлектронных спектров [10–14] позволили предположить, что гексафторид ксенона представляет смесь нескольких конформеров различной симметрии, причем при 75°C O_h -конформер составляет лишь ~30% от общего числа молекул [14]. Структура симметрии C_{3v} использовалась при трактовке данных электронной дифракции [8, 9], ИК- и КР-спектров [11, 14]. При этом отмечены большие амплитуды колебаний атомов F [14]. Исследование в молекулярных пучках показало, что дипольный момент молекулы XeF₆ близок к нулю [15]. Это объяснено тем, что вклад в дипольный момент от атомов фтора для неоктаэдрических конформеров компенсируется вкладом неподеленной электронной пары [16]. Рентгеноструктурный анализ не смог помочь в понимании строения XeF₆, так как в твердом состоянии молекулы образуют полимерную структуру [17], состоящую из ионов XeF₅⁺ и F⁻.

Представляет интерес изучить структуру молекулы XeF₆ при помощи квантово-химического расчета. Первые такие исследования проводились в минимальном базисе [18–20], а в последнее время стало возможным использование широких базисов (например, для Xe – $24s19p14d1f/12s11p8d1f$ [21] и $21s17p12d1f/15s13p8d1f$ [22]). На основании результатов расчета был сделан вывод, что гекса-

фторид ксенона может одновременно существовать в виде смеси C_{2v} -, C_{3v} - и O_h -конформеров [21, 22]. Тем не менее, оказалось непросто выявить наиболее энергетически предпочтительный из них. Исследование молекулы XeF₆ с использованием широких базисов [21, 22], а также с учетом потенциалов атомных остовов [22] показали, что геометрия молекулы очень чувствительна к уровню приближения. Так, при учете корреляции электронов по методу MP2 и релятивистских эффектов предпочтительной оказывается октаэдрическая структура, в то время как расширение базиса, особенно, добавление *f*-функций для атома Xe, приводит к минимальной энергии для C_{3v} -конформера [21, 22]. Таким образом, уровень расчета в случае XeF₆ играет важную роль.

В данной работе мы рассмотрим особенности молекулярного строения и некоторые свойства молекулы XeF₆ с помощью топологической теории химической связи Бейдера [23, 24].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Волновые функции для всех конформеров молекулы XeF₆ получены ограниченным методом Хартри–Фока. Расчеты проводились с помощью PC-версии [25] программного комплекса GAMESS(US) [26]. Были использованы широкие базисы: ($24s19p14d1f/12s11p8d1f$) для атома Xe [21] и стандартный DZ-($9s5p/4s2p$) базис [27, 28] с поляризационными *d*-функциями для атома F. Эти базисы обеспечили геометрические параметры, которые хорошо согласуются с электронографическими [6–8] данными. Например, расчетная длина связи Xe–F для O_h -конформера равна 1.902 Å; экспериментальные оценки дают значения 1.90 ± 0.01 Å. Рассчитаны конформеры симметрии O_h , C_{3v} , C_{2v} и C_{4v} . Для каждой структуры проводилась оптимизация геометрии до тех пор,

пока все компоненты аналитических градиентов не становились менее 10^{-6} . Топологический анализ электронной плотности (ЭП) проведен при помощи программного комплекса AIMRAC [29], адаптированного для РС.

При расчете соединения, содержащего элемент благородного газа, целесообразно учесть электронную корреляцию. Однако ранее было отмечено, что в системах с замкнутыми оболочками электронная корреляция часто слабо влияет на картину распределения ЭП и ее численные значения [30]. Чтобы убедиться в этом, мы провели оптимизацию геометрии и расчет лапласиана электронной плотности для октаэдрической структуры молекулы XeF_6 с учетом корреляции электронов по методу MP2. Полученная длина связи осталась той же (1.902 Å), изменение ЭП в критической точке связи Xe–F составило 0.09%, а лапласиан ЭП изменился на 0.12%. Это свидетельствует о незначительном влиянии энергии корреляции на топологические свойства молекулы XeF_6 . Поэтому в данной работе мы обсудим лишь результаты, полученные методом Хартри–Фока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрическая структура. Наш расчет O_h -, C_{3v} - и C_{2v} -конформеров воспроизвел результаты [21]: получены очень близкие значения длин связей и валентных углов при незначительных отличиях по энергии (табл. 1, 2). В дополнение к трем ранее исследованным структурам (O_h , C_{2v} , C_{3v}), была обнаружена еще одна, с симметрией C_{4v} (рис. 1, табл. 1, 2).

Относительные энергии конформеров (табл. 1) гораздо больше kT (при комнатной температуре). Следовательно, молекула XeF_6 существует в виде валентных изомеров. Судя по разности энергий, преобладающими являются C_{3v} - и C_{2v} -конформеры. Обнаружение структуры C_{4v} позволяет сделать важное уточнение результатов предыдущих работ (см. ниже). Отметим еще раз, что расчетные значения относительных энергий сильно зависят от уровня приближения [22].

Характеристики распределения электронной плотности. Для анализа ЭП целесообразно использовать топологическую теорию химической связи Бейдера [23]. В отличие от разностных карт ЭП, этот метод позволяет получить количественную информацию о межатомных взаимодействиях, не зависящую от конкретного способа построения карт ЭП. Данная теория описывает основные свойства ЭП в терминах векторного поля градиента ЭП ($\nabla\rho$), критических точек ЭП, т.е. точек, где $\nabla\rho = 0$, и собственных значений лапласиана ЭП в каждой из этих точек. Тип критической точки (КТ) определяется ее рангом λ_i (число отличных от нуля собственных значений лапласиана ЭП) и сигнатурой (сумма алгебраических знаков λ_i). Три собственных значения лапласиана ЭП представляют собой значения кривизны ЭП ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$) во взаимно перпендикулярных направлениях. В распределении ЭП наблюдаются четыре вида невырожденных КТ: максимумы (3, -3), седловые точки (3, -1) и (3, +1) и минимумы (3, +3). Они соответствуют положениям ядер, связей, циклических и клеточных точек в многоэлектронных многоядерных системах.

Таблица 1. Полная энергия (E) конформеров XeF_6 , их относительная энергия ($E_{\text{отн}}$) по сравнению с O_h -конформером и энергия НСМО (ϵ)

Конформер	$-E$, а.е.	$-E_{\text{отн}} \times 10^{-19}$, Дж	ϵ , а.е.
O_h	7828.1054 (7828.1061)	0.0	-0.0107
C_{2v}	7828.1737 (7828.1743)	2.98	0.0267
C_{3v}	7828.1792 (7828.1799)	3.22	0.0416
C_{4v}	7828.1381 (-)	1.43	0.0031

Примечание. В скобках – данные [21].

Таблица 2. Геометрические параметры различных конформеров XeF_6

Конформер	n	l , Å	Угол	α , град
O_h		1.902	F–Xe–F	90
C_{2v}	1	1.960	F ₁ –Xe–F ₁ ^I	139.7
	2	1.826	F ₂ –Xe–F ₂ ^I	159.8
	3	1.805	F ₃ –Xe–F ₃ ^I	74.8
C_{3v}	1	1.927	F ₁ –Xe–F ₁ ^I	80.8
	2	1.796	F ₂ –Xe–F ₂ ^I	115.1
C_{4v}	1	1.841	F ₁ –Xe–F ₁ ^I	87.9
	2	1.794	F ₁ –Xe–F ₂	79.8
	3	2.191		

Примечание. Согласно данным электронографии [6–8], длина связи Xe–F равна $l = 1.90 \pm 0.01$ Å; n – номер атома F; α – значение валентного угла F–Xe–F.

сиана ЭП) и сигнатурой (сумма алгебраических знаков λ_i). Три собственных значения лапласиана ЭП представляют собой значения кривизны ЭП ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$) во взаимно перпендикулярных направлениях. В распределении ЭП наблюдаются четыре вида невырожденных КТ: максимумы (3, -3), седловые точки (3, -1) и (3, +1) и минимумы (3, +3). Они соответствуют положениям ядер, связей, циклических и клеточных точек в многоэлектронных многоядерных системах.

В поле $\nabla\rho$ всегда присутствуют пары линий градиента, исходящих из КТ (3, -1) и заканчивающихся на двух соседних ядрах. Они формируют линию межатомного взаимодействия, вдоль которой значение ЭП больше, чем в любом направлении, перпендикулярном этой линии. Данная линия в равновесной системе называется линией связи, а КТ (3, -1) называется КТ связи.

Важный аспект топологической теории связан с распределением лапласиана ЭП, характеризую-

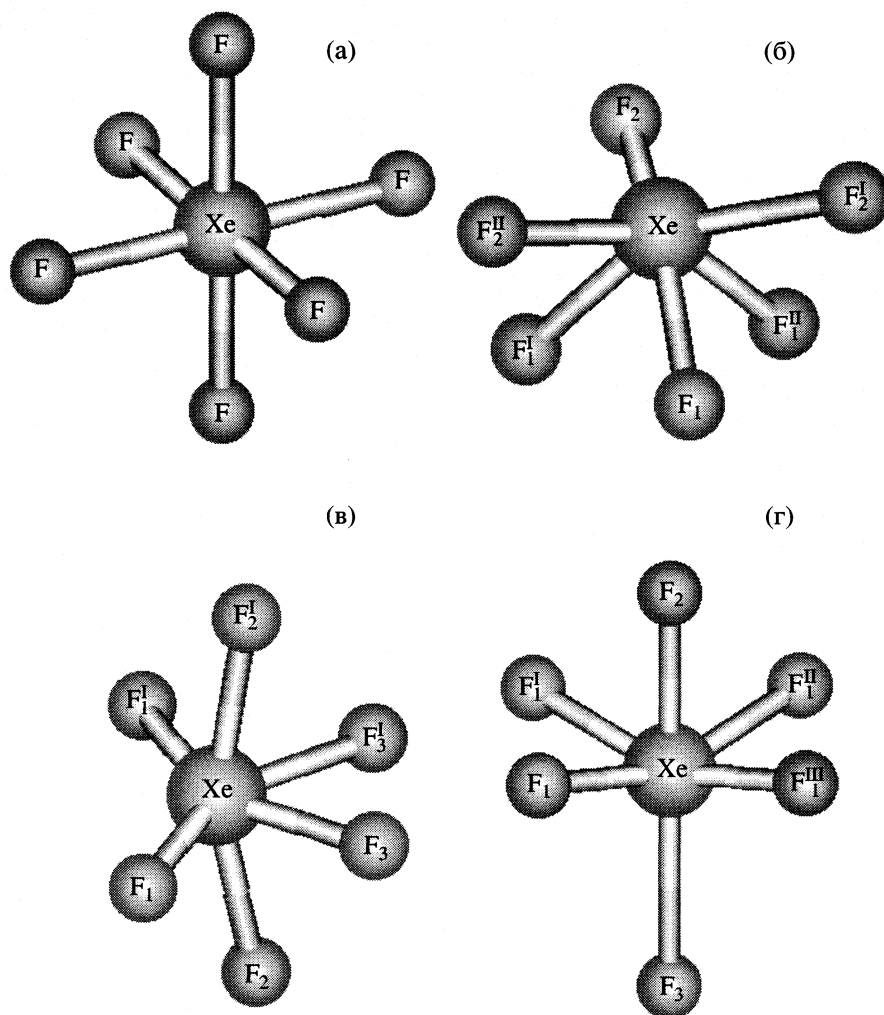


Рис. 1. Строение конформеров симметрии O_h (а), C_{3v} (б), C_{2v} (в), C_{4v} (г). Атомы F, получающиеся из других путем соответствующих симметричных преобразований, обозначены одинаковыми индексами.

щим кривизну ЭП в каждой точке системы [23, 24]. Отрицательные собственные значения λ_1 и λ_2 в КТ (3, -1) измеряют степень смещения электронов вдоль нормалей к линии связи; $\lambda_3 > 0$ измеряет степень смещения электронов по направлению к каждому из соседних атомов. Знак лапласиана в КТ связи $\nabla^2\rho_{\text{кт}} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ зависит от соотношения его собственных значений и, следовательно, отражает характер межатомного взаимодействия. Если полная кривизна ЭП в КТ связи отрицательна, то ЭП сильно смещена к межъядерной линии, что характерно для ковалентной связи. Если в КТ связи преобладает положительная кривизна, то электроны концентрируются в бассейнах атомов по отдельности. Этот случай встречается в системах с замкнутыми оболочками.

Лапласиан ЭП полезен для локализации положений электронных пар [23, 24]. Электронные оболочки атомных остовов, где электроны спарены, имеют вид сферических областей concentra-

ции электронов (ОКЭ) ($\nabla^2\rho < 0$), которые отделены друг от друга областями деконцентрации электронов ($\nabla^2\rho > 0$). ОКЭ проявляется также в местах ожидаемой локализации неподеленных электронных пар. В молекуле XeF_6 эта пара электронов, не участвующая в образовании химической связи, активна и, согласно модели отталкивания валентных электронных пар [2–4], может вызывать искажения октаэдрической симметрии молекулы.

Число и положение связывающих и несвязывающих электронных пар можно отождествить с критическими точками (3, -3) в распределении отрицательного лапласиана ЭП [23, 24]. Максимумы, описываемые этими точками, нарушают в молекулах сферическую симметрию атомных электронных оболочек. Кроме того, в молекуле XeF_6 атомы F “не плотно” (по терминологии [31]) расположены вокруг центрального атома, поэтому в конформерах неоктаэдрической симметрии

Таблица 3. Параметры критических точек связи Xe–F (а.е.) для конформеров XeF₆

Конформер	<i>n</i>	ρ	$\nabla^2\rho$	$-\lambda_1$	$-\lambda_2$	λ_3	$ \lambda_1/\lambda_3$
<i>O_h</i>	1	0.1114	0.4216	0.1549	0.1549	0.7315	0.2118
<i>C_{2v}</i>	1	0.0971	0.3948	0.1272	0.1144	0.6365	0.1998
	2	0.1281	0.5864	0.2012	0.1831	0.9707	0.2073
	3	0.1396	0.6049	0.2303	0.2286	1.0638	0.2165
<i>C_{3v}</i>	1	0.1425	0.6447	0.2378	0.2303	1.1128	0.2137
	2	0.1005	0.4204	0.1377	0.1200	0.6781	0.2031
<i>C_{4v}</i>	1	0.1241	0.5454	0.1883	0.1774	0.9084	0.2073
	2	0.1474	0.6461	0.2466	0.2466	1.1394	0.2164
	3	0.0749	0.4167	0.0871	0.0871	0.5910	0.1474

может наблюдаться также максимум в ОКЭ, характеризующий положение неподеленной электронной пары.

Характеристики критических точек в распределении ЭП для молекулы XeF₆ представлены в табл. 3. Низкие значения ЭП и отношения $|\lambda_1/\lambda_3$, а также положительные значения лапласиана ЭП указывают на то, что, независимо от строения молекулы, в XeF₆ имеет место взаимодействие замкнутых оболочек [23]. Отметим, что расстояние между атомами Xe и F (1.8–2.2 Å) очень близко к сумме ковалентных радиусов (1.30 + 0.71 = 2.01 Å) [32].

Карты распределения лапласиана ЭП для четырех конформеров XeF₆ представлены на рис. 2. Центр каждой карты занимает атом Xe, вокруг которого располагаются атомы F. При понижении симметрии от октаэдрической искажение проявляется в виде несвязывающей ОКЭ (для *C_{2v}*- и *C_{3v}*-конформеров, рис. 2б–г). Одновременно возникает максимум лапласиана ЭП близ атома Xe в направлениях этой ОКЭ (для *C_{2v}*- и *C_{3v}*-конформеров) или удаленного атома F₃ (для *C_{4v}*-конформера, рис. 2д). На атоме F искажение сферической симметрии электронных оболочек в распределении лапласиана ЭП проявляется не менее наглядно. Так, на рис. 2в видно, что концентрация электронов валентной оболочки на атоме F₁ в структуре *C_{2v}* слегка уменьшается в области, обращенной к атому Xe. Это отражает специфику атомных взаимодействий типа замкнутых оболочек вдоль линии Xe–F. Одновременно происходит смещение ЭП в валентных оболочках атомов F в направлении его неподеленных пар. Максимальное значение $\rho_{КТ} = 0.14–0.15$ а.е. в структуре симметрии *C_{3v}* наблюдается для связи ксенона с атомами F₁ и F₁^I; в структуре *C_{2v}* – для связи с атомами F₃ и F₃^I; в структуре *C_{4v}* – для связи с атомом F₂. Во всех этих случаях в ОКЭ атома F наблюдается образование пары максимумов отрицательного лапласиана ЭП, расположенных на линии, пер-

пендикулярной направлению линии связи Xe–F и отвечающих неподеленным электронным парам.

Полученные результаты позволяют заключить, что молекула XeF₆ благодаря наличию несвязывающей ОКЭ (табл. 4, рис. 2б–г) может проявлять нуклеофильные свойства. Следовательно, *C_{2v}*- и *C_{3v}*-конформеры, в которых эта ОКЭ проявляется явно, способствуют участию молекулы XeF₆ в химических реакциях в качестве оснований Льюиса, например, в реакциях с кислотами Льюиса BF₃, AsF₅, SbF₅ и фторидами щелочных металлов, описанных в работе [33]. Кроме того, уменьшение ЭП на атомах F с внешней по отношению к молекуле стороны (рис. 2б, в) приводит к локальному уменьшению заряда, что делает атом F также реакционноспособным, и притягивает в молекулу XeF₆ электрофильные свойства.

Анализ молекулярных орбиталей также позволяет оценить нуклеофильные и электрофильные свойства конформеров [34–37]. Энергия низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) отрицательна для структуры симметрии *O_h*, что свидетельствует о большом сродстве к электрону, т.е., октаэдрическая структура обладает электрофильными свойствами. Для трех других конформеров энергия НВМО положительна, т.е. эти конформеры являются нуклеофилами, причем наиболее сильно нуклеофильные свойства прояв-

Таблица 4. Характеристики критических точек (3,–3) в распределении отрицательного лапласиана электронной плотности $-\nabla^2\rho$, описывающие несвязывающую локализацию электронов

Конформер	$-\nabla^2\rho$, а.е.	r_1 , Å	F _{<i>i</i>}	r_2 , Å
<i>C_{2v}</i>	0.1569	0.965	F ₁ , F ₁ ^I	1.862
<i>C_{3v}</i>	0.1689	0.964	F ₂ , F ₂ ^I , F ₂ ^{II}	1.950

Обозначения: r_1 и r_2 – расстояния от КТ до атома Xe и ближайшего атома F(F_{*i*}) соответственно.

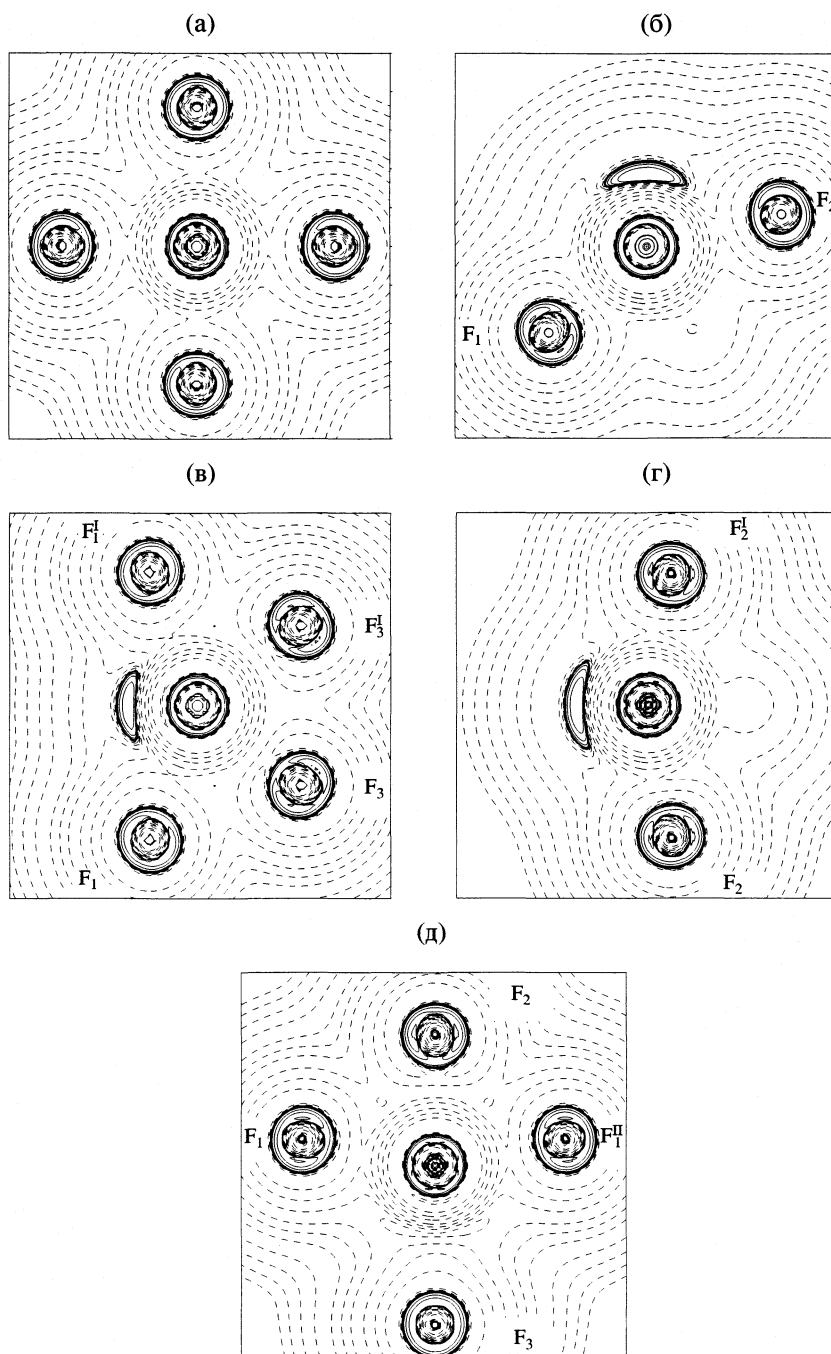


Рис. 2. Карты распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho$ для конформеров симметрии O_h (а), C_{3v} (б), C_{2v} (в, г), C_{4v} (д). В центре каждой карты находится атом Хе. Положительные значения $\nabla^2\rho$ показаны пунктирными линиями. Значению $\nabla^2\rho = 0$ отвечает жирная линия. Значения изолиний см. в работах [4, 35].

ляются в структуре C_{3v} . Такое электронное строение молекулы объясняет ее повышенную реакционную способность.

Картина распределения ЭП в ОКЭ в бассейне атома F непосредственно зависит от длины связи Хе–F и значения ЭП в соответствующей КТ. При отдалении атома F от атома Хе межатомное взаи-

модействие уменьшается, заряд атома F становится более отрицательным, значение ЭП в КТ связи уменьшается, а искажение сферической симметрии в распределении ЭП и, следовательно, лапласиана ЭП в бассейне этого атома F становится менее заметным. Так, в структуре C_{4v} атом F с номером 3 заметно удален от центрального атома

(длина связи 2.191 Å). Значение $\rho_{\text{КТ}}$ для связи Хе–F уменьшается от 0.11 (для O_h -конформера) до 0.075 а.е., и распределение ЭП в ОКЭ в бассейне этого атома F приобретает почти правильную сферическую форму (рис. 2д). Заряд по Малликену на данном атоме $q = -0.66$ е заметно выше, чем на других атомах F (от -0.3 до -0.5 е). Все это указывает на то, что взаимодействие данного атома F с атомом Хе слабее, чем других атомов F. Кроме того, геометрия конформера симметрии C_{4v} наиболее искажена относительно правильного октаэдра. Так, например, дипольный момент для C_{4v} -конформера равен 3.32 D, тогда как для C_{2v} - и C_{3v} -конформеров он составляет 0.24 и 0.46 D соответственно. Следовательно, отрыв атома F от молекулы ХеF₆ наиболее вероятен в структуре C_{4v} . Это позволяет предположить, что именно конформер симметрии C_{4v} является наиболее реакционноспособным при ионизации молекулы ХеF₆ и образовании катиона ХеF₅⁺. Такое предположение подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, представляющими строение катиона ХеF₅⁺ в виде тетрагональной пирамиды [2, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hyman H.H. // Noble Gas Compounds. Chicago; L.: University of Chicago Press, 1963.
- Gillespi R.J., Hargitty I. // The VSERP Model of Molecular Geometry. Boston. MA: Allyn and Bacon, 1991
- Gillespi R.J., Robinson E.A. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. В. 35. S. 495
- Gillespi R.J. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 197. P. 51
- Bartell L.S., Gavin R.M. (Jr.) // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 2466.
- Bartell L.S., Gavin R.M., Thompson H.B., Chernick C.L. // Ibid. 1965. V. 43. P. 2547.
- Harshbarger W., Bohn R.K., Bauer S.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 6466.
- Gavin R.M. (Jr.), Bartell L.S. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 2460
- Pitzer K.S., Bernstein L.S. // Ibid. 1975. V. 63. P. 3849.
- Hedberg K., Peterson S.H., Ryan R.R. // Ibid. 1966. V. 44. P. 1726.
- Gasner E.L., Claassen H.H. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1937.
- Burbank R.D., Bartlett N. // Chem. Comm. 1968. P. 645.
- Cutler J.N., Bancroft G.M., Bozek J.D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 9127.
- Claassen H.H., Goodman G.L., Kim H. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5042.
- Code R.F., Falconer W.E., Klemperer W., Ozier I.J. // Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 4955.
- Bernstein L.S., Pitzer K.S. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 2530.
- Burbank R.D., Jones G.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 43.
- Basch H., Moscowitz J.H., Stanffer J.L., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 312.
- Rothman M.J., Bartell L.S., Ewig C.S., Van Wazer J.R. // Ibid. 1980. V. 73. P. 377.
- McDougall P.J. // Inorg. Chem. 1986. V. 23. P. 4400.
- Crawford T.D., Springer K.W., Shaefer H.F. (III) // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 8. P. 3307.
- Kaupp M., Van Wullen C., Franke R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 47. P. 11939.
- Bader R.F.W. // Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990.
- Popelier P.L.A. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 197. P. 169.
- Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
- Huzinaga S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 1293.
- Dunning T.H. // Ibid. 1970. V. 53. P. 2823.
- Biegler-König F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H. // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. P. 317.
- Gatti C., McDougall P.J., Bader R.F.W. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 3792.
- Robinson E.A., Heard G.L., Gillespie R.J. // J. Mol. Struct. 1999. V. 485–486. P. 305.
- Sanderson R.T. // Chemical Periodicity. N. Y.: Reinhold, 1962.
- Peacock R.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2561.
- Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. 288 с.
- Semenov S.G., Apostolova E.S., Shevchenko S.M. // J. Mol. Struct. 1991. V. 251. P. 389.
- Chermette H. // J. Comput. Chem. 1999. V. 20. № 1. P. 129.
- Pearson R.G. // J. Chem. Ed. Chem. Wisc. Edu. 1999. V. 76. № 2. P. 267.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ЧЕТЫРЕХКРАТНЫЕ КЛАСТЕРЫ ВО ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ
СИММЕТРИЧНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ ГИДРИДОВ.
ОСОБЫЙ СЛУЧАЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

© 2002 г. С. В. Петров, С. Е. Локштанов

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 12.07.2001 г.

В рамках микроскопической теории молекулярного вращения выявлено, что во вращательной динамике молекулы воды в отличие от других молекул в ряду симметричных трехатомных гидридов происходит дополнительная (обратная) бифуркация, препятствующая возникновению четырехкратных квазивырожденных кластеров в верхней части вращательных мультиплетов.

Симметричные трехатомные гидриды являются чрезвычайно удобными объектами при исследовании вращательной динамики молекул. Легкие концевые атомы весьма подвижны под действием центробежных сил, что приводит при возрастании величины полного момента J к сильному искажению первоначальной равновесной геометрии, определяемой внутримолекулярным потенциалом. В свою очередь это вызывает качественные изменения во вращательной динамике (бифуркации), которые в эксперименте проявляются как перегруппировки квантовых энергетических уровней – в верхней части вращательных мультиплетов образуются группы (кластеры) из четырех, близко расположенных друг относительно друга, уровней. Впервые это явление для молекулы воды было предсказано Жилинским и Павличенковым [1].

Поскольку бóльшая доля колебательно-вращательного взаимодействия приходится на взаимодействие деформационной моды и полного вращения молекулы, то указанный выше эффект хорошо описывается в рамках относительно простой одномерной жесткой деформационной модели с фиксированными длинами валентных связей H-X , где X – центральный тяжелый атом. Результаты, полученные в [1], были воспроизведены с высокой степенью согласия в [2–4], в которых помимо воды аналогичные результаты были получены также и для других гидридов (H_2S , H_2Se , H_2Te , ...).

Впоследствии, вращательная динамика трехатомных гидридов была проанализирована с учетом всех внутренних степеней свободы [5–7]. В [5, 6] исследовались классические линеаризованные уравнения колебательно-вращательной динамики, а в [7] использовался полуклассический метод – колебательные динамические переменные рассматривались как квантовые операторы, а вращательные переменные (в данном случае это бы-

ли компоненты вектора полного момента) играли роль классических параметров. В результате собственные значения квантовой колебательной задачи являлись функциями от направления вектора момента (с учетом того, что его величина есть интеграл движения), т.е. представляли собой поверхности вращательной энергии (ПВЭ) [8], – чрезвычайно удобный инструмент для исследования молекулярного вращения, особенно в условиях сильного колебательно-вращательного взаимодействия [9]. В обоих случаях использовались реалистичные многопараметрические потенциалы, полученные путем подгонки по экспериментальным колебательно-вращательным спектрам [10, 11].

Во всех упомянутых выше работах основной целью ставилось получить так называемое критическое значение величины полного момента (J_{cr}) при котором происходит бифуркация, во вращательной динамике проявляемая как изменение числа стабильных осей вращения и характера их устойчивости. Этот классический феномен, интересный сам по себе, как раз и вызывает перестройку квантовых уровней во вращательных мультиплетах [9]. Качество внутримолекулярного потенциала и увеличение размерности модели по-разному влияют на величину критического значения момента J_{cr} для разных молекул в ряду трехатомных гидридов. Так например, для молекул H_2Se и H_2Te величина J_{cr} меняется крайне незначительно в зависимости от того, используется ли простой модельный потенциал типа гармонического, или реалистичный, многопараметрический. Также слабо влияет на J_{cr} (для этих же молекул) переход от одномерной деформационной к полномерной модели [1–7].

Иная картина наблюдается в случае молекулы воды. Величина J_{cr} в рамках одномерной модели при использовании простых модельных потенциалов равна (в единицах \hbar) примерно 25 [1–3]. Использование же реалистичного потенциала и учет

всех внутренних степеней свободы повышает величину J_{cr} до 35 [5, 6]. Проверкой подобного рода теоретических предсказаний являются значения энергий вращательных квантовых уровней (и их взаиморасположение), полученных либо экспериментально, либо путем высокоточных вариационных расчетов.

Экспериментальные данные, полученные для молекул H_2Te и H_2Se [12–14], действительно подтверждают факт кластеризации во вращательных квантовых спектрах – при величинах J , превосходящих J_{cr} , в верхних частях вращательных мультиплетов наблюдается перераспределение уровней, приводящее с дальнейшим ростом J к формированию четырехкратных кластеров. Практически для всех гидридов были проведены также вариационные расчеты [15–18] и если бы они подтвердили факт кластеризации для всех трехатомных гидридов без исключения, то цель написания данной статьи была бы весьма сомнительной. Однако вариационные расчеты для молекулы воды, выполненные с использованием различных методик [7, 11, 19], не выявили образования кластеров во вращательных мультиплетах при значениях момента J , превосходящих критическое.

Складывается парадоксальная ситуация – бифуркация в классической вращательной динамике, являющаяся причиной кластеризации в квантовых вращательных спектрах, выявляется во всех трехатомных гидридах без исключений. Тем не менее эффект кластеризации, и это является фактом, не вызывающим сомнения, не наблюдается во вращательных спектрах молекулы воды, в отличие от других членов ряда симметричных трехатомных гидридов. Анализ этого загадочного явления и посвящена наша работа.

ПВЭ И ЭФФЕКТ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ВО ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ СИММЕТРИЧНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ ГИДРИДОВ

Концепция ПВЭ, введенная в теоретическую молекулярную спектроскопию Картером и Паттерсоном [8], позволяет досконально понять как классическую вращательную динамику молекул, так и тесно с нею связанную природу квантовых вращательных спектров [9, 20]. При фиксированной величине полного углового момента ПВЭ является, как упоминалось выше, функцией направления вектора момента относительно молекулярно-фиксированной системы координат, например,

функцией пары сферических углов, определяющих это направление

$$\left. \begin{aligned} J_x &= J \cos \phi \sin \theta \\ J_y &= J \sin \phi \sin \theta \\ J_z &= J \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Как следует из определения, ПВЭ представляет двумерное многообразие. Все возможные траектории направления вектора момента, отличающиеся друг от друга величиной энергии в диапазоне от некоторого минимального до некоторого максимального значения, могут быть представлены в виде семейства замкнутых кривых на ПВЭ. В этом смысле ПВЭ можно рассматривать как классический аналог квантового вращательного мультиплета молекулы при заданном значении J . Следует отметить, что наличие центра инверсии у ПВЭ (как и вообще у вращательной задачи) приводит к тому, что стационарные точки ПВЭ существуют в виде пар эквивалентных точек, симметрично расположенных относительно центра инверсии (начала подвижной системы координат). Каждой паре эквивалентных точек соответствует стабильная ось, вокруг которой может вращаться вектор момента (точкам максимума или минимума соответствуют устойчивые оси вращения, а седловидным точкам – неустойчивые). Топология семейства траекторий на ПВЭ полностью определяется системой стационарных точек (системой стабильных осей вращения). Бифуркации во вращательной динамике заключаются в модификации системы стационарных точек при изменении J (ПВЭ параметрически зависит от величины момента). Более подробно с концепцией ПВЭ можно ознакомиться, например, в [8, 9, 20, 21]. Здесь же мы ограничимся рассмотрением ПВЭ для симметричных трехатомных гидридов, имеющей непосредственное отношение к нашей задаче.

На рис. 1 изображена ПВЭ для молекулы воды при небольших значениях момента $J < J_{cr1}$. ПВЭ имеет две устойчивых оси вращения z и y и одну неустойчивую ось, проходящую через эквивалентные седловидные точки (сама молекула расположена в плоскости xz , причем ось x параллельна биссектрисе деформационного угла, а ось z соответствует главной оси с наименьшим моментом инерции). Пара сепаратрис разделяет все возможные траектории на два типа: прецессионные движения вектора момента вокруг оси z (по и против часовой стрелки), которым соответствуют квантовые уровни в верхней части вращательного мультиплета, и прецессионные движения вокруг оси y (перпендикулярной плоскости молекулы), соответствующие уровням в нижней части мультиплета. Увеличение J вплоть до значения J_{cr1} приводит лишь к масштабному увеличению всей

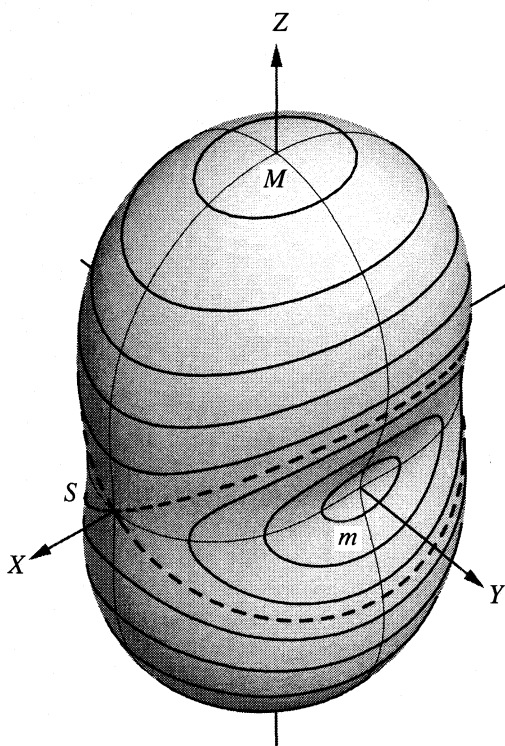


Рис. 1. ПВЭ для $J < J_{cr1}$. Точки M и m обозначают соответственно максимум и минимум на ПВЭ; пунктирные кривые, проходящие через седла S , являются сепаратрисами.

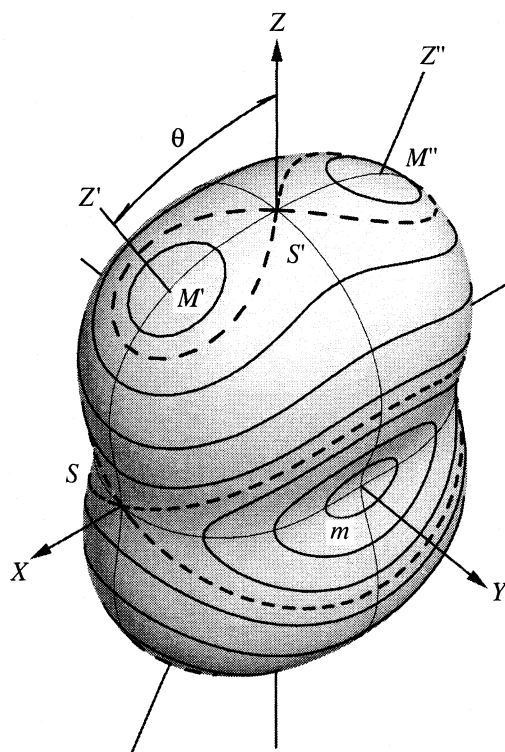


Рис. 2. ПВЭ для $J_{cr1} < J < J_{cr2}$. Точки M' и M'' – новые максимумы, S' – новые седловидные точки.

ПВЭ в целом, не вызывая каких-либо качественных изменений в топологии семейства траекторий. Поскольку вектор момента может вращаться вокруг каждой из устойчивых осей как по, так и против часовой стрелки, и классическая энергия не зависит от направления вращения, то этой ситуации будут отвечать пары близко расположенных квантовых уровней – дублеты в верхней и нижней частях вращательного мультиплет¹. Как сам вид ПВЭ (рис. 1), так и описанное выше расположение квантовых уровней полностью (качественно) отвечают вращению твердого тела [9, 22]. Дальнейшее увеличение J приводит к качественным изменениям как самой ПВЭ, так и соответствующего ей вращательного мультиплет [1–6]. ПВЭ для $J_{cr1} < J < J_{cr2}$ представлена на рис. 2.

По достижении величиной момента значения J_{cr1} происходит бифуркация во вращательной динамике – каждый из максимумов M трансформируется в седло, так что ось вращения z теряет свою устойчивость. При этом вблизи каждой из точек M рождается пара новых максимумов, так что вместо потерявшей устойчивость оси z появляется пара новых устойчивых осей z' и z'' , вокруг каждой из которых возможно прецессионное движение вектора момента. Именно этому новому типу вращательного движения и соответствуют четырехкратные кластеры в верхней части квантовых вращательных мультиплетов. Действительно, после бифуркации на ПВЭ имеются уже четыре эквивалентных области, соответствующие возможному вращению по и против часовой стрелки вокруг каждой из двух устойчивых осей z' и z'' .

Из этого, однако, не следует, что при первом же значении квантового числа J , превосходящем J_{cr1} , во вращательном мультиплете должны обнаружиться четырехкратные кластеры. В действительности, в спектрах молекул H_2S , H_2Se , H_2Te [15–18] при $J = J_{cr1}$ начинается лишь некоторая перегруппировка вращательных уровней. И только при значениях момента, заметно превосходящих критическое, четырехкратные кластеры во вращательном спектре выражены отчетливо.

Такое положение вещей представляется очевидным, если принять во внимание квантовый характер рассматриваемого явления. Как только на ПВЭ появляются новые максимумы M' и M'' , с классической точки зрения становится возможным прецессионное движение вектора момента вокруг новых осей z' и z'' . Однако в квантовом случае не любое прецессионное движение допусти-

¹ Небольшое расщепление уровней (обычно уменьшающееся с ростом J) для состояний, которые в классическом пределе имеют одинаковую энергию и отличаются лишь направлением вращения вокруг какой-либо из устойчивых осей, типично для вращательной задачи. Квантовая природа этого явления во многом аналогична эффекту туннелирования сквозь барьер при движении одномерной частицы в двухъямном потенциале [22].

мо. В частности, в силу принципа неопределенности, невозможно движение с нулевым или слишком малым углом прецессии. Формальным критерием этого явления может служить фазовый объем новых областей M' (M'') на ПВЭ: если он слишком мал, квантовых вращательных состояний, локализованных в этих областях, не будет, и следовательно, не будет четырехкратных кластеров². Другими словами, для появления кластеров качественные изменения ПВЭ должны стать значительными.

Хорошей иллюстрацией высказанного утверждения могли бы служить квазиклассические расчеты положения верхних уровней в мультиплете. Однако строгое квазиклассическое квантование вращательной задачи сопряжено с рядом специфических трудностей. Дело в том, что применение стандартной квазиклассической процедуры может не приводить даже к правильному числу вращательных уровней ($2J + 1$ при заданном J). Неоднократно предпринимались попытки создания вариантов квазиклассического подхода, специально предназначенных для хорошего воспроизведения кластерной структуры вращательных мультиплетов, но такие методы обоснованы скорее эмпирически, нежели строго теоретически. При этом получаемые в их рамках результаты даже в простейшем случае жестких волчков зачастую оказываются неудовлетворительными. Конечно, такая ситуация ни в коем случае не дискредитирует саму принципиальную взаимосвязь между фазовым объемом области на фазовом портрете (на ПВЭ в случае вращательной задачи) и числом локализованных в этой области квантовых состояний.

БАЗОВЫЕ УРАВНЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Основная идея метода с применением к ряду конкретных молекул дана в наших работах [3, 4, 23–26]. Строгое обоснование метода и его тесная связь с полной системой динамических уравнений приведены в [27]. В рамках нашего подхода определяются равновесная геометрия молекулы (в зависимости от момента) и точки стационарности ПВЭ (а, следовательно, стабильные оси вращения). Уравнения, из которых могут быть определены эти величины для симметричной трехатомной молекулы, имеют следующий вид [27–29]. Во-первых, три уравнения типа

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{1}{2} J^2 \left(\frac{\partial \mu_{xx}}{\partial q_i} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \frac{\partial \mu_{yy}}{\partial q_i} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \frac{\partial \mu_{zz}}{\partial q_i} \cos^2 \theta + \frac{\partial \mu_{xz}}{\partial q_i} \sin 2\theta \cos \phi \right) = 0, \quad (2)$$

где в качестве внутренних координат фигурируют q_1 и q_3 – расстояния от протонов до тяжелого центрального атома, q_2 – деформационный угол и два уравнения типа

$$(\mu_{xx} \cos^2 \phi + \mu_{yy} \sin^2 \phi - \mu_{zz}) \sin(2\theta) + 2\mu_{xz} \cos(2\theta) \cos \phi = 0, \quad (3)$$

$$(\mu_{xx} \sin \theta \cos \phi - \mu_{yy} \sin \theta \sin \phi + \mu_{xz} \cos \theta) \times \sin \theta \sin \phi = 0, \quad (4)$$

где $\mu_{\alpha\beta}$ – элементы матрицы обратного тензора инерции, являющиеся функциями от внутренних координат. Решить связанную систему пяти уравнений (2)–(4) означает найти положения стационарных точек на ПВЭ (углы θ и ϕ) и соответствующую им равновесную геометрию молекулы (как набор трех значений координат q_{ie}). Уравнения (2) являются условиями стационарности эффективного потенциала

$$V_{\text{eff}} = V(q) + \frac{1}{2} (\mu_{xx} J_x^2 + \mu_{yy} J_y^2 + \mu_{zz} J_z^2 + 2\mu_{xz} J_x J_z), \quad (5)$$

где компоненты момента J_α заменены в соответствии с формулами (1), а уравнения (3) и (4) являются условиями стационарности ПВЭ, которая определяется как

$$E_r(\theta, \phi; J_\alpha) = V_{\text{eff}}(q_e(\theta, \phi; J), \theta, \phi; J). \quad (6)$$

Подробности относительно всех этих уравнений даны в [27–29]. Из соображений симметрии почти очевидно, что новые максимумы M' и M'' (рис. 2) возникают в плоскости молекулы, что соответствует значению $\phi = 0$ или π , так что вместо пары уравнений (3) и (4) остается только первое, а сама система (2) и (4), состоящая теперь из четырех связанных уравнений, принимает вид

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{1}{2} J^2 \left(\frac{\partial \mu_{xx}}{\partial q_i} \sin^2 \theta + \frac{\partial \mu_{zz}}{\partial q_i} \cos^2 \theta \pm \frac{\partial \mu_{xz}}{\partial q_i} \sin 2\theta \right) = 0, \quad (7)$$

$$(\mu_{xx} - \mu_{zz}) \sin 2\theta \pm 2\mu_{xz} \cos 2\theta = 0. \quad (8)$$

Конечно, эти уравнения заведомо не содержат в качестве решений точки минимума, расположенные на оси y (обозначены как m на рис. 1 и 2), которые впрочем для нашего анализа интереса не представляют – мы исследуем бифуркацию, обеспечивающую смену устойчивости оси z и появление новых устойчивых осей z' и z'' в плоскости xz (рис. 2). Так как уравнения (7) и (8) параметризованы величиной момента J , искомые решения удобно представить как функции от J . Эффективная численная процедура решения системы (7) и (8) реализована с помощью языка символьных вычислений Maple V. Реалистичный вну-

² Здесь снова легко провести аналогию с одномерной задачей – в слишком маленькой потенциальной яме не могут быть локализованы квантовые состояния.

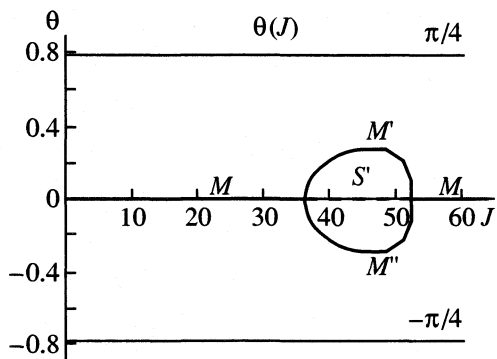


Рис. 3. Зависимость положения стационарных точек ПВЭ от величины момента (см. рис. 1 и 2, а также пояснения в тексте).

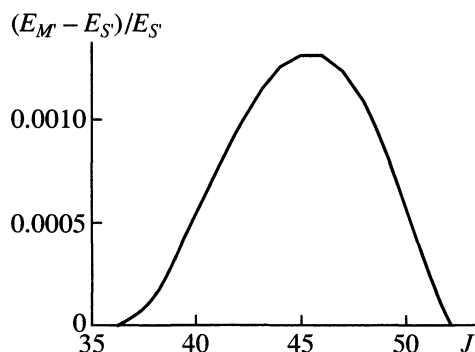


Рис. 4. Зависимость относительной разности энергий в стационарных точках M' и S' от величины момента.

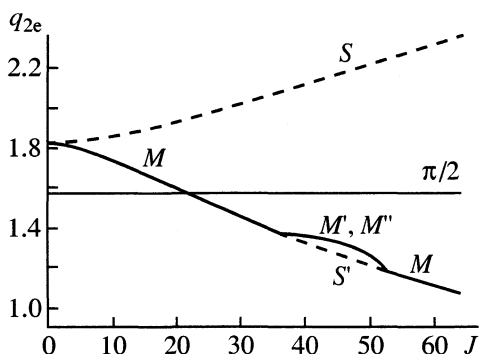


Рис. 5. Зависимости значений деформационного угла от величины момента для различных вращательных состояний (см. также рис. 1 и 2).

тримолекулярный многопараметрический потенциал V взят из [11].

Рис. 3 иллюстрирует уникальную ситуацию во вращательной динамике молекулы воды, выделяющую ее из ряда симметричных трехатомных гидридов. При $J < J_{cr1} = 36.1$ максимум M расположен на оси z , что соответствует $\theta_M = 0$ на рис. 3. При $J = J_{cr1}$ происходит бифуркация: ось z теряет устойчивость и максимум M трансформируется в

седло. Одновременно зарождается пара новых максимумов M' и M'' , которые симметрично удаляются друг от друга по мере роста J (кривые $\theta_{M'}$ и $\theta_{M''}$ на рис. 3). Эта картина не типична, поскольку для большинства трехатомных гидридов после бифуркации наблюдается монотонное увеличение угла $|\theta|$ для новых максимумов.

Для молекулы же воды точки M' и M'' на ПВЭ достигают некоторого максимального удаления друг от друга, после чего начинают снова сближаться: кривые $\theta_{M'}$ и $\theta_{M''}$ на рис. 3, достигши предельного значения, монотонно стремятся к нулю. И, наконец, при значении $J = J_{cr2} = 52.2$ наступает своего рода обратная бифуркация: максимумы M' и M'' достигают оси z , точка M снова становится точкой максимума, и, следовательно, ось z становится устойчивой. При $J > J_{cr2}$ ПВЭ снова приобретает качественный вид, изображенный на рис. 1. Малая разность (порядка 0.1%) между значениями энергии в точке M' (или M'') и в точке S' свидетельствует о малости фазового объема областей ПВЭ, содержащих точки M' и M'' (см. рис. 4).

Подчеркнем еще раз, что картина вращательной динамики, представленная на рис. 3 и 4, присуща только молекуле воды. Подкрепленная высокоточными вариационными расчетами [10, 11, 19], она исчерпывающим образом объясняет отсутствие кластеров во вращательных спектрах молекулы воды, столь характерных для других трехатомных гидридов. Для полноты картины на рис. 5 приведена зависимость равновесного значения деформационного угла q_{2e} от величины момента J . Сплошная линия, отвечающая осям с максимальной энергией вращения, качественно совпадает с кривой, приведенной в [6].

Заключительные замечания

Следует отметить, что впервые попытка объяснить отсутствие четырехкратных кластеров во вращательных спектрах молекулы воды возможным наличием второй бифуркации при $J > 50$ была сделана в [5, 6] и, что эти работы (в особенности это касается [5]) до сих пор остаются одними из самых плодотворных в области колебательно-вращательной динамики трехатомных гидридов при высоком уровне вращательного возбуждения. Многие аспекты этой проблемы изложены в [5, 6] впервые и на высоком уровне. К сожалению, обсуждение второй бифуркации во вращательной динамике молекулы воды несомненно выпадает из этой общей картины. Во-первых, оно чрезвычайно кратко, совершенно несоизмеримо обнаруженному явлению. Достаточно сказать, что в аннотациях к обеим работам вторая бифуркация даже не упомянута, хотя чрезвычайно трудно переоценить это уникальное явление, принципиально выделяющее молекулу воды из

ряда аналогичных ей. Там же, где в текстах работ [5, 6] говорится об отсутствии кластеров в спектре молекулы воды, изложение часто непоследовательно и противоречиво. Так например, в [5] разность между энергиями состояний M' и S' (в наших обозначениях) называется барьером, причем этот барьер исчезает при $J > 60$. В [6] та же разность определяется как глубина долины и исчезает уже при $J = 52$, хотя в обеих работах анализируются одни и те же линейризованные уравнения движения и используется один и тот же потенциал. Статья [5] является по сути дела пионерской, однако термин "вторая бифуркация" (или родственный ему) не употребляется вообще. Возможно по этим причинам вторая бифуркация, в отличие от первой, не была воспринята в теоретической спектроскопии как феномен, не вызывающий сомнений, ее существование оставалось на уровне гипотезы. Видимо этим объясняется обсуждение возможности существования четырехкратных кластеров в спектре воды в [7] и проведение вариационных расчетов с целью их отыскания в [19].

В нашей работе обе бифуркации обнаруживаются равноправным образом при решении базовых уравнений метода (рис. 3 дает прекрасную иллюстрацию этого равноправия). Поэтому возникновение второй (обратной) бифуркации имеет ту же степень достоверности, что и возникновение первой. Тщательный поиск аналогичного явления среди других трехатомных гидридов дает отрицательный результат (по крайней мере для тех значений момента J , при которых молекула еще не распадается под действием центробежных сил). Действительно, молекула воды является уникальным объектом, принципиально выделяющимся из всего ряда симметричных трехатомных гидридов.

Трудно переоценить значение выявленного феномена. Теоретически предсказанные и экспериментально подтвержденные в последнее время качественные изменения во вращательной динамике самых разных молекул показали, насколько сложной может быть картина молекулярного вращения. Обратная бифуркация, о которой рассказано в нашей работе, придает новые черты этой картине. Уместно задаться вопросом: если в ряду трехатомных гидридов существует молекула с такими уникальными особенностями, то вероятно похожее явление может быть обнаружено и в других рядах однотипных по структуре молекул. В любом случае поиск в этом направлении даст нам более глубокое понимание молекулярной динамики и структуры соответствующих квантовых спектров.

Возвращаясь к работам [5, 6], отметим, что их авторы объясняют отсутствие четырехкратных кластеров в спектре молекулы воды малой высотой барьера [5], или малой глубиной долины и

близостью друг к другу точек бифуркации [6]. Это полностью согласуется с нашим утверждением о малости фазовых объемов областей M' и M'' , однако, мы рассматриваем не только разность энергий в точках M' и S' , т.е. высоту барьера в терминах [5] (рис. 2), но также и протяженность (размах) новых областей на ПВЭ по вращательным координатам (величина θ_M , рис. 3).

И, наконец, последнее замечание. Поскольку основные уравнения нашего метода (2)–(4) не содержат каких-либо приближений, как это было показано в [27], точность критических значений полного момента, при которых происходят обе бифуркации, определяется только точностью численной процедуры, которая используется при решении уравнений (7) и (8). В этой связи критические значения $J_{cr1} = 36.1$ и $J_{cr2} = 52.2$, полученные в нашей работе, представляются более точными, нежели аналогичные значения из каких-либо других работ, разумеется, если используется один и тот же внутримолекулярный потенциал.

Так, например, первое и второе критические значения, полученные в [6], формально близки к нашим – 35.2 и 52.0 соответственно. Однако в этой работе используется другой внутримолекулярный потенциал, поэтому говорить о согласии результатов можно лишь с достаточной степенью условности. В работе [7] используется тот же потенциал, что и в нашей, и первое критическое значение оказывается равным 34.3 (вторая бифуркация в этой работе не обнаруживается, поскольку все расчеты ведутся до значений момента, не достигающих второго критического). Строго сравнить этот результат с нашим нельзя, поскольку ПВЭ в работе [7] в отличие от нашей работы не носит чисто классический характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жилинский Б.И., Павличенков И.М. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 688.
2. Makarewicz J. // Mol. Phys. 1990. V. 69. P. 903.
3. Петров С.В. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. С. 1107.
4. Petrov S.V. // Spectr. Lett. 1993. V. 26. P. 47.
5. Kozin I.N., Pavlichenkov I.M. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 4105.
6. Козин И.Н., Павличенков И.М. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. С. 1239.
7. Makarewicz J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 469–479.
8. Harter W.G., Patterson C.W. // Ibid. 1984. V. 80. P. 4241.
9. Петров С.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 587.
10. Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 133. P. 438.
11. Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7651.

12. *Kozin I.N., Belov S.P., Polyansky O.L., Tretyakov M.Yu.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 152. P. 13.
13. *Kozin I.N., Klee S., Jensen P. et al.* // *Ibid.* 1993. V. 158. P. 409.
14. *Kozin I.N., Jensen P., Polanz O. et al.* // *Ibid.* 1996. V. 180. P. 402.
15. *Jensen P., Kozin I.N.* // *Ibid.* 1993. V. 160. P. 39.
16. *Kozin I.N., Jensen P.* // *Ibid.* 1993. V. 161. P. 186.
17. *Kozin I.N., Jensen P.* // *Ibid.* 1994. V. 163. P. 483.
18. *Jensen P., Li Yan, Hirsch G. et al.* // *Chem. Phys.* 1995. V. 190. P. 179.
19. *Sarkar P., Poulin N., Carrington T.Jr.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 10269.
20. *Sadovskii D.A., Zhilinskii B.I., Champion J.P., Pierre G.* // *Ibid.* 1990. V. 92. P. 1523.
21. *Zhilinskii B.I.* // *Spectrochim. Acta. A.* 1996. V. 52. P. 881.
22. *Augustin S.D., Miller W.H.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 3155.
23. *Petrov S.V., Katsov K.M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 246. P. 649.
24. *Жилинский Б.И., Петров С.В.* // *Оптика и спектроскопия.* 1996. Т. 81. С. 737.
25. *Жилинский Б.И., Петров С.В.* // *Там же.* 1998. Т. 85. С. 392.
26. *Zhilinskii B.I., Kozin I., Petrov S.* // *Spectrochim. Acta. A.* 1999. V. 55. P. 1471.
27. *Петров С.В., Пыщев А.П.* // *Журн. физ. химии.* В печати.
28. *Петров С.В., Локистанов С.Е.* // *Оптика и спектроскопия.* 1999. Т. 87. С. 292–296.
29. *Petrov S.V., Lokshtanov S.E.* // *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S317.

**МЕТОД КАЛИБРОВАННОЙ СРЕДЫ
ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА
КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2002 г. К. В. Шайтан, С. С. Сарайкин

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

Поступила в редакцию 10.10.2001 г.

Установлена принципиальная возможность использования столкновительного термостата (виртуальной среды) при молекулярно-динамических расчетах для калибровки реальных жидких сред и вычисления коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ. Определены параметры термостата, отвечающие водной и углеводородной средам. Показано, что коэффициенты диффузии различных веществ, рассчитанные из автокорреляционной функции скорости центра масс молекул, помещенных в калиброванную по одному из веществ среду при заданной температуре, хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Информация о значениях коэффициентов диффузии конкретных веществ в различных средах часто необходима при решении многих физико-химических задач. К сожалению, имеющиеся справочные издания не содержат полных сведений о диффузионных параметрах. Методы молекулярной динамики в принципе позволяют рассчитать процесс диффузии в модельных жидких средах с достаточно правдоподобными потенциалами. Детальное моделирование этого процесса достаточно трудоемко, и результат не всегда хорошо совпадает с экспериментом вследствие ограниченности знаний о межатомных потенциалах. В данной работе предлагается совершенно иной подход к вычислению коэффициентов диффузии в реальных средах, использующий свойства столкновительного термостата. Реальная жидкость заменяется виртуальной средой, взаимодействующей с атомами диффундирующей молекулы по законам столкновений упругих шаров. При этом параметры взаимодействия молекула – среда унифицированы, а вся специфика системы содержится в параметрах виртуальной среды: массе молекул растворителя и частоте их столкновений с атомами диффундирующей частицы.

Калибровка виртуальной среды состоит в определении указанных параметров из сравнений результатов расчетов с измеренным значением коэффициента диффузии для одного из веществ в определенном растворителе при заданной температуре и давлении. Оказалось, что те же параметры виртуальной среды можно использовать для вычисления коэффициентов диффузии других веществ в том же растворителе при данных условиях. В излагаемом варианте естественным ограничением является одинаковая доступность атомов

диффундирующей молекулы к столкновениям, т.е. относительно небольшой размер диффундирующих частиц. Некоторая примитивность данного подхода оправдывается практически мгновенным получением хороших численных результатов по диффузии для самых разных молекулярных систем.

Обсуждаемая проблема тесно связана с поддержанием постоянства термодинамических параметров при расчете траектории. Имеются различные подходы, например, использование знакопеременного трения (термостат Берендсена) [1, 2], включение в расчет большого числа молекул реального растворителя и использование виртуальной столкновительной среды [3, 4]. Учет большого числа молекул реального растворителя даже при использовании периодических граничных условий требует очень больших затрат вычислительных ресурсов. Термостат Берендсена дает на длинных траекториях эффект неравномерного перераспределения энергии с внутренних степеней свободы на поступательное и вращательное движение молекулы как целого [3, 4]. В последнее время достаточно популярными стали подход, связанный с неявным учетом влияния молекул среды на динамику изучаемой системы, и использование метода столкновительной динамики (СД) путем введения виртуальной среды [5–8].

В методе СД поддержание постоянной температуры осуществляется за счет столкновений атомов изучаемой молекулы с частицами виртуальной среды. При этом в уравнения движения, описывающие динамику молекулы, вводится дополнительный член, учитывающий случайные столкновения атомов в моменты времени t_k с этими частицами [9]. Динамикой частиц виртуальной

среды в явном виде не интересуются. В случайные моменты времени t_k вследствие столкновений происходят скачки скоростей атомов. Новые скорости вычисляются как результат центрального столкновения упругих шаров – атомов системы с виртуальными частицами, имеющими массу m_0 и скорость v_0 . Скорости v_0 распределены по Максвеллу:

$$f_M(v_0) = (m_0/2\pi k_B T_0)^{3/2} \exp(-m_0 v_0^2/2k_B T_0). \quad (1)$$

В промежутке между последовательными столкновениями, молекулярная система движется в соответствии с уравнениями классической механики. В методе СД моменты времени t_k , в которые происходит скачок скорости (далее – моменты столкновений), суть случайные величины, образующие пуассоновский поток событий. Столкновения с каждым атомом молекулы происходят независимо. Иными словами, вероятность того, что на интервале времени $[0, t]$ произойдет ровно n столкновений с заданным атомом молекулы определяется формулой

$$g_n(t) = \frac{1}{n!} (\lambda t)^n e^{-\lambda t}. \quad (2)$$

Интервалы времени между последовательными столкновениями $\Delta t_k = t_{k+1} - t_k$ распределены по закону

$$g_0(\Delta t) = e^{-\lambda \Delta t}. \quad (3)$$

Величина λ имеет смысл среднего числа столкновений одного атома с виртуальными частицами в единицу времени (частота столкновений), соответственно величина $\tau_c = 1/\lambda$ – средний интервал времени между столкновениями.

Поведение траекторий, моделируемое методом СД, в фазовом пространстве системы следующее. В течение случайного промежутка времени Δt_k система движется по траектории в соответствии с динамическими уравнениями по поверхности постоянной полной энергии и полного импульса P_k . Затем система мгновенно перепрыгивает на другую поверхность P_{k+1} и т.д., причем скачок происходит только в импульсной части фазового пространства. Координаты и, следовательно, потенциальная энергия остаются во время скачка неизменными.

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ В СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ

Ниже мы рассматриваем молекулу как совокупность N атомов, взаимодействующих в соответствии с заданным потенциалом U . Будем для простоты выкладок предполагать, что атомы молекулы имеют одинаковую массу m . В численной реализации метода СД изменения скоростей атомов молекулы (при смещении на шаг по времени

Δt) находятся в два этапа. Во-первых, вычисляются скорости v_i ($i = 1, \dots, N$) в момент времени $t + \Delta t$, которые получаются в результате интегрирования уравнений движения

$$m dv_i/dt = -\partial U/\partial r_i. \quad (4)$$

Далее найденные скорости v'_i изменяются в соответствии с вероятностной схемой столкновений с частицами виртуальной среды.

В соответствии с (2), вероятность того, что s -й атом за промежуток времени Δt испытает ровно m столкновений определяется формулой:

$$g_s^m(\Delta t) = \frac{(\lambda \Delta t)^m}{m!} e^{-\lambda \Delta t}. \quad (5)$$

Согласно законам сохранения импульса и энергии, скорость s -го атома после столкновения определяется формулой:

$$v_s(t + \Delta t) = (1 - \alpha) v'_s(t + \Delta t) + \alpha v_0, \quad (6)$$

где v'_s – скорость s -го атома до столкновения, v_s – после столкновения, v_0 – случайные величины, распределенные в соответствии с (1);

$$\alpha = 2m_0/(m + m_0), \quad (7)$$

m_0 – масса атомов столкновительного термостата.

Проводя итерации, получим для скорости частицы S после k столкновений формулу:

$$v_s^{(k)}(t + \Delta t) = (1 - \alpha)^k v_s(t) + \alpha \sum_{i=1}^k (1 - \alpha)^{k-i} v_{0,s}^{(i)}, \quad (8)$$

где $v_{0,s}^{(i)}$ – скорость виртуального атома в i -м столкновении с s -м атомом. В общем случае для математического ожидания скорости s -го атома на шаге интегрирования Δt с учетом результата столкновений получим

$$v_s(t + \Delta t) = \sum_{k=0}^{\infty} v_s^{(k)}(t + \Delta t) g_k(\Delta t) \quad (9)$$

или

$$v_s(t + \Delta t) = e^{-\alpha \lambda \Delta t} \{ v'_s(t + \Delta t) \} + \alpha \sum_{k=1}^{\infty} g_k(\Delta t) \sum_{i=1}^k (1 - \alpha)^{k-i} v_{0,s}^{(i)}. \quad (10)$$

Далее будем следить за изменением во времени скорости центра масс молекулы:

$$u = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N v_s. \quad (11)$$

Отметим, что скорость центра масс молекулы в соответствии с уравнениями движения (4) не ме-

няется. Поэтому скорость \mathbf{u} меняется во времени лишь в результате столкновений с виртуальными атомами среды. Изменение \mathbf{u} на одном шаге интегрирования Δt можно найти, используя соотношение (10):

$$\mathbf{u}(t + \Delta t) = \mathbf{u}(t)e^{-\alpha\lambda\Delta t} + \alpha \sum_{k=1}^{\infty} g_k(\Delta t) \sum_p^k (1 - \alpha)^{k-p} \mathbf{u}_0^p, \quad (12)$$

где

$$\mathbf{u}_0^p = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \mathbf{v}_{0,s}^{(p)}. \quad (13)$$

В соответствии с (1), \mathbf{u}_0^p – независимые гауссовы случайные величины с моментами

$$\langle \mathbf{u}_0^p \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{u}_0^p, \mathbf{u}_0^i \rangle = \frac{3k_B T}{m_0 N} \delta_{pi}. \quad (14)$$

В (12) учтено, что уравнение (4) не меняет скорости центра масс, и, следовательно, выполняется следующее соотношение:

$$\frac{1}{N} \sum_s \mathbf{v}'_s(t + \Delta t) = \mathbf{u}(t). \quad (15)$$

Коэффициент поступательной диффузии молекулы выражается через автокорреляционную функцию скорости центра масс молекулы [9, 10]:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{u}(t) \mathbf{u}(0) \rangle dt. \quad (16)$$

Отметим, что использование вместо (16) формулы для зависимости от времени среднего квадратичного смещения для определения коэффициента диффузии дает существенно худшие результаты в реальных численных экспериментах. Это обусловлено значительно более медленной релаксацией распределения в пространстве координат по сравнению с релаксацией в пространстве импульсов.

Принимая во внимание соотношение $\langle \mathbf{u}(t) \mathbf{u}_0^p \rangle = 0$, из (12) находим автокорреляционную функцию скорости центра масс. С учетом произвольности интервала Δt и однородности времени получаем

$$\langle \mathbf{u}(t) \mathbf{u}(0) \rangle = \langle u^2(0) \rangle e^{-\alpha\lambda t}, \quad (17)$$

и, следовательно, коэффициент поступательной диффузии молекулы имеет вид

$$D = \langle u^2(0) \rangle / 3\alpha\lambda = k_B T / \lambda M \alpha, \quad (18)$$

где M – масса диффундирующей молекулы.

Сравнение (18) с известным соотношением Эйнштейна между коэффициентами трения и

диффузии показывает, что в столкновительном термостате коэффициент трения является динамическим инвариантом и при заданной температуре равен удвоенному произведению суммы приведенных масс атомов молекулы на эффективную частоту столкновений. Такая оценка в качестве первого приближения годится и для молекул, составленных из атомов с различной массой. Данное приближение справедливо в случае разных масс атомов, если скорости атомов в молекуле не коррелируют друг с другом ($\langle \mathbf{v}'_s(t) \mathbf{v}'_k(t) \rangle = 0$ при $s \neq k$), а также, если атомы соединены абсолютно жесткими связями. Вычислительный алгоритм свободен от этих приближений. Простота формулы (18) кажущаяся, так как все эффекты взаимодействия растворителя с молекулой учтены в параметре частоты столкновений. Однако соотношение (18) приводит к выводу о возможности использования параметров m_0 и λ для калибровки виртуальных столкновительных сред таким образом, чтобы результаты вычислений были сопоставимы со значениями коэффициентов диффузии и вязкости в реальных средах. Как ни удивительно, но этот прием оказывается вполне работоспособным в конкретных случаях.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В КАЛИБРОВАННОЙ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

Свойства столкновительного термостата определяются двумя параметрами: массой атомов виртуальной среды m_0 и средней частотой столкновений виртуальных частиц с атомами молекулы λ . Особый интерес представляют значения параметров, при которых свойства виртуальной среды приближаются к свойствам жидких сред, в частности, воды. Центр масс молекулы при проводимых расчетах не фиксируется и под действием столкновений с частицами термостата молекула осуществляет броуновское движение с коэффициентом диффузии D (16). Усреднение при этом производится по всей молекулярно-динамической траектории. Вычисленный таким способом коэффициент диффузии характеризует также вязкость среды в соответствии с известной формулой Стокса–Эйнштейна.

Определение параметров m_0 и λ , при которых термостат будет удовлетворительно передавать свойства вязкости растворителя (воды) при стандартных значениях температуры и давления проводилось для молекул бензола, тетрафенилметана и воды в столкновительном термостате на временах ~ 5000 пс с шагом интегрирования 0.0001 пс. Коэффициенты поступательной диффузии вычислялись по формуле (16) и сравнивались с экспериментально измеренными значениями [11–14]. Па-

Коэффициенты диффузии (D , Å²/пс) бензола (Б) и тетрафенилметана (ТФМ) в столкновительном термостате при различных температурах и частотах соударения с частицами термостата

λ , пс ⁻¹	Б	ТФМ	Б	ТФМ
	300 К		600 К	
10	0.2753	0.0662	0.5505	0.1320
30	0.0918	0.0221	0.1833	0.0441
50	0.0548	0.0131	0.1101	0.0263
70	0.0393	0.0093	0.0785	0.0190
90	0.0306	0.0074	0.0612	0.0148

параметр m_0 в данной серии вычислительных экспериментов был фиксированным и равным 18 а.е.м., что соответствует молекулярной массе воды. Частота соударений с атомами частиц виртуальной среды λ варьировалась в диапазоне 5–100 соударений на атом в пикосекунду (пс⁻¹). На рис. 1 представлены рассчитанные графики зависимости $D = f(\lambda)$, которые в точности соответствуют теоретически ожидаемой зависимости (18):

$$D \sim T/\lambda. \quad (19)$$

Сравнение полученных данных с экспериментальными значениями коэффициента диффузии, например, бензола [11–14] показывает, что вязкость виртуальной среды при $T = 300$ К отвечает водному окружению при значениях $\lambda \approx 50$ –60 пс⁻¹. Виртуальную среду, соответствующую вязкости реальной среды при заданной температуре, частоте столкновений и массе частиц, мы называем ниже калиброванной виртуальной средой.

Результаты вычисления коэффициентов диффузии бензола и тетрафенилметана в столкновительном термостате

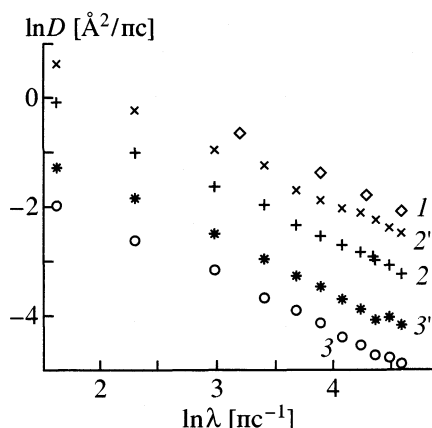


Рис. 1. Зависимости коэффициентов диффузии воды (1), бензола (2, 2') и тетрафенилметана (3, 3') в столкновительном термостате от частоты соударений λ с атомами термостата при различных температурах: 1–3 – 300, 2', 3' – 600 К.

тельном термостате приведены в таблице. Точность формулы (18) при изменении температуры составляет не менее 10%. Расчетное отношение коэффициентов диффузии бензола и тетрафенилметана согласно (18) должно составлять 4.13. Данные таблицы демонстрируют отклонение этой величины от расчетных значений на 2–3%, что обусловлено частичной корреляцией скоростей атомов в молекуле. Эффект увеличения молекулярной массы виден также на рис. 1.

Форма молекулы и ее подвижность в виртуальной среде не связаны между собой. Например, подвижность тетрафенилметана и равного по массе линейного полиена (“жесткого стержня”) одинаковы, что естественно, так как у виртуальной среды внутренняя структура отсутствует. Важным практическим выводом является то, что экспериментально наблюдаемые коэффициенты диффузии различных молекул в данной среде и при данных температуре и давлении оказываются в хорошем согласии с вычисленными значениями D в виртуальной среде, калиброванной по одному из веществ. Например, определив параметры λ и m_0 , которые дают при $T = 300$ К правильное значение коэффициента диффузии бензола в воде, можно рассчитать при тех же значениях параметров среды коэффициенты диффузии тетрафенилметана или самодиффузии воды, которые оказываются в хорошем согласии с экспериментом (рис. 2). Отметим, что калибровку виртуальной среды для данного растворителя необходимо проводить для каждого набора внешних параметров (например, T и ρ).

Метод применялся также к расчету коэффициентов диффузии в жидких углеводородах. Проводилась калибровка виртуальной среды по жидкому n -гептану ($m_0 = 100$ а.е.м.) и циклогексану ($m_0 = 84$ а.е.м.). Параметр λ калибровался по коэффициентам диффузии бензола и бромбензола соответственно. Экспериментальные значения равны соответственно $\lambda = 5$ –7 и $\lambda = 5$ –6 пс⁻¹ для n -гептана и циклогексана при 300 К и атмосферном давлении [11–14] (рис. 2б).

Калибровка виртуальной среды при различных температурах представляет самостоятельный интерес, так как позволяет оценить зависимость $D = f(T)$ и прогнозировать достаточно широкий круг явлений, связанных с флуктуациями среды. К сожалению, имеющийся и доступный экспериментальный материал, например, для воды, не позволяет сделать достаточно широких обобщений. Калибровка виртуальной среды по жидкой воде с использованием коэффициентов самодиффузии воды в достаточно узком интервале температур (от 278 до 343 К) показала, что в этом интервале хорошо выполняется соотношение

$$T_1/T_2 = \lambda_2/\lambda_1. \quad (20)$$

Следует отметить, что соотношение (20) верно, по-видимому, в узком диапазоне температур. Согласно кинетической теории жидкостей [15], в более широком диапазоне следует ожидать зависимость типа

$$D = D_0 e^{-\epsilon/T}. \quad (21)$$

В литературе отсутствуют подробные экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии воды [11–14], однако, много данных по вязкости воды [11]. Вязкость и коэффициент самодиффузии связаны известной формулой Стокса–Эйнштейна:

$$D = -k_B T / 6\pi\eta r, \quad (22)$$

где D – коэффициент диффузии, η – вязкость, k_B – константа Больцмана, T – температура, r – диффузионный радиус. Для воды выбиралась величина $r = 1 \text{ \AA}$, при которой рассчитанные из вязкости и экспериментально измеренные коэффициенты самодиффузии воды совпадают. На рис. 2 представлены коэффициенты самодиффузии воды. Хорошее совпадение с экспериментом при $T = 300 \text{ К}$ достигается при $\lambda = 55 \text{ пс}^{-1}$.

Результаты расчета, проведенного при четырех других температурах с учетом формулы (22), хорошо совпадают с экспериментально измеренными значениями с точностью до третьего знака после запятой.

Аналогичные расчеты были проведены для коэффициентов самодиффузии циклогексана (рис. 3). Для циклогексана при использовании формулы (22) выбиралась величина $r = 1.168 \text{ \AA}$, при которой рассчитанные по вязкости и экспериментально измеренные коэффициенты самодиффузии совпадают. Во всех случаях наблюдалось очень хорошее совпадение расчетных коэффициентов с экспериментально измеренными.

Следует обратить внимание на то, что в логарифмических координатах зависимость $D = f(\lambda)$ практически линейна, и для ее построения достаточно двух точек, т.е. двух молекулярно-динамических траекторий. Кроме того, все полученные нами зависимости $D = f(\lambda)$ в логарифмических координатах имеют одинаковый угол наклона, что обусловлено одинаковым поведением виртуальной среды по отношению к различным молекулам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод калибровки виртуальных сред для вычисления коэффициентов диффузии молекул в растворителях. Моделирование броуновского движения молекулы в такой среде может быть использовано для расчета коэффициентов диффузии и вязкости. Имея одно экспериментально измеренное значение коэффициента диффузии какой-либо молекулы в данном растворителе при

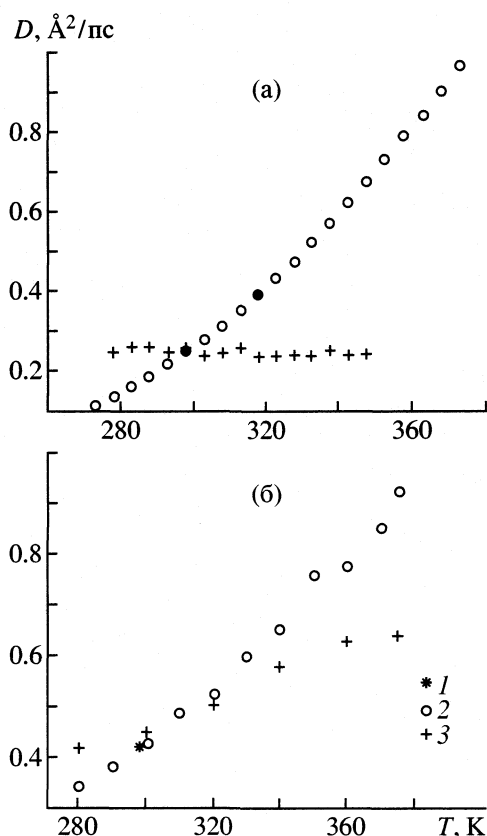


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды (а) и циклогексана (б): 1 – экспериментально измеренные, 2 – рассчитанные из экспериментально измеренной вязкости, 3 – рассчитанные методом молекулярной динамики в столкновительном термостате при $\lambda = 55$ (а) и 5 пс^{-1} (б); пояснения см. в тексте.

определенных температуре и давлении, можно провести калибровку виртуальной среды по этому растворителю при тех же условиях. Это позволяет с хорошей точностью вычислять коэффициенты диффузии других (во всяком случае, не слишком сложных) молекул в том же растворителе при данных значениях температуры и давления. Возможное ограничение для сложных молекул состоит в том, что не все их атомы могут оказаться одинаково доступны для столкновений с реальным растворителем. Прогноз эффектов температуры и давления для простой диффузии различных молекул в данном растворителе возможен путем определения соотношений между параметром термостата λ и температурой T (или давлением p).

Во избежание недоразумений подчеркнем еще раз, что изложенный в работе метод кардинально отличается от обычных методов молекулярной динамики жидкости для вычисления коэффициентов диффузии (см., например, [16]). Приведенные выше результаты фактически демонстрируют незначительное влияние особенностей взаи-

модействия растворенной молекулы и молекул среды на величину коэффициента диффузии. Достаточными во многих случаях оказываются эффекты взаимодействия абсолютно упругих шаров. По-видимому, это верно только при не очень сильных взаимодействиях, не приводящих к образованию прочных и массивных комплексов.

Авторы признательны Н.К. Балабаеву и А.С. Лемаку за обсуждение проблем столкновительного термостата.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-04-49302), Министерства промышленности, науки и технологии Правительства Москвы (гранты Москвы 2001 г. №№ 1.1.144 и 1.2.45).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. *et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
2. Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2384.
3. Lemak A.S., Balabaev N.K. // Molecular Simulation. 1994. V. 13. P. 177.
4. Шайтан К.В., Балабаев Н.К. Лемак А.С. и др. // Биофизика. 1997. Т. 42. С. 47.
5. Nose S. // Mol. Phys. 1984. V. 52. P. 255.
6. Bercowitz M., McCammon J.A. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 90. P. 215.
7. Brooks III C.L., Brunger A., Karplus M. // Biopolymers. 1985. V. 24. P. 843.
8. Lemak A.S. Collisional dynamics for molecules with constraints. Preprint. Pushchino Scientific Centre, 1992.
9. Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1338.
10. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. // Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987. 384 с.
11. Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлиховой. М.: Энергоатомиздат, 1991.
12. Hardly R.C., Cottington R.L. // J. Res. NBS. 1949. V. 42. P. 573.
13. Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 373–374, 685–692.
14. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1972.
15. Френкель Я.И. // Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.
16. Rodger P.M., Sceats M.G., Gilbert R.G. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 6448.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОБОБЩЕННЫЙ ЗАРЯД В ОПИСАНИИ АДСОРБЦИИ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ

© 2002 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
Поступила в редакцию 02.04.2001 г.

Из теории многокомпонентного электронного газа выведено понятие обобщенного заряда атома, молекулы или ее жесткого фрагмента, которое служит эффективной характеристикой межатомных взаимодействий. Отмечено, что закон сложения обобщенных зарядов элементов жесткой молекулярной структуры имеет степенной характер. При описании адсорбции обобщенный заряд участвует не только в выражении для потенциальной энергии, но также и в выражениях для ван-дер-ваальсовых размеров молекулы, и для теплоемкости. Дан вывод этих выражений. Выведены соотношения для ван-дер-ваальсового взаимодействия между однородной поверхностью и молекулой. Рассчитаны важнейшие параметры адсорбции молекул на графите.

В настоящее время для полуэмпирических расчетов характеристик адсорбции и хроматографии широко применяются подходы молекулярно-статистической теории и связанные с ними методы инкрементов, использующие приближение аддитивных атом-атомных потенциалов, [1–3]. Принцип аддитивности атом-атомных потенциалов подразумевает пренебрежение величиной энергии, обеспечивающей жесткость связи между атомами молекулы. Отбрасываемые величины имеют тот же порядок, что и определяемые в результате расчета энергии адсорбции, поэтому возможности методов, основанных на предположении об аддитивности атом-атомных потенциалов при описании физической адсорбции, сильно ограничены. Например, такие методы не позволяют проводить априорные расчеты, основанные только на данных о свойствах молекул, полученных независимыми методами. Многочисленные параметры, закладываемые в расчеты, имеют характер подгоночных коэффициентов, не имеющих строгого физического смысла.

Ввиду большой потребности, существующей в хроматографии и в химии в целом, в применении теоретических знаний по адсорбции для исследования и идентификации сложных или похожих друг на друга веществ на первый план выходят более строгие подходы, позволяющие осуществлять точные расчеты ван-дер-ваальсовых характеристик *ab initio* [4]. В [5–11] развит полуэмпирический метод расчета константы Генри, использующий связи между структурными характеристиками молекул и их геометрическими и энергетическими свойствами, проявляющимися в адсорбции. Основная идея этого подхода заключается в отказе от принципа аддитивности атом-атомных потенциалов, взамен которого введено понятие

обобщенного заряда молекулы. На базе теории неоднородного электронного газа, метода Томаса–Ферми [12, 13], нами сделаны попытки обосновать применение понятия обобщенного заряда и метода расчета в целом [14–16]. Логическим продолжением этого направления является настоящая работа.

Выведенное в [16] понятие обобщенного заряда атома, молекулы или ее жесткого фрагмента служит эффективной характеристикой межатомных взаимодействий. Однако при описании адсорбции, ее важнейшей характеристики – константы Генри, эта величина участвует не только в выражении для потенциальной энергии, но также и в выражениях для ван-дер-ваальсовых размеров молекулы, и для теплоемкости [5–7, 10]. Прежде, чем перейти к выводу этих соотношений, рассмотрим определение и основные свойства обобщенных зарядов, вытекающие из теории многокомпонентного электронного газа [14–16].

СВОЙСТВА ГАЗА АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ВДАЛИ ОТ ЯДРА

Согласно модели, описанной в [14, 15], электронный газ в основном состоянии состоит из четырех компонент: конденсата-желе, флюида-желе, свободного конденсата и свободного флюида (каждой из которых в порядке перечисления соответствует индекс $i = 0, 1, 2, 3$). Эти компоненты участвуют в реакциях взаимного обмена электронами и их плотности связаны между собой мультипликативными соотношениями типа закона действующих масс. Принимая во внимание вытекающие из теории Томаса–Ферми и из описания классической плазмы низкой плотности связи электрического потенциала (u) и электронной

плотности (n), получаем общее выражение для произвольной компоненты нейтральной системы:

$$n_q = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 R_B^{3-b}} \left(\frac{u}{q}\right)^b, \quad (1)$$

где $b = b_i = (9 - i)/6$, R_B – радиус Бора, $q = e$ – элементарный заряд. Подставив (1) в уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 u = 4\pi\alpha_0 q n_q, \quad \alpha_0 = \text{const}, \quad (2)$$

получим общее уравнение поля электронного газа.

Поле электронного газа в атоме, вблизи ядра, имеет кулоновскую асимптотику. Однако оно довольно эффективно экранируется электронами нейтрального атома, и поэтому вдали от ядра это граничное условие не чувствуется. В отсутствие граничного условия в начале координат точное решение уравнения Пуассона, записанного для самосогласованного поля нейтрального атома, для $i \neq 3$ имеет вид [16]:

$$u(r) = q\zeta(B_q r)/r = A_q q/r^{2c}, \quad (3)$$

где q – обобщенный заряд – заряд межатомного поля (который в частном случае может совпадать с зарядом электрона), $c = c_i = 6/(3 - i)$,

$$B_q R_B = \left(\frac{8\alpha_0 \sqrt{2} 3 - b}{3\pi} \frac{1}{1+b}\right)^{\frac{1}{3-b}}, \quad (4)$$

$$A_q = R_B^{2c-1} \left[\frac{3\pi}{4\alpha_0 \sqrt{2}} c(2c+1) \right]^c. \quad (5)$$

Отдельно выпишем потенциал межатомного поля, создаваемого свободным флюидом:

$$u_3(r) = q \exp(-B_{q3} r)/r, \quad B_{q3} \equiv B_q (b = 1) \quad (6)$$

Согласно [16], константа $\alpha_0 = 15\pi\sqrt{2}/4 = 16.661$.

Рассмотрим граничное условие, уравнивающее воздействие атомных электронов и межатомного поля на отдаленный объект: поле электронного газа u_e с плотностью n_e совпадает вдали от ядра атома с полем обобщенных зарядов u_q , концентрация которых n_q . Это условие в сочетании с (1) приводит к связи между зарядами:

$$q = e(n_e/n_q)^{1/b}. \quad (7)$$

Граничное условие применимо к интегралу уравнения (2) по пространству:

$$4\pi\alpha_0 \sum q = \int \nabla^2 u_q d\Omega = \oint (\nabla u_q \mathbf{n}) dS \xrightarrow{r \gg 1/B_q} \oint (\nabla u_e \mathbf{n}) dS = 0$$

(справа стоит интеграл электрического поля по замкнутой поверхности, изолирующей нейтральную систему от других объектов), т.е. алгебраическая сумма обобщенных зарядов нейтральной

изолированной системы равна нулю. Отсюда, в частности, следует, что обобщенный заряд различен для одного и того же атома, участвующего в различных взаимодействиях, а для изолированного атома он равен нулю. Для удобства, символы зарядов будем использовать для обозначения их абсолютных величин: $q \equiv |q|$, а явным образом знак проявится в выражениях для энергии.

В общем случае, в элементарном объеме некоторой области межатомного поля, равном n_q^{-1} , имеется V_j электронов j -го атома, достигающих этой области. Из аддитивности электронной плотности: $n_e = n_q \sum_j V_j = \sum_j e_{ej}$, и из выражения (7) следует закон сложения обобщенных зарядов:

$$q \equiv e \left(\sum_{j=1}^N V_j \right)^{1/b} = \left(\sum_{j=1}^N q_j^b \right)^{1/b}, \quad (8)$$

где q – обобщенный заряд группы из N объектов межатомного поля с обобщенными зарядами q_j . Вывод закона (8) осуществлен при условии, что рассматриваемая область межатомного поля доступна каждому из $\sum_{j=1}^N V_j$ электронов.

Структуру, объединяющую объекты межатомного поля по принципу обобществления электронов, называют жесткой. К таким структурам относятся изолированные атомы, молекулярные образования, которые называют жесткими молекулами или, в общем случае, жесткими фрагментами молекул. Формула (8) выражает обобщенный заряд жесткого фрагмента через обобщенные заряды жестких фрагментов, его составляющих (например, атомов).

Существуют две причины, по которым электрон не попадает в область взаимодействия двух фрагментов. Во-первых, на пути электрона к этой области может быть расположен экран – потенциальный барьер, вероятность прохождения через который низка. Причиной такого барьера может служить отсутствие достаточно сильной ковалентной связи между источником данного электрона и одним из взаимодействующих фрагментов. В этом случае атом (источник электрона) не включается в состав указанного жесткого фрагмента. Во-вторых, участие во взаимодействии фрагментов части электронов может быть запрещено по соображениям симметрии. Так, в случае сферически-симметричных фрагментов на каждый связывающий электрон приходится симметричный ему удаленный от области взаимодействия электрон, т.е. в связях сферически-симметричных фрагментов, участвует не более половины от полного числа электронов каждого из них. Примерами жестких фрагментов могут служить молекулы или их участки, не содержащие нежестких связей, по которым происходит

внутреннее вращение; остов молекулы без делокализованных π-электронов и т.п.

Итак, с учетом значения константы (α_0) и долей компонент, определяемых как

$$\gamma_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3} 2^{(s-i)/2} - \delta_{2i}; \quad \delta_{2i} = \begin{cases} 1, & i = 2, \\ 0, & i \neq 2, \end{cases} \quad (9)$$

выражение для энергии взаимодействия двух обобщенных зарядов, составляющих нейтральную систему, может быть найдено, согласно (3) и (8):

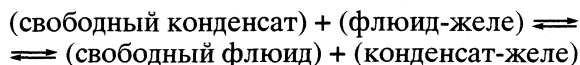
$$U_i(r_{jj'}) = -\gamma_i e^2 R_B^{2c_i-1} \left[\frac{c_i(2c_i+1)}{10r_{jj'}^2} \right]^{c_i} (V_j V_{j'})^{1/b_i}, \quad (10)$$

где $i = 0, 1, 2$; для $i = 3$ имеем:

$$U_3(r_{jj'}) = (1 - \gamma_3) e^2 \frac{V_j V_{j'}}{r_{jj'}} \exp\left(-\frac{2\sqrt{5}r_{jj'}}{R_B}\right) \quad (11)$$

(единица в коэффициенте в правой части введена для учета взаимного отталкивания экранированных ядер).

Ввиду крайне низкой плотности межатомного электронного газа маловероятно сосуществование сразу всех его компонент. Рассмотрение единственно возможного попарного равновесия компонент:



привело к выводу о том, что вне атома электронный газ расслаивается на пары компонент [16]: ближе к атому доминирует пара “конденсат-желе и свободный флюид”, дальше – “флюид-желе и свободный конденсат”. Ковалентная связь относится к случаю смещения равновесия вправо: процесс спаривания валентных электронов при образовании ковалентной связи означает превращение одноэлектронных ячеек флюида-желе и свободного конденсата в двухэлектронные ячейки конденсата-желе и в пустые ячейки свободного флюида. При увеличении расстояния r между атомами равновесие смещается влево. Этому случаю соответствует ван-дер-ваальсовское поле, которое, следовательно, создают компоненты флюида-желе и свободного конденсата.

ОПИСАНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Согласно (10) для энергии поля, создаваемого флюидом-желе и свободным конденсатом, т.е.

для случая ван-дер-ваальсового взаимодействия, имеем:

$$\begin{aligned} E_{vdw} = U_1 + U_2 = &-5.115(V_j V_{j'})^{3/4} e^2 R_B^5 / r_{jj'}^6 + \\ &+ 1.373 \times 10^5 (V_j V_{j'})^{6/7} e^2 R_B^{11} / r_{jj'}^{12}, \end{aligned} \quad (12)$$

где индексы j и j' относятся к паре взаимодействующих жестких фрагментов.

Полученное выражение является потенциалом типа Леннард-Джонса (6, 12). Приравняв к нулю производную энергии по длине связи, найдем зависимости для координаты и энергии потенциальной ямы:

$$\begin{aligned} r_{\min} &= R_S (V_j V_{j'})^{1/56}, \quad R_S = 6.142 R_B, \\ E_{\min} &= -4.765 \times 10^{-5} \frac{e^2}{R_B} \left(\frac{r_{\min}}{R_S} \right)^{36} = \\ &= -4.765 \times 10^{-5} \frac{e^2}{R_B} (V_j V_{j'})^{9/14}. \end{aligned} \quad (13)$$

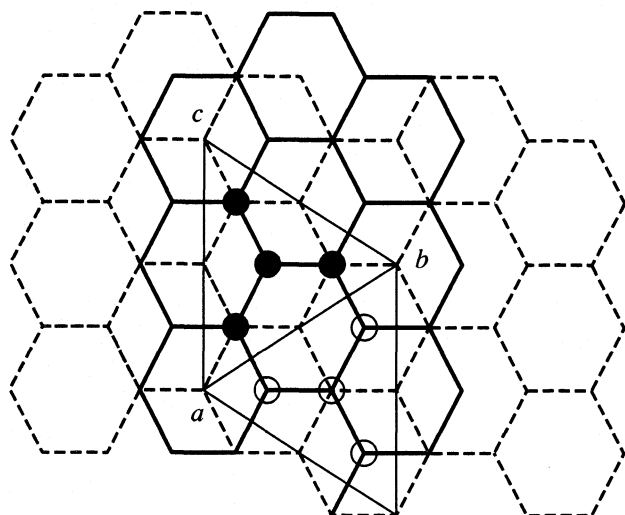
Рассмотрим взаимодействие жесткого фрагмента (атома, молекулы) с однородной плоской поверхностью макроскопического тела, атомы которого, образующие рассматриваемую поверхность, связаны между собой жесткими связями. Благодаря однородности поверхности имеем двумерную центрально-симметричную задачу, описываемую координатой r_i – расстоянием от проекции центра жесткого фрагмента до произвольной точки на плоскости. Атомы тонкого кольца на плоскости объединены в жесткий фрагмент с обобщенным зарядом

$$dQ = \frac{d(V^{1/b})}{dr_i} dr_i. \quad (14)$$

Для числа электронов, участвующих в связях (V) найдем:

$$\begin{aligned} V = \pi r_i^2 2r_a n_e, \quad n_e &= \frac{3kV_a}{4\pi r_a^3}, \quad \rightarrow V = kV_a \frac{3r_i^2}{2r_a^2}, \\ \frac{d(V^{1/b})}{dr_i} &= \frac{2}{b} \left(\frac{3kV_a}{2r_a^2} \right)^{1/b} r_i^{2/b-1}, \end{aligned} \quad (15)$$

где V_a , r_a – “валентность” (т.е. число электронов атома, участвующих в рассматриваемом взаимодействии) и ковалентный радиус атома плоскости, k – доля поверхности, заполненной образующими ее атомами. Таким образом, характеристиками однородной плоской поверхности являются валентность, размеры ее атомов и плотность их укладки, что связано с химической природой поверхности и параметрами кристаллической структуры.



Строение и взаимное расположение смежных ковалентных сеток графита. Кружки одного цвета обозначают атомы одного из жестких элементов верхней сетки. Треугольники – правильные фигуры, описанные вокруг таких элементов, и полностью, без наложений покрывающие плоскость сетки. Пунктиром обозначены связи нижней сетки.

Для i -ой компоненты энергии взаимодействия жесткого фрагмента (x) с плоскостью получим:

$$U_{pi} = -A_{qi} \int Q_x r^{-2c_i} dQ(r) = -A_{qi} \left(\frac{3kV_x V_a}{2r_a^2} \right)^{1/b_i} r_0^{-2c_i + 2/b_i} \int_0^{\infty} (1+x)^{-c_i} dx^{1/b_i}, \quad (16)$$

где r_0 – расстояние от фрагмента до плоскости (не меняется при интегрировании). Полученный интеграл выражается через функции Эйлера:

$$U_{pi} = -\frac{A_{qi} \Gamma(1/b_i) \Gamma(c_i/b_i) \left(\frac{3kV_x V_a}{2r_a^2} \right)^{1/b_i} r_0^{-2c_i + 2/b_i}}{b_i \Gamma(c_i)}. \quad (17)$$

Сложим выражения (17) для флюида-желе и свободного конденсата со своими массами:

$$E_{vdw,p} = \gamma_1 U_{p1} + \gamma_2 U_{p2} = -3.609 \left(\frac{kV_x V_a r_0^2}{r_a^2} \right)^{3/4} \times \left[\frac{e^2 R_B^5}{r_0^6} + 4.577 \times 10^4 \left(\frac{kV_x V_a r_0^2}{r_a^2} \right)^{6/7} \frac{e^2 R_B^{11}}{r_0^{12}} \right]. \quad (18)$$

Для координаты и энергии потенциальной ямы найдем¹:

¹ Несмотря на то, что в выражении для минимума потенциальной энергии число V_x участвует в степени $2/3$, для обычно рассматриваемых в адсорбции температур из-за сильной асимметрии потенциальной функции (18) для вычисления обобщенных зарядов следует использовать показатель $3/4$.

$$r_{\min,p} = R_p \left(\frac{kV_x V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{1/54}, \quad R_p = 5.905 R_B,$$

$$E_{\min,p} = -6.870 \times 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left(\frac{r_{\min,p}}{R_p} \right)^{36} = \quad (19)$$

$$= -6.870 \times 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left(\frac{kV_x V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{2/3}.$$

РАСЧЕТ ВАЖНЕЙШИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ НА ГРАФИТЕ

Применим полученные простые соотношения для описания адсорбции молекул однородными адсорбентами с плоской поверхностью. Типичным представителем таких адсорбентов является графит. Его атомы имеют по шесть электронов ($V_a \leq 6$). Ковалентный радиус определяется из постоянной решетки: $2r_a = l_{CC} = 2.69 R_B$. Гексагональная укладка атомов на плоскости базисной грани графита соответствует величине

$$k = \frac{6\pi r_a^2/3}{6\sqrt{3}r_a^2} = \frac{\pi\sqrt{3}}{9} \approx 0.605.$$

По (19) энергия взаимодействия (E_C) с поверхностью графита атома углерода sp^3 с валентностью 4 равна -7.225 кДж/моль. Эта величина менее чем на 1% отличается от эмпирического значения (U_0), приведенного в [6–10]. Минимальное расстояние от ковалентной сетки графита до наиболее жесткого элемента смежной ковалентной сетки – трехлучевой звезды, образованной четырьмя атомами ($V_x \leq 6 \times 4$), составляет согласно (19) не более 3.356 Å. Сделанная оценка близка к эмпирическому значению расстояния между смежными атомными сетками графита 3.35 Å [1]. Это означает, что сетку, образующую базисную грань графита можно представить как набор указанных выше жестких звезд, правильно уложенных на плоскости предыдущей атомной сетки графита (рисунок). Энергия адсорбции каждой такой фигуры согласно (19) равна 23.16 кДж/моль. Граничные эффекты двукратного учета шести перекрестных связей атомов смежных плоскостей (на нижней плоскости по периметру abc расположены шесть атомов, которые одновременно взаимодействуют с атомами смежных треугольников) согласно (13) составляют 7.509 кДж/моль и их необходимо вычесть. Наконец, при определении удельной энергии односторонней поверхности полученную разность (15.65 кДж/моль) следует поделить пополам (7.825 кДж/моль).

Площадь, занимаемая фигурой на адсорбенте – это площадь равностороннего треугольника abc

со стороны $4r_a\sqrt{3}/37.60R_B^2$. С помощью отношения энергии к площади, найдем удельную энергию адсорбции плотного монослоя адсорбата на базисной грани графита: $\epsilon = 0.7440$ кДж/(моль \AA^2). Используя этот коэффициент, можно найти площадь, занимаемую молекулой на графите, по ее энергии адсорбции и наоборот. Например, можно рассчитать площадь sp^3 -гибридизованного атома углерода $7.225/0.744 = 9.711$ (\AA^2), что находится в полном соответствии с ранее найденной величиной [6,7] и с принятыми данными о ван-дер-ваальсовых размерах атома углерода в алканах [17].

СВЯЗЬ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ РАЗМЕРОВ С ОБОБЩЕННЫМ ЗАРЯДОМ

Энергия адсорбированного монослоя не зависит от сорта взаимно изолированных атомов или молекул, его составляющих. Этот тезис легко доказать из принципа минимальности энергии системы свободных частиц в поле однородного адсорбента. Выражение для энергии монослоя, составленного из частиц типа "А", занимающих долю поверхности x , и из частиц типа "В", представляет собой линейную комбинацию энергий гомогенных монослоев (А и В, соответственно):

$$E = Ax + B(1 - x).$$

Минимальность энергии означает, что малая вариация соотношения компонентов не приводит к ее изменению, т.е.: $\delta E \equiv A\delta x - B\delta x = 0$, откуда получаем $A = B$, что и требовалось доказать.

Из выражения для минимума потенциальной энергии адсорбции на однородном адсорбенте (19) следует, что потенциал адсорбата, равный

$$u_s = -6.870 \times 10^{-4} \frac{e}{R_B} \left(\frac{kV_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{2/3}, \quad (20)$$

не зависит от свойств последнего. Следовательно, энергия адсорбции группы взаимно изолированных молекул пропорциональна с коэффициентом u_s сумме их обобщенных зарядов, т.е.: $A = u_s q_A N_A$, $B = u_s q_B N_B$, где N_A , N_B – числа молекул в соответствующих гомогенных монослоях, а так как $A = B$, то $q_A N_A = q_B N_B$. С другой стороны, $w_A N_A = w_B N_B = S$, где w_A , w_B – площадь, занимаемая одной молекулой типа "А" или типа "В", соответственно, на поверхности адсорбента, S – площадь поверхности адсорбента. Из двух последних соотношений следует:

$$q_A/q_B = w_A/w_B. \quad (21)$$

Итак, природа ван-дер-ваальсовых сил такова, что площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте, пропорциональна ее обобщенному заряду. Связь (21) между энергетическими и

геометрическими свойствами молекулы впервые была использована в [5].

ВЫРАЖЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МОЛЕКУЛЫ ЧЕРЕЗ ОБОБЩЕННЫЙ ЗАРЯД

Закон равномерного распределения формулируется следующим образом [18]: в классическом пределе каждому квадратичному члену в гамильтониане соответствует вклад в энергию, равный $0.5RT$. При закреплении молекулы на поверхности адсорбента ее теплоемкость растет, т.к. поступательные степени свободы ее атомов, нормальные к поверхности, заменяются колебательными. Колебательная степень свободы дает вдвое больший вклад, чем любая другая (поступательная или вращательная), так как к одинаковому для всех вкладу в энергию за счет квадратичного по импульсу члена в гамильтониане добавляется член квадратичный по координате. Последний является частью потенциальной энергии, и в случае нарушения аддитивности энергии по атомным потенциалам число квадратичных по координате членов в гамильтониане также не аддитивно.

С другой стороны, как было показано выше, потенциальная энергия адсорбции пропорциональна обобщенному заряду молекулы и зависит от характеристик молекулы (в том числе, и от числа степеней свободы ее атомов) только через ее обобщенный заряд. Следовательно, изменение теплоемкости молекулы при адсорбции, происходящее согласно закону равномерного распределения из-за роста числа "потенциальных" степеней свободы, должно быть пропорционально обобщенному заряду молекулы.

Если молекула состоит из атомов разных типов, то следует применить условие нормировки обобщенных зарядов. Для молекулы аддитивными являются две характеристики: число электронов и масса. Исходим из того, что эффективное число атомов (N^*) в неоднородной молекуле есть масса молекулы, деленная на среднюю массу атома. В другом представлении – это число электронов, осуществляющих связи в молекуле, деленное на среднее число таких электронов, приходящихся на один атом. Если бы молекула являлась жесткой по каждой связи, то обобщенный заряд, а с ним и число внутренних степеней свободы (σ), были бы пропорциональны полученному эффективному числу атомов. В случае жесткой молекулы обобщенный заряд и число степеней свободы пропорциональны эффективному числу атомов в степени $3/4$. Сказанное описывается следующим образом:

$$N^* = \frac{M}{\langle m_i \rangle} = \frac{V}{\langle V_i \rangle} = \frac{\sum m_i \sum V_i}{\sum m_i V_i};$$

$$\sigma = N^{*3/4} = \left(\frac{MV}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} =$$

$$= \left(\frac{M}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} V^{3/4} = \frac{q}{e \langle V_i \rangle^{3/4}},$$

где $q = eV^{3/4}$, $M = \sum m_i$, $V = \sum V_i$, угловые скобки обозначают усреднение, индекс i нумерует атомы в молекуле. В углеводородах произведение $m_i V_i$ для атома углерода примерно в 50 раз больше, чем для атома водорода, поэтому с достаточной точностью для них $\langle V_i \rangle = 4$, что и было использовано в [5–11].

Для изменения теплоемкости жесткой молекулы при адсорбции, получим:

$$\Delta C_V = \frac{R}{2}(\sigma - \vartheta) = \frac{R}{2} \left[\left(\frac{M}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} q e^{-1} - \vartheta \right], \quad (22)$$

где ϑ – показатель несвободы [11], связанный с изменением числа степеней свободы для молекулы как целого.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32771).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Parazova D., Dimov N., Bonchev D. // J. Chromatogr. 1980. V. 188. P. 297
3. Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 4. С. 681.
4. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
5. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 1994. Т. 338. № 6. С. 39.
6. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
7. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
8. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
9. Долгоносов А.М. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1281.
10. Долгоносов А.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 391.
11. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 2001. Т. 377. № 4. С. 488.
12. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. М., Наука, 1974. 752 с.
14. Долгоносов А.М. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 997.
15. Dolgonosov A.M. // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S324.
16. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1813.
17. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул, М.: Химия, 1982. 272 с.
18. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 1. 405 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 631.445.41:661.185.22

**АДСОРБЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ
АЛЮМОСИЛИКАТАХ ЗАДАННОГО СОСТАВА**

© 2002 г. Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский

*Российская академия наук, Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения,
Пушкино Московской области*

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.

Изучены особенности взаимодействия синтетических алюмосиликатов с различным соотношением кремнезема (SiO_2) и глинозема (Al_2O_3) с органическими макромолекулами (полиэлектролитами) различного состава и свойств: поливинилового спирта, полиакриловой кислоты, полиакриламида, сополимера производных акриловой кислоты и не полностью гидролизованного полиакрилнитрила. Показано, что скорость адсорбции полиэлектролитов зависит от состава и знака заряда поверхности алюмосиликатов, вида и степени ионизации функциональных групп полиэлектролитов и температуры. Рассмотрены механизмы взаимодействия ПЭ с поверхностью адсорбентов и возможность активированной хемосорбции органических молекул в области малых и средних заполнений поверхности.

Исследование взаимодействия органического вещества с алюмосиликатами имеет большое значение для понимания механизмов образования минералоорганических соединений, играющих чрезвычайно важную роль во многих природных процессах. В частности, эти соединения являются важнейшими компонентами почв в значительной степени определяющими их индивидуальные свойства. Образование пленок органических молекул на поверхности природных алюмосиликатов модифицирует поверхность и изменяет ее свойства, что приводит к изменению механизмов ионообменных и сорбционных процессов и обменных характеристик минералов [1, 2]. Вместе с тем, очевидно, что механизмы взаимодействия и специфические свойства образующихся минералоорганических соединений зависят как от состава и свойств алюмосиликатов, так и от свойств органических молекул.

Анализ немногочисленной литературы по данному вопросу свидетельствует о том, что механизмы взаимодействия органических веществ с глинистыми минералами весьма разнообразны, как и прочность образующихся поверхностных соединений: от непрочных соединений образованных за счет межмолекулярных ван-дер-ваальсовых и дисперсионных сил, до прочных соединений ковалентного типа [3–13]. В [14–21] отмечено, что скорость установления равновесия при адсорбции крупных макромолекул зависит от химической природы полимера, его молекулярного веса, характера растворителя, температуры, типа и пористости адсорбента.

Авторами [2, 4, 6, 7] показано наличие широкого спектра адсорбционных центров различной

химической природы на поверхности высокодисперсных природных минералоорганических частиц. В результате часть их поверхности заряжена положительно. Наличие положительно и отрицательно заряженных участков поверхности оказывает существенное влияние на характер адсорбции органических молекул и прочность образующихся поверхностных органических соединений [16].

Целью настоящей работы является исследование кинетики и термодинамики поглощения органических молекул-полиэлектролитов с различной кислотно-основной функцией синтетическими аналогами природных алюмосиликатов в модельных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на специально синтезированных гелях с различным содержанием кремнезема и глинозема (табл. 1). Полученные

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики сорбентов

Образец	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$s, \text{ м}^2/\text{г}$	$v, \text{ см}^3/\text{г}$	Заряд поверхности
С	100% SiO_2	750	1.01	–
АС-1	4/1	167	1.71	–
АС-2	2/1	248	0.75	+
АС-3	1/2	194	0.53	+
А	100% Al_2O_3	244	0.51	+

Обозначения: С – силикагель, АС – алюмосиликагель, А – алюмогель, s – удельная поверхность по аргону, v – суммарный объем пор.

Таблица 2. Состав функциональных групп и молекулярные массы полиэлектролитов

Полиэлектролит	Функциональные группы (%)	$M \times 10^{-5}$, г/моль
ПВС	ОН (100)	0.22
ПАК	СООН (100)	18.8
ПАА	CONH ₂ (100)	5.00
ПАА-1	ОСNH ₂ (25–30) ОС–NH–СО (13.3) СООН (50–60)	52.7
К-4	СООН, COONa, CONH ₂	2.40

Обозначения: ПВС – поливиниловый спирт, ПАК – полиакриловая кислота, ПАА – полиакриламид, ПАА-1 – сополимер производных акриловой кислоты, К-4 – не полностью гидролизированный полиакрилонитрил, M – молекулярная масса.

соединения являются простейшими аналогами высокодисперсных природных алюмосиликатов. Соотношение кремнезема и глинозема в гелях определяет величину положительно или отрицательно заряженной части поверхности и, следовательно, общий заряд поверхности, который также может быть положительным или отрицательным в природных условиях. Методика получения синтетических алюмосиликатов изложена в [16]. В качестве сорбтива использовали высокомолекулярные поверхностно-активные соединения – полиэлектролиты (ПЭ) алифатического строения, содержащие в цепи макромолекулы различные полярные группы. Основные физико-химические характеристики ПЭ приведены в табл. 2 и в [16, 22, 23].

Адсорбцию ПЭ на поверхности алюмосиликатов исследовали из разбавленных водных растворов вискозиметрическим методом в зависимости от времени взаимодействия и температуры в интервале концентраций от 1×10^{-5} до 1×10^{-1} мас. %.

Кинетику адсорбции ПЭ при температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) изучали в 1%-ой суспензии путем добавления к навеске адсорбента раствора полимера соответствующей концентрации. Суспензию взбалтывали 1–2 мин на мешалке в закрытых сосудах, затем оставляли в состоянии покоя на 15, 30, 60 и т.д. мин, после чего разделяли твердую и жидкую части на центрифуге ЦЛС с коэффициентом разделения 2.5. Центрифугаты отбирали и термостатировали при 20°C в течение 15 мин, после чего в них определяли концентрацию ПЭ.

При изучении влияния температуры на кинетику адсорбции образцы после взбалтывания выдерживали в термостате при 25, 50 и 90°C в течение 15, 30, 60 и т.д. мин, затем центрифугировали, отбирали раствор и снова выдерживали его в термостате 30 мин при 20°C . После этого измеряли

физико-химические показатели ПЭ (вязкость, показатель преломления и др.) для определения концентрации по калибровочным кривым. Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$\Gamma, \text{ мг/г} = (c_0 - c_t)V \times 10/m \text{ или} \quad (1)$$

$$\Gamma_1, \text{ мг/м}^2 = (c_0 - c_t)V \times 10/(mS),$$

где Γ и Γ_1 – величины адсорбции, c_0 и c_t – начальная концентрация и концентрация полимера в растворе к моменту времени t , г/100 мл соответственно, m – навеска адсорбента, г, S – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$.

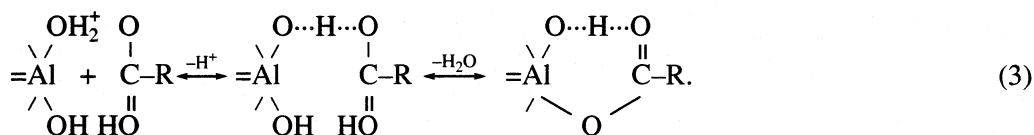
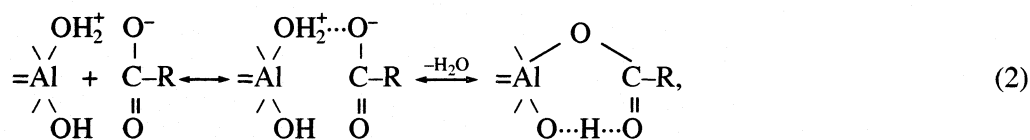
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных данных показывает, что поглощение ПЭ искусственными алюмосиликатами происходит с разной скоростью. Так, при адсорбции ПАА, ПАА-1 и К-4 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ на АС-2, АС-3 время достижения адсорбционного равновесия составляло ~ 10 ч, а на АС-1 – ~ 70 – 80 ч и мало зависело от концентрации ПЭ. Напротив, кинетика адсорбции полиакриловой кислоты на изученных гидрофильных адсорбентах зависела от ее концентрации, состава и знака заряда поверхности адсорбента. В частности, для высокоглиноземистых алюмосиликатов (А, АС-3, АС-2) с общим положительным зарядом поверхности характерно наиболее быстрое достижение равновесного состояния (10–12 ч) и самые большие величины адсорбции. На С и АС-1 с общими отрицательными зарядами поверхности вначале наблюдалась отрицательная адсорбция полиакриловой кислоты: для С в течение первых 2 ч, для АС-1 в течение 50 ч. Затем адсорбция становится положительной. Отрицательная адсорбция ПАК на этих сорбентах наблюдалась в меньшей степени, а время ее перехода в положительную сорбцию уменьшалось при уменьшении концентрации полиакриловой кислоты в растворе.

Наблюдаемые явления обусловлены механизмом взаимодействия ПАК с поверхностью адсорбентов. Поскольку изоэлектрическая точка чистого кремнезема находится в области рН 1–3, в природных условиях суммарный заряд поверхности кремниевых соединений всегда отрицателен, хотя незначительная часть ее может быть заряжена положительно. Величина рН изоэлектрических точек природных соединений алюминия колеблется в пределах от 5.0 до 9.4. Это означает, что значительная (часто большая) часть поверхности этих соединений заряжена положительно и суммарный заряд частиц также имеет положительный знак; ПАК, являясь слабой кислотой ($pK = 4.8$), в условиях нашего эксперимента существует в растворе как в форме аниона, так и в форме нейтральной молекулы. При взаимодействии с положительно заряженными поверхностями

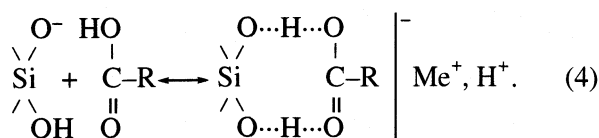
ми происходит адсорбция анионных форм ПАК за счет электростатических сил и, частично, ион-дипольного взаимодействия положительно заряженных центров с недиссоциированными молеку-

лами полимера по (2), (3). В обоих случаях на поверхности адсорбентов образуются соединения одного типа, но при адсорбции ПАК по схеме (3) происходит подкисление равновесного раствора:



В то же время, в области отрицательно заряженной поверхности имеет место отрицательная адсорбция анионов ПАК. В эксперименте мы всегда наблюдаем совокупное действие этих процессов. В тех случаях, когда доля положительно заряженной поверхности выше, чем отрицательная адсорбция ПАК; в противном случае – отрицательная.

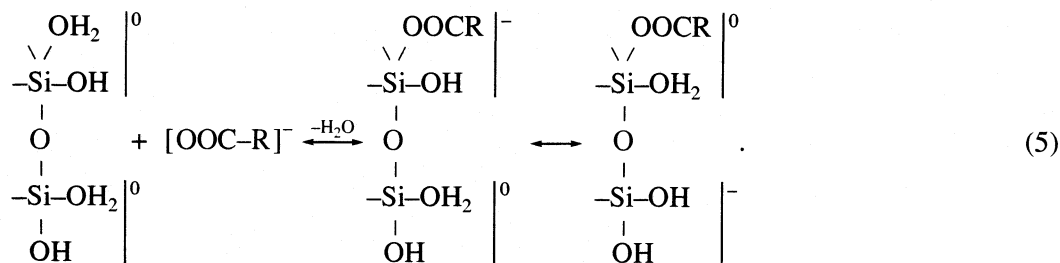
Адсорбция ПАК на отрицательно заряженных центрах С или АС-1 теоретически может проходить в форме недиссоциированных молекул без протонирования по схеме:



При этом сохраняется отрицательный заряд поверхности, который затем компенсируется противоионами из раствора. Очевидно, прочность таких соединений невелика. Теоретически очень малое количество поверхностных функциональных групп кремнезема, находящихся на гранях или вершинах кристаллов, могут нести положи-

тельный заряд. В этом случае возможно простое электростатическое взаимодействие диссоциированных молекул ПАК с поверхностью силиката. Однако вероятность этого процесса крайне незначительна.

Наблюдаемый в эксперименте переход отрицательной адсорбции ПАК вначале процесса к положительной адсорбции в конце, дает основания для иной трактовки механизма адсорбции. По мнению авторов [17–21], отрицательная адсорбция полимеров на гидрофильных адсорбентах чаще всего обусловлена преимущественной адсорбцией растворителя – воды, которая выступает в качестве конкурента недиссоциированным молекулам ПАК. В то же время адсорбция воды поверхностью силикагеля не изменяет знака заряда поверхности. Следовательно, положительная адсорбция ПАК не может привести к нейтрализации поверхности. Причем продолжительность перехода отрицательной сорбции в положительную свидетельствует об активированном характере процесса. Учитывая сказанное выше, можно рассмотреть следующий механизм адсорбции ПАК на силикагеле:



Он включает адсорбцию аниона ПАК с вытеснением молекулы воды и последующим переносом заряда на поверхности адсорбента, в результате

чего десорбция аниона становится менее вероятной. Стадия переноса заряда в подобной схеме является наиболее медленной, поскольку требует

затрат энергии. Подобный механизм был рассмотрен ранее для объяснения адсорбции аниона фтора почвой [8].

Установлено, что с повышением температуры скорость адсорбции возрастает, и при 90°C время, необходимое для достижения равновесия в системе не превышает 2–4 ч. Известно, что скорость физической сорбции уменьшается с повышением температуры за счет усиления процесса десорбции [24]. Повышение скорости адсорбции с увеличением температуры указывает на возможность образования более прочных соединений ПЭ с поверхностью адсорбентов и наличие энергетического барьера между различными стадиями адсорбции.

Для выяснения энергетических особенностей адсорбции ПЭ гелями различного состава из кинетических кривых, полученных при 25, 50 и 90°C, рассчитали энергии активации (E) по уравнению Аррениуса [24, 25] с использованием констант скорости адсорбции (k) и коэффициентов диффузии (D):

$$E = (4.576T_1T_2/(T_2 - T_1)) \ln k_2/k_1,$$

или

$$E_1 = (4.576T_1T_2/(T_2 - T_1)) \ln D_2/D_1, \quad (6)$$

где k_1 и k_2 , D_1 и D_2 – константы скорости адсорбции и коэффициенты диффузии при температурах T_1 и T_2 соответственно. Величины k_1 и k_2 при соответствующих температурах определяли по уравнению Хобдена и Еллинека [17, 18]:

$$d\Gamma/dt = k(\Gamma_\infty - \Gamma_t), \quad (7)$$

где Γ_∞ и Γ_t – количества полимера, адсорбированного при равновесии и к моменту времени t соответственно, k – константа скорости адсорбции, зависящая от концентрации и температуры.

Коэффициенты диффузии при соответствующих температурах рассчитывали по уравнению Баррера [25]:

$$\Gamma_t/\Gamma_\infty = 2S_1/(V(\overline{D_e t/\pi})^{1/2}), \quad (8)$$

где Γ_t – адсорбция в момент времени t , Γ_∞ – предельная адсорбция, S_1 – внешняя поверхность, V – объем частиц сорбента. Для вычисления коэффициента диффузии по экспериментальным данным строили зависимость $\Gamma_t/\Gamma_\infty = f(t^{1/2})$ и графическим путем оценивали угловой коэффициент прямой. Расчет проводился методом наименьших квадратов с использованием специально разработанной в “Quick Basic” программы для расчета констант скорости адсорбции, коэффициентов диффузии и дифференциальной теплоты адсорбции.

Адсорбция ПЭ на гелях во всех случаях описывается кинетическим уравнением второго порядка, однако эффективная константа скорости ад-

сорбции не является постоянной величиной. Она зависит от температуры, времени адсорбции и состава системы гель-полиэлектролит. Эта зависимость особенно четко проявляется в начальные моменты после контакта адсорбента и ПЭ. В последующие сроки (90–120 мин) различия в величинах констант скорости адсорбции уменьшаются, приближаясь к некоторой постоянной величине. В соответствии с изменением констант скорости адсорбции изменяются и величины энергии активации от 7 до 15 ккал/моль в начальные сроки взаимодействия для глиноземсодержащих адсорбентов и от 4 до 7 ккал/моль для кремнеземистых сорбентов. При равновесии эти величины выравниваются и составляют 1–2 ккал/моль независимо от вида системы гель-ПЭ. Подобная зависимость в области равновесной адсорбции характерна и для коэффициентов диффузии. Хотя величины D возрастают с повышением температуры, кажущаяся энергия активации, рассчитанная по коэффициентам диффузии, также изменяется в пределах 0.6–1.2 ккал/моль и практически не зависит от состава гелей и природы ПЭ.

Полученные данные свидетельствуют о том, что кинетика адсорбции в первый момент взаимодействия адсорбента с полимером определяется природой активных центров поверхности и составом активных групп ПЭ. В дальнейшем лимитирующей стадией адсорбции становится диффузия макромолекул к внутренней поверхности адсорбента. Этим объясняются различия в скорости адсорбции ПЭ на алюмосиликатах с положительным и отрицательным суммарным зарядом поверхности.

Для расчета термодинамических параметров адсорбции ПЭ на гелях, имеющих различное соотношение положительного и отрицательного зарядов на поверхности, построили изотермы адсорбционных равновесий при температурах 25, 50 и 90°C. Изотермы адсорбции при всех температурах имели лангмюровский вид. По изотермам адсорбции рассчитаны константы уравнения Ленгмюра и толщины адсорбционного слоя [16]. Расчет изостерических теплот адсорбции (ΔH адсорбции) ПЭ поверхностью гелей производили по уравнению Клаузиуса–Клапейрона [17]:

$$\Delta H/R = d \ln C/d(1/T), \quad (9)$$

где ΔH – изменение энтальпии (теплоты адсорбции) системы, C – равновесные концентрации ПЭ в растворе, соответствующие одинаковым величинам адсорбции при разных температурах. Тогда для расчета величин ΔH строят зависимость $\ln C$ от $1/T$ согласно (9). Тангенс угла наклона соответствующих прямых дает значение $\Delta H/R$ при переходе ПЭ из объема раствора на поверхность.

Установлено, что для всех исследуемых систем изменения теплоты адсорбции отрицательны и,

следовательно, процесс является эндотермическим. Это подтверждается тем, что во всех случаях адсорбция макромолекул возрастает с повышением температуры. Отрицательные теплоты адсорбции были получены и для других, чаще всего, не ионизированных полимеров, что объясняют влиянием энтропийного эффекта [17–19].

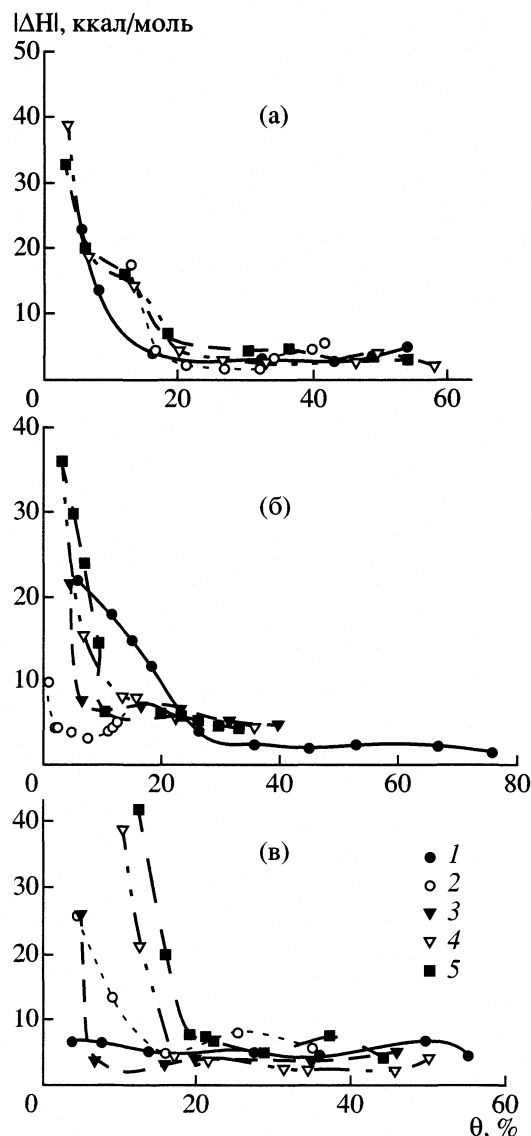
Абсолютные величины теплоты адсорбции во всех случаях падают с ростом степени покрытия (θ , %) поверхности полимером (рисунок). При этом на изотермах выделяется две области заполнения, в которых величины $|\Delta H|$ резко различаются между собой. Так, в области малых заполнений поверхности (до 10%), величины теплоты адсорбции изменяются в пределах от 10 до 40 ккал/моль. При заполнении свыше 10% поверхности адсорбента теплоты адсорбции изменяются в пределах от 10 до 1 ккал/моль.

При этом теплоты адсорбции на гелях с общим положительным зарядом в области малых и больших заполнений поверхности в целом выше, чем на гелях с общим отрицательным зарядом. Например, для положительно заряженных гелей (АС-2, АС-3, А) в области малых заполнений для всех ПЭ величины теплоты адсорбции изменяются в пределах 20–40 ккал/моль. В области больших заполнений они снижаются до 3–4 ккал/моль. Для отрицательно заряженных гелей величины теплоты адсорбции при всех степенях заполнения не превышают 20 ккал/моль.

Расчеты теплоты адсорбции ПЭ на А, АС-3 и АС-2 проводили только для заполнений поверхности более 10%, что связано с практически полным поглощением ПЭ адсорбентами при более низких степенях заполнения. Можно предположить, что сорбционные центры в области заполнения менее 10% поверхности этих адсорбентов обладают очень высоким сродством к ПЭ с ΔH адсорбции больше 40–50 ккал/моль. Для отрицательно заряженных С и АС-1 при степенях заполнения меньших 10% величины дифференциальной изостерической теплоты адсорбции не достигали 10 ккал/моль.

Положительно заряженные гели более энергично взаимодействуют с ПАК, чем с амфотерными ПЭ: ПАА-1 и К-4. Напротив, отрицательно заряженные гели (С и АС-1) наиболее энергично поглощают амфотерные ПЭ: ПАА-1 и К-4 и менее энергично ПАК.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии на поверхности исследуемых адсорбентов двух групп сорбционно-активных центров, существенно различающихся между собой по характеру взаимодействия с ПЭ. Это означает, что один и тот же ПЭ может сорбироваться заряженной поверхностью с образованием более прочных (специфически или хемосорбированных) и менее прочных (неспецифически сорбированных) по-



Зависимость дифференциальных теплот адсорбции ($|\Delta H|$) ПАК (а), ПАА-1 (б) и К-4 (в) на силикагеле (1), АС-1 (2), АС-2 (3), АС-3 (4) и алюмогеле (5) от степени заполнения поверхности полиэлектролитом (θ).

верхностных соединений. В соответствии с теорией Зильберберга специфическая адсорбция или хемосорбция ПЭ на гетерополярных адсорбентах и формирование адсорбционных слоев происходит по стадиям [21]. Первая стадия адсорбции отвечает такой ориентации макромолекул или надмолекулярных структур, когда полярные группы закрепляются, прежде всего, на активных участках поверхности сорбента силами электростатического притяжения. При этом возможна частичная гидрофобизация поверхности за счет неполярных фрагментов макромолекул, обращенных в объем раствора. Затем идет более медленный процесс активированной хемосорбции, в ходе которого функциональные группы макромолекул, взаимо-

действуют с поверхностью адсорбента одновременно в нескольких точках. При этом существенно изменяется конформация макромолекул – они распрямляются.

С ростом температуры увеличивается вероятность перехода молекул из состояния физической адсорбции к состоянию химической адсорбции, что указывает на наличие энергетического барьера между этими стадиями и возможности поверхностной трансформации адсорбционных комплексов. Энергия активации, получаемая системой при нагревании, позволяет преодолевать энергетический барьер и переходить в стадию активированной хемосорбции. Это стадия более медленная, чем предшествующие ей стадии электростатического взаимодействия. Она более характерна для адсорбции ПЭ на положительно заряженных гелях. Для больших степеней заполнения поверхности адсорбентов более характерна слабая молекулярная адсорбция отдельных макромолекул или их агрегатов за счет водородных связей и вандер-ваальсовых сил.

Таким образом, характер поверхности адсорбента играет чрезвычайно важную роль в поглощении органических макромолекул и формировании органических пленок на поверхности алюмосиликатов. По-видимому, специфическая адсорбция ПЭ на гетерополярных адсорбентах и формирование адсорбционных слоев происходит в соответствии с теорией Зильберберга [21], рассматривающих специфическую адсорбцию по стадиям. Первая стадия адсорбции отвечает такой ориентации макромолекул или надмолекулярных структур, когда полярные группы закрепляются, прежде всего, на активных участках поверхности сорбента силами электростатического притяжения. Затем идет более медленный процесс активированной хемосорбции. Очевидно, в качестве хемосорбционно-активных участков поверхности в природных алюмосиликатах могут выступать, положительно заряженные участки [16]. При этом возможна частичная гидрофобизация поверхности в результате переориентации органических молекул гидрофобными частями в объем раствора. После того, как формирование первого адсорбционного слоя закончится, на нем образуется второй слой за счет более слабых вандер-ваальсовых сил. При этом полярные группы органических молекул образуют внешнюю часть второго слоя, и поверхность снова приобретает гидрофильные свойства. Образование прочных минералоорганических поверхностных соединений на отдельных хемосорбционно-активных участках поверхности, обладающих свойствами отличными от свойств поверхности исходного алюмосиликата, свидетельствует о возможном кластерном характере поверхности природных алюмосиликатов.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 99-04-48760) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гедройц К.К.* Учение о поглотительной способности почв. Избран. соч. М.: Сельхозгиз, 1955. Т. 1. С. 242.
2. *Пинский Д.Л.* Ионообменные процессы в почвах. Пушино, 1997. 166 с.
3. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980, 287 с.
4. *Горбунов Н.И., Орлов Д.С.* // Почвоведение, 1977. № 7. С. 117.
5. *Заварзина А.Г.* Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 2000. 18 с.
6. *Орлов Д.С.* Химия почв. М. Изд-во МГУ, 1992. 399 с.
7. *Орлов Д.С., Пивоварова И.А.* Об избирательном поглощении глинистыми минералами различных фракций гуминовых кислот // Почвоведение. 1974. № 5. С. 30.
8. *Barrow N.J., Show T.S.* // Soil Sci. 1977. V. 124. № 5. P. 26.
9. *Davis J.A.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 2381.
10. *Mortland M.M.* // Adv. Argon. 1970. V. 22. P. 75.
11. *Parfitt R.L., Fraser A.R., Farmer V.C.* // Soil Sci. 1977. V. 28. P. 289.
12. *Shlautman M.A., Morgan J.J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 20. P. 4293.
13. *Spark K.M., Wells J.D., Johnson B.B.* // Aust. J. Soil Res. 1997. V. 35. P. 103.
14. *Карпунин А.И., Степанова Л.П.* // Докл. ТСХА. 1976. Вып. 218. С. 48.
15. *Киселев А.В., Эльтеков Ю.А., Новикова В.Н.* Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М.: Изд-во Наука, 1966. 318 с.
16. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* // Почвоведение. 2001. В печати.
17. *Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров, Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
18. *Малеев И.И.* Адсорбция полистирола и полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот на твердой поверхности: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1965. 23 с.
19. *Солтыс М.Н., Малеев И.И., Полонский Т.М., Никитюк И.М.* // Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1970. 240 с.
20. *Korall J., Ullman R., Eirich F.* // J. Phys.Chem. 1958. V. 62. № 5. P. 541.
21. *Silberberg A.* // Ibid. 1962. Part 1. V. 66. № 10. P. 1872.
22. *Арунов Э.А.* // Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Фан, 1979. С. 194.
23. *Ахмедов К.С.* // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент: Фан, 1977. 315 с.
24. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 413 с.
25. *Баррер Р.* Диффузия в твердых телах. М.: Изд-во Иностран. лит., 1948. 376 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ГИДРОФОБНЫМИ
ФЕРРОМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2002 г. В. Н. Горшенев, В. И. Филиппов

Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

Поступила в редакцию 10.09.2001 г.

Представлены результаты исследований сорбции углеводородов с водной поверхности гидрофобными феррочастицами и их удаление с помощью вращающегося цилиндрического устройства. Определены условия сбора углеводородов с использованием гидрофобных сорбентов и вращающимся цилиндром из гидрофобного материала без использования дисперсных сорбентов.

В настоящее время актуальной проблемой современной экологии является защита природных ресурсов от загрязнений нефтью и нефтепродуктами [1–4]. Аварийные разливы нефти на нефтепроводах при ее добыче и транспортировке приводят к возникновению высоких концентраций нефтяных загрязнений. Требуется годы для восстановления экобаланса, а накопление нефтепродуктов в природных объектах может привести к нарушению биоценоза. Поэтому создание экологически безопасных сорбционных материалов, эффективных технических средств для защиты природных объектов и ликвидации разливов нефти является актуальной экологической задачей.

Известны отечественные и зарубежные сорбционные материалы различной природы [5–9], которые имеют высокую нефтесвязывающую способность и используются в технологиях сбора нефти с водной поверхности [10–13]. Применение гидрофобных сорбентов при ликвидации разливов нефти требует решения вопросов транспортировки сорбентов к месту аварии, использования технических средств для введения сорбентов в объем нефти и сбора, а решение задачи утилизации собранной смеси представляет собой сложную дорогостоящую процедуру. По-видимому, сочетание сорбционных и безсорбционных методов сбора углеводородов с водных поверхностей может являться экономичным решением задачи, обеспечивающим достижение требуемых уровней очистки.

В работе приведены результаты исследований сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности по двум технологическим схемам: с использованием гидрофобных сорбентов и без применения дисперсных сорбционных материалов. Общим для двух технологических схем сбора нефти с водной поверхности является применение вращающегося цилиндрического барабана (скиммера).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования условий сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности по двум технологическим схемам проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1. Установка состоит из резервуара заполненного водой, устройства ввода гидрофобного сорбента с потоком воды 1, вращающегося барабана (скиммера) и устройства для удаления собранной смеси нефть/сорбент 6, 7. Эксперименты по первой технологической схеме проводили введением гидрофобных сорбентов под пленку нефти, разлитой на водной поверхности резервуара. Нефтесвязывающую способность сорбентов при таких условиях сбора определяли соотношением нефть/сорбент при исчезновении нефтяного пятна. Весовым методом контролировали это соотношение по смеси собранной в емкости 7 смеси нефть/сорбент (рис. 1).

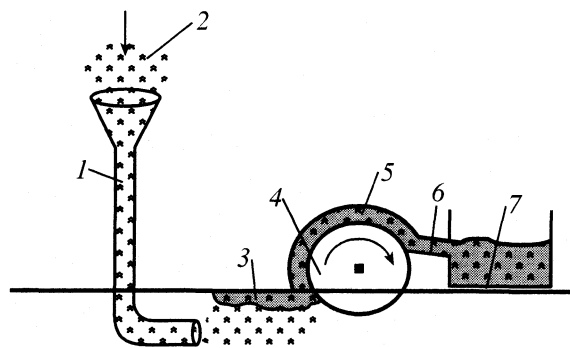


Рис. 1. Схема лабораторной демонстрационной установки для сбора нефти с использованием гидрофобного сорбента: 1 – устройство для ввода порошка под нефтяную пленку; 2 – сорбент; 3 – смесь нефти с сорбентом; 4 – барабан, вращающийся и перемещающийся в направлении смеси нефти с сорбентом; 5 – нефть с сорбентом, фиксированная на барабане; 6 – скребок для удаления нефти с сорбентом с барабана; 7 – емкость для сбора смеси нефти с сорбентом.

Таблица 1. Параметры гидрофобных магнитоактивных сорбентов

Сорбент	Fe	N	C	H	σ	ρ
Ф 1	60	1.4	37.5	1.1	36	80
Ф 2	90	0.8	8.7	0.15	69	240

Обозначения: σ – величина удельной намагниченности насыщения, Гс/г; ρ – насыпная плотность, г/л; содержание компонентов, мас. %.

Оценку нефтесвязывающей способности гидрофобных сорбентов весовым методом в статических условиях проводили в разборном тефлоновом цилиндре. В открытую нижнюю часть цилиндра вставляли тонкий диск стеклоткани, который с помощью тефлоновой прокладки поджимали верхним вставным тефлоновым цилиндром. Порошок сорбента помещали на стеклоткань во внутреннюю часть тефлоновой конструкции. Нижняя часть конструкции соприкасалась с нефтью. В течение 10–15 с образец сорбента массой 0.20 г пропитывался нефтью. Общее время пропитки составляло 3 мин. Для образцов с малым насыпным весом время пропитки нефтью увеличивалось до 10 мин. После пропитки образец часть нефти стекала, а порошок сорбента с нефтью взвешивали на электронных весах.

В качестве сорбентов в работе применялись гидрофобные сорбенты из пиролизованых с химическими добавками отходов лесотехнических производств [14], терморасширенный графит (ТРГ), получаемый по бисульфатной технологии [15] и магнитоактивные сорбенты, получаемые плазмохимическим способом при распылении ферромагнитного материала в плазменной дуге и подаче углеводородов в область распыления [16].

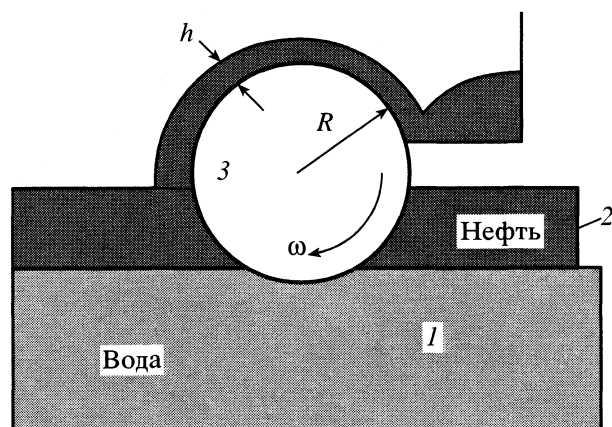


Рис. 2. Схема погружения цилиндрического сорбционного устройства: 1 – вода, 2 – нефть на водной поверхности, 3 – вращающийся цилиндр; h – толщина слоя нефти (или нефтепродукта) на цилиндре.

В табл. 1 представлены составы магнитоактивных сорбентов (Ф1 и Ф2) и величины удельной намагниченности насыщения.

Для сбора нефти магнитоактивными сорбентами на поверхности вращающегося барабана создавалось магнитное поле ~ 1500 Э. Изменения величины магнитного поля: 1500, 600, 200, 30, 10 Э соответствовали расстояниям до поверхности барабана – 0, 10, 20, 30, 40 мм соответственно. (диаметр барабана – 100, длина – 150 мм).

Исследования условий сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности по второй технологической схеме – без сорбентов проводили с помощью барабанов, изготовленных из нержавеющей стали и полипропилена. В этом случае барабан погружали (рис. 2) в воду или только в нефть (нефтепродукт) для определения количеств собираемых жидкостей в зависимости от скорости вращения. Скорость вращения барабана изменялась в диапазоне от 6 до 40 мин⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты по сбору нефти по первой технологической схеме (рис. 1) проводили собирая разлитое по водной поверхности пятно массой ~ 50 г при скорости вращения барабана ~ 12 мин⁻¹ и скорости перемещения барабана относительно резервуара с водой 0.1 м/с. Перед сбором нефти гидрофобный сорбент вводили через устройство 1 под нефтяное пятно (рис. 1).

Нефтесвязывающая способность (A) в динамических условиях очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов при использовании рассматриваемой схемы сбора (рис. 1) возрастает. Так величина A гидрофобных сорбентов из отходов лесотехнических производств, измеренная в статических условиях весовым методом по отношению к нефти вязкостью ~ 17.5 мПа·с составила 5.0–7.0 г нефти/г сорбента, а при сборе в динамических условиях вращающимся барабаном – 15–25 г нефти/г сорбента. Для ТРГ с насыпным весом 16 г/л в статических условиях $A = 35.0$ –39.0 г нефти/г сорбента, а при сборе нефти с водной поверхности по схеме (рис. 1) ее величина возросла до 80–90 г нефти/г сорбента. Возрастание нефтесвязывающей способности гидрофобных сорбентов может быть объяснено тем, что при движении вращающегося барабана к нефтяному пятну с сорбентом на барабан попадает свободная нефть, не связанная с сорбентом, а также уменьшается количество стекающей с барабана нефти, расположенной между частицами сорбента. Аналогичные результаты увеличения нефтесвязывающей способности при динамических условиях сбора наблюдаются и для магнитоактивных сорбентов.

Для моделирования условий сбора нефтяного пятна с водной поверхности ферромагнитный сор-

бент смешивали с нефтепродуктом в соотношении 1 : 100 (по массе) и определяли поведение композиции в зависимости от расстояния до барабана. Пятно вазелинового масла (вязкость 2.5 мПа с) с магнитным сорбентом Ф2 (табл. 1) перемещалось к барабану с расстояния 12 см, такое же пятно диаметром 26 мм с магнитным сорбентом Ф1 перемещалось с расстояния 10 см. Результат увеличения расстояния начала перемещения смеси: нефтепродукт/магнитоактивный сорбент связан с увеличением удельной намагниченности насыщения сорбционного материала (табл. 1).

При движении барабана к пятну для всех магнитоактивных сорбентов наблюдалось постепенное перемещение смеси нефть/сорбент по направлению к барабану с расстояния ~10 см. Самостоятельное движение гидрофобных магнитоактивных сорбентов и смеси нефтепродуктов с сорбентами при неподвижном барабане происходит плавно с расстояния ~10 см и резко в зависимости от величины удельной намагниченности насыщения. Так, движение сорбента Ф2 от 10 до 7 см происходит за 10–12 с, а быстрое перемещение к барабану для Ф2 начиналось с 6 см.

В области низких значений величины напряженности магнитного поля при расстояниях больших 10 см пятно масла – магнитоактивный сорбент при приближении магнита сжимается с уменьшением диаметра (рис. 3). При изменении расстояния от 30 до 10 см диаметр пятна изменяется от 40 мм до 30 мм.

Эффект воздействия магнитного поля, создаваемого цилиндрической пластиной из постоянных магнитов проявляется в сжатии масляного пятна 2 с феррочастицами (рис. 3) при приближении цилиндрического барабана установки 4 (рис. 1) и растекании пятна при удалении устройства. По-видимому, при приближении магнита происходит взаимодействие наведенных магнитных моментов феррочастиц, приводящее к сжатию масляного пятна. При удалении источника магнитного поля уменьшается взаимодействие магнитных моментов феррочастиц. Силы поверхностного натяжения масло–вода приводят к растеканию масляного пятна по водной поверхности.

С расстояний меньших 10 см масляное пятно с магнитоактивным сорбентом перемещается к движущемуся навстречу барабану, увлекая слой масла, не связанные с сорбентом. Таким образом, подтверждается возрастание нефтесвязывающей способности для рассматриваемого способа сбора нефтезагрязнений. Высокие значения нефтесвязывающей способности сбора нефтепродуктов по первой технологической схеме можно объяснить следующими причинами: при движении под действием градиента магнитного поля частицы магнитоактивного сорбента вовлекают перемещение к барабану не связанные с сорбентом слои

Таблица 2. Количества воды (v_1 , см³/мин; вязкость 1 мПа с) и авиационного масла (v_2 , м³/мин; вязкость 17.5 мПа с), собираемых барабаном из нержавеющей стали

ω , мин ⁻¹	v_1	v_2
6.0	4.0	280.0
12.0	10.0	720.0
40.0	100.0	3600.0

нефтепродуктов; уменьшается стекание с барабана нефтепродукта, расположенного между слоями сорбента, частицы магнитоактивного сорбента увеличивают толщину слоя нефтепродукт/сорбент на барабане за счет притяжения к барабану близко расположенных к нему слоев нефтепродукта с магнитоактивным сорбентом.

Исследования по сбору нефти и нефтепродуктов по второй технологической схеме (рис. 2) без использования сорбентов проводили с помощью вращающегося барабана, изготовленного из различных материалов. Сбор жидкостей различной вязкости проводили при одинаковом уровне погружения барабана в жидкость. В табл. 2 представлены данные по сбору воды и авиационного масла с помощью барабана, выполненного из нержавеющей стали при 18°C в течение 60 с.

Из данных табл. 2 следует, что при увеличении вязкости жидкости количество собираемой жидкости возрастает. Результаты измерений показали, что при увеличении времени сбора жидкостей и увеличении скорости вращения барабана количества собираемых жидкостей возрастают приблизительно линейно.

Для установления функциональной зависимости количества собираемой жидкости от скорости вращения барабана и ее вязкости рассмотрим следующую модельную задачу. Предположим, что на поверхности барабана адгезирует только нефтепродукт. При вращении барабана часть сорбированного нефтепродукта стекает с барабана, а оставшийся попадает в емкость для сбора 7 (рис. 1). При этом толщина слоя (h) нефтепродукта на барабане уменьшается (рис. 2). В рамках решения задачи [17] о стекании вязкой жидкости с наклонной плоскости, количество жидкости, поступающей на барабан, можно записать в виде:

$$Q = \omega R h - q h^3 / 3 \eta, \quad (1)$$

где ω – скорость вращения барабана, R – радиус барабана, h – толщина слоя жидкости на барабане, q – ускорение свободного падения, η – вязкость жидкости.

Максимальное количество жидкости будет собираться при условии $h = (\omega R \eta / g)^{1/2}$. В этом случае, величину собираемой нефти в единицу времени на единицу длины барабана можно записать в виде:

Таблица 3. Количества воды (v_1 , см³/мин.), авиационного масла (v_2 , см³/мин), вазелинового масла (v_3 , см³/мин), собираемых вращающимся со скоростью ω (мин⁻¹) цилиндром из полипропилена в течение 60 с.

ω	v_1	v_3	v_2
6.0	0.7	50.0	200.0
12.0	7.0	165.0	640.0
40.0	76.0	1200.0	3100.0

$$Q \cong 2/3\omega^{3/2}R^{3/2}(\eta/g)^{1/2}. \quad (2)$$

Соотношение (2) качественно верно описывает зависимость количества собираемой нефти от вязкости жидкости и скорости вращения барабана. Расчетное значение количества собираемого авиационного масла с $\eta = 17.5$ мПа с при скорости вращения барабана (радиусом 5 и длиной 15 см), равной 12 мин⁻¹ составило 700 см³, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в табл. 2.

В работе были проведены исследования по сбору вязких жидкостей с использованием барабана, изготовленного из полипропилена с диаметром 8.7 и длиной 15 см. Результаты исследования представлены в табл. 3. При увеличении вязкости увеличивается количество собираемой жидкости (табл. 3).

Применение барабана из полимерного материала (полипропилена) приводит к уменьшению количества собираемой воды по сравнению с количеством воды, собираемой барабаном из нержавеющей стали. Различие в количествах собираемой воды особенно ярко проявляется при малых скоростях вращения барабана. Эксперименты с использованием полимерных покрытий показали,

что барабан из нержавеющей стали, покрытый тефлоном собирает 0.3 см³/мин при скорости вращения 6.0 мин⁻¹, в то время как барабан из нержавеющей стали без покрытия собирает 4.0 см³/мин при скорости вращения 6.0 мин⁻¹. Из выражения (2) следует, что соотношение количеств собираемых жидкостей Q пропорционально корню квадратному от отношений вязкостей жидкостей. Такая зависимость, по-видимому, справедлива для жидкостей с близкими значениями вязкости.

В случае авиационного масла с вязкостью 17.5 мПа с при $T = 18^\circ\text{C}$ и нагретого до 30°C с вязкостью 8.3 мПа с в течение 1 мин соответственно собиралось 3100 и 1800 мл нефтепродукта.

В работе был проведен сбор нефтепродукта в количестве 300 см³, нанесенного на поверхность воды в виде пленки, толщиной 0.5 см с помощью модельной установки (рис. 2). Нефтепродукт, вязкостью 17.5 мПа с при 18°C , был собран за 1 мин, а содержание воды в собранной массе составило 10 об. % при скорости вращения барабана 12 мин⁻¹. Для уменьшения содержания воды в собираемой смеси вода/нефть целесообразно применять барабан, изготовленный из гидрофобного материала, а также другие приемы, снижающие адгезию слоя воды на поверхности вращающегося барабана.

Результаты исследований показали, что ликвидацию разливов нефти и нефтепродуктов с водной поверхности целесообразно проводить с применением двух технологических схем. При больших уровнях загрязнений (значительных толщинах нефтяных пленок) следует использовать безсорбционный сбор нефтезагрязнений вращающимся барабаном, изготовленным, например, из полипропилена (рис. 2). При небольших уровнях загрязнений (тонких нефтяных пленок) можно применять первую технологическую схему с сорбентами (рис. 1).

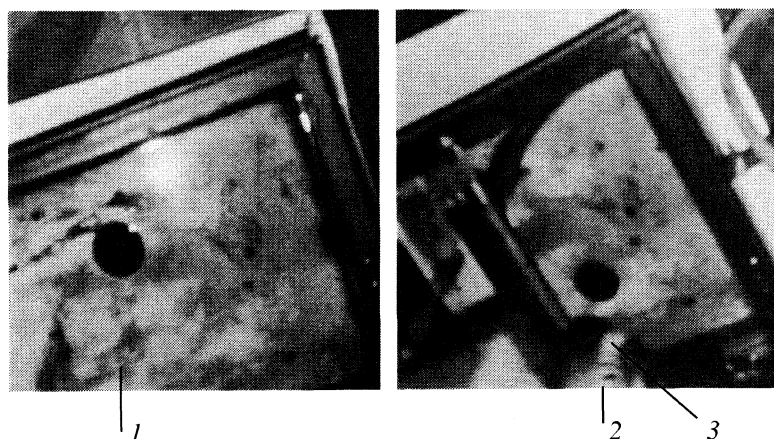


Рис. 3. Сжатие пятна масло–ферросорбент при приближении магнитной пластины устройства; 1 – пятно на водной поверхности – авиационное масло–ферросорбент (Ф2) в соотношении 200 : 1 (по массе); диаметр пятна – 40 мм; 2 – то же пятно после приближения постоянного магнита, диаметр пятна – 30 мм; 3 – постоянный магнит, расположенный в барабане устройства.

Из исследованных сорбентов наиболее перспективны терморасширенные графиты с малой насыпной плотностью. При этом для исключения транспортировки графитов с малой насыпной плотностью (4–20 г/л) расширение окисленных графитов [15, 18] с насыпной плотностью (300–400 г/л) можно осуществлять термо- или СВЧ-методами на соответствующем оборудовании в местах аварийных разливов нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кормак Д.* Борьба с загрязнениями моря нефтью и химическими веществами. М.: Транспорт, 1989. 420 с.
2. *Проскураков В.А., Смирнов О.В.* Очистка нефтепродуктов и нефтесодержащих вод электрообработкой. М.: Наука, 1977. 356 с.
3. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в очистке воды. Киев: Наукова Думка, 1981. 272 с.
4. *Тув И.А.* Судовые технические средства предотвращения загрязнения водоемов нефтепродуктами. М.: Транспорт, 1976. 129 с.
5. *Овчинников А.А., Горшенев В.Н., Филиппов В.И., Новиков Ю.Н.* // Химия и проблемы экологии, XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 1998. № 3. С. 339.
6. А. с. 834085 СССР, МКИ С09К3/32, 1981, Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов.
7. А. с. 1171585 СССР, МКИ Е02В15/04, 1985, Способ гидрофобизации вспученного перлитового песка.
8. А. с. 1214595 СССР, МКИ С09F1/28, Е02В15/04, 1986, Способ очистки поверхности воды от нефти.
9. Патент 5215407 США, МКИ Е02В15/04, С09В9/02, 1993, Process of clearing oil spills and the like.
10. Патент 5380431 США, МКИ Е02В15/04, 1995, Oil recovery system.
11. Патент 5753108 США, МКИ Е02В15/04, 1998, Integrated oil response and recovery system and method and skimmer for use therein.
12. *Брык М.Т., Яковенко Н.М.* // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 2. С. 186.
13. *Горшенев В.Н., Филиппов В.И.* // Тез. докл. Научно-технического семинара “Экологические проблемы хранения, переработки и использования вторичного сырья”, Лозанна, Швейцария, 1998. С. 43.
14. Патент 2118291 РФ, МКИ В31/08, С10G1/00, 1998, Способ непрерывной переработки углеродсодержащего сырья и устройство для его осуществления.
15. А. с. 1657474 СССР, МКИ С09К31/04, 1991, Способ получения термически расширенного графита.
16. Патент 2088534 РФ, МКИ С02F1/28, В01J20/20, 1997, Порошкообразный сорбент для сбора нефти, масел и других углеводородов.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988. Т. 6. С. 84.
18. *Горшенев В.Н., Овчинников А.А., Новиков Ю.Н.* // Журн. Физ. Химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1058.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ
КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ МОДЕЛИ ДИНАМИКИ
АДСОРБЦИИ АЗОТА И КИСЛОРОДА НА ЦЕОЛИТАХ NaX И CaA**

© 2002 г. Л. И. Хейфец, М. С. Сафонов, М. Б. Костромитина, Ю. В. Павлов,
Н. М. Воскресенский, В. К. Бельнов

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

Поступила в редакцию 10.10.2001 г.

Методом импульсного ввода азота или кислорода в поток газа-носителя гелия определены динамические параметры адсорбции газов в слоях цеолитов NaX и CaA в области скоростей потока газа, соответствующей минимальным значениям высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Сопоставлены альтернативные одномерные модели динамики адсорбции – равновесная диффузионная (РД) и неравновесная идеального вытеснения. Показано, что во всей исследованной области скоростей потока РД-модель точнее описывает экспериментальные выходные кривые. Адекватность РД-модели подтверждена прямыми экспериментальными измерениями времени установления равновесия адсорбции или десорбции азота и кислорода на цеолитах, оказавшегося на два-три порядка меньше характерного времени протекания этих же процессов в динамических условиях. Кроме того, получено хорошее согласие между значениями коэффициентов Генри, найденными из равновесных экспериментов и рассчитанными из динамических выходных кривых по модели РД. С помощью экспериментов на модельном слое полированных металлических шариков показано, что линейный рост ВЭТТ в области высоких скоростей потока в исследованных системах объясняется конвективно-диффузионным механизмом продольной дисперсии.

В совершенствовании адсорбционной технологии разделения компонентов воздуха значительная роль традиционно отводится математическому моделированию циклических процессов сорбции и десорбции газов в слое адсорбента [1, 2]. Обоснование адекватности и уточнение макрокинетических моделей этих процессов остается актуальной задачей. В настоящей работе основное внимание уделяется исследованию особенностей динамики сорбции компонентов воздуха на промышленных образцах цеолитов CaA и NaX в области достаточно малых скоростей фильтрации газов, при которых осуществляется наиболее эффективное пространственное разделение газов. Именно область низких скоростей фильтрации представляет наибольший интерес с точки зрения разработки компактных аппаратов получения обогащенного кислородом воздуха. Режимы малых скоростей фильтрации могут быть реализованы и в установках высокой суммарной

производительности, но с радиально-направленным движением газов через слой адсорбента.

Выбор исследуемых типов цеолитов обусловлен их широким использованием в практике разделения компонентов воздуха [2–4]. Общая характеристика объектов исследования дана в табл. 1. В качестве основного метода исследования выбран метод импульсного ввода адсорбируемого газа (кислорода или азота) в поток инертного газа-носителя (гелия), позволяющий наиболее четко интерпретировать экспериментальные выходные кривые. Недостатком метода является то, что он позволяет изучать преимущественно область малых заполнений адсорбента, когда изотермы адсорбции компонентов близки к линейным. С другой стороны, именно в этой области селективность цеолитов по отношению к адсорбируемым компонентам воздуха особенно высока, и поэтому разделение газов наиболее эффективно [5, 6].

Таблица 1. Характеристика использованных цеолитов

Тип	Производственная марка	Формула	Гранулометрический состав (d , мм)
NaX	NaX-ШМ	$0.85\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.49\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.6–3.2 (96%)
CaA	CaA-МС	$0.25\text{CaO} \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2–0.4 (96.7%)

Примечание. Насыпная плотность цеолита 0.7 г/см^3 , зерна приблизительно сферической формы, связующее – каолин (~18–20%).

СОПОСТАВЛЕНИЕ ДВУХ
МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ДИНАМИКИ АДсорбЦИИ ГАЗОВ

Экспериментальные выходные кривые обрабатывали с использованием двух наиболее простых одномерных математических моделей размывания пика адсорбируемого вещества в потоке газа-носителя – равновесной диффузионной (РД) и неравновесной идеального вытеснения (НИВ). Первая модель предполагает, что причиной размывания пика является продольная дисперсия вещества, вызванная неоднородностью поля скорости течения газов и молекулярной диффузией, при квазиравновесном распределении адсорбата между фазами в любом сечении колонки. Вторая модель предполагает, напротив, что размывание пика обусловлено конечной скоростью межфазного перераспределения адсорбата на стадиях сорбции и десорбции.

В рамках модели РД задача дисперсии сосредоточенной малой порции адсорбата в предположении линейной изотермы равновесия адсорбции (естественном для малых концентраций адсорбата) и без учета концевых эффектов колонки формулируется следующим образом:

$$\rho \frac{\partial a}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} + E \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad a = \Gamma c, \quad (1)$$

$$(\Gamma\rho + \varepsilon)c(z, t = 0) = (Q/A)\delta(z - 0), \quad (2)$$

где $c(z, t)$ – концентрация адсорбата в газе, моль/см³; $a(z, t)$ – величина адсорбции на единицу массы адсорбента, моль/г; z – координата по длине слоя, см; t – время, с; ρ – насыпная плотность адсорбента, г/см³; ε – доля свободного сечения слоя; v – кажущаяся линейная скорость газа-носителя (объемный расход на единицу сечения колонки), см/с; E – коэффициент продольной дисперсии, см²/с; Γ – равновесный коэффициент межфазного распределения адсорбата, см³/г; $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака; Q – количество адсорбата, введенное в колонку, моль; A – площадь сечения колонки, см².

В системе координат, движущейся со скоростью “центра тяжести” пика, ($\xi = z - ut$), где скорость “центра тяжести” пика есть

$$u = v/(\Gamma\rho + \varepsilon), \quad (3)$$

уравнения (1) можно заменить

$$\partial c/\partial t = h v \partial^2 c/\partial \xi^2, \quad (4)$$

где $h \equiv E/v$ – характерный линейный размер модели РД, который в терминах теории разделения веществ можно интерпретировать как ВЭТТ (высоту, эквивалентную теоретической тарелке). Реше-

нием (4) для начального распределения (2) служит фундаментальное решение уравнения диффузии

$$c(z, t) = \frac{Q}{2A(\pi(\Gamma\rho + \varepsilon)hvt)^{1/2}} \times \exp\left[-(\Gamma\rho + \varepsilon)\left(z - \frac{v}{\Gamma\rho + \varepsilon}t\right)^2/4hvt\right]. \quad (5)$$

В рамках модели НИВ задача размывания малой порции адсорбата, введенной в поток газа-носителя, может быть сформулирована как частный случай рассмотренной ранее задачи размывания концентрационного сигнала прямоугольной формы в массообменной колонке с противотоком фаз [7]:

$$\varepsilon \partial c/\partial t = -v \partial c/\partial z - k(\Gamma c - a),$$

$$\rho \partial a/\partial t = k(\Gamma c - a),$$

$$c(z, t = 0) = \begin{cases} c_2 & \text{при } 0 < z < \Delta, \\ c_1 & \text{при } z > 0, \end{cases} \quad (6)$$

$$a(z, t = 0) = \Gamma c_1, \quad c(z = 0, t) = c_1,$$

где k – коэффициент межфазного массопереноса; c_1 – первоначальная концентрация адсорбата в колонке в газовой фазе; c_2 – концентрация адсорбата в порции газа, введенной в колонку; $\Delta = Q/\varepsilon A(c_2 - c_1)$ – первоначальная протяженность концентрационного сигнала в газовом потоке.

При значении Q , много меньшем адсорбционной емкости колонки, введенную порцию адсорбата можно рассматривать как сосредоточенную на входе колонки, и принятая постановка задачи будет эквивалентна использованию δ -функции в модели РД. В формулировке задачи предусмотрено отличие начального содержания адсорбата в колонке от нулевого значения (в эксперименте $c_1 = 0$), чтобы сделать более ясной для читателя трансформацию исходной постановки задачи в [7].

Преобразуя систему дифференциальных уравнений (6) к одному уравнению второго порядка и переходя затем к движущейся системе координат ($\xi = z - ut$), при $\varepsilon \ll \Gamma\rho$ получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho u}{k} \frac{\partial^2 c}{\partial t \partial \xi} - \frac{\rho u^2}{k} \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} = 0. \quad (7)$$

Пренебрегая смешанной производной (что оказывается допустимым на достаточно отдаленных стадиях размывания сигнала [8]), снова приходим к уравнению параболического типа (4), но уже с иным значением характерного линейного размера $h \equiv v/\Gamma k$. Таким образом, преобразование уравнений моделей в подвижной системе координат позволяет выявить такое же соответствие между выражениями ВЭТТ для нестационарного хромато-

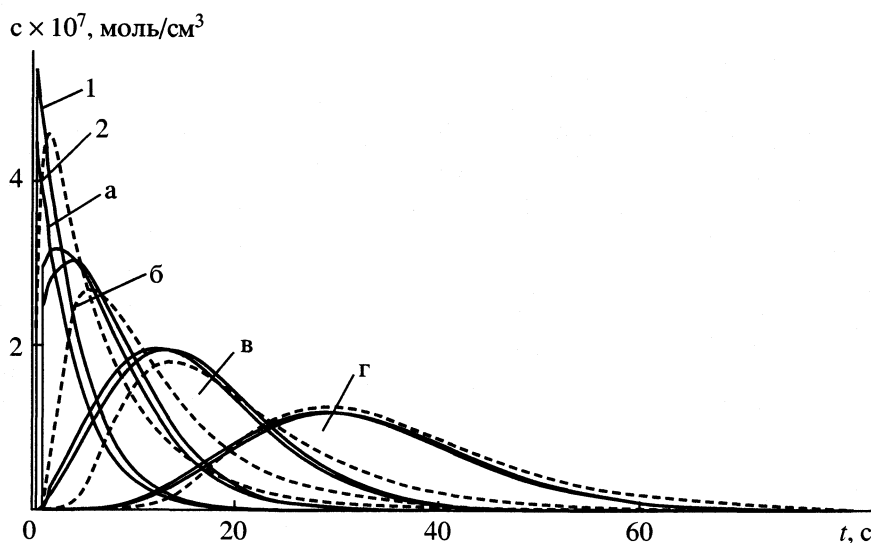


Рис. 1. Сравнение решений $c(t)$ РД-модели (пунктирные кривые) и НИВ-модели (сплошные кривые) на различных расстояниях (z) от точки импульсного ввода адсорбируемого вещества (а – 4; б – 9.8, в = 20, г – 39.2 см) при одинаковых величинах $h = 2.88$ см, $Q = 1.47 \times 10^{-5}$ моль, $A = 0.82$ см²; $v = 4.9$ см/с; $\varepsilon = 0.4$, $\rho\Gamma = 3.87$, $c_1 = 0$. Для модели НИВ приведены решения, отвечающие двум значениям $c_2 = 4.46 \times 10^{-5}$ (1) и 2.23×10^{-5} моль/см³ (2).

графического процесса, которое имеет место для стационарных процессов разделения веществ [9]:

$$h = E/v \cong v/\Gamma k. \quad (8)$$

Следуя методу, использованному в [7], решение задачи (6), (7) для малых Q получим в виде

$$c = c_1 + \frac{\varepsilon(c_2 - c_1)}{\left[\Gamma\rho\frac{v}{h}\left(t - \frac{z}{v/\varepsilon}\right)\right]^{1/2}} \int_0^{z/h} I_1\left(\frac{2}{(\Gamma\rho)^{1/2}} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{v}{h}\left(t - \frac{z}{v/\varepsilon}\right)\left(\frac{z}{h} - \varphi\right)\right]^{1/2}\right) \left(\frac{z}{h} - \varphi\right)^{1/2} e^{(1-\theta)\varphi} d\varphi, \quad (9)$$

где I_1 – функция Бесселя, $\theta = \varepsilon A(c_2 - c_1)h/Q$.

Численное исследование решения (9) показывает, что данная постановка задачи в модели НИВ действительно качественно соответствует идеализации δ -функции в модели РД в том смысле, что с увеличением z решение (9) перестает быть чувствительным к таким “деталям” концентрационного возмущения, как его протяженность Δ и “высота” сигнала c_2 , но зависит лишь от количества введенного вещества Q . Данные рис. 1 иллюстрируют как указанное свойство модели НИВ, так и асимптотическое сближение двух моделей по мере развития процесса, при одинаковых значениях ВЭТТ, определенных согласно (8). На малых z модели, естественно, существенно различаются.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВВОДЕ АДСОРБИРУЕМОГО ГАЗА

Цилиндрический адсорбер длиной 25 см, площадью поперечного сечения 1.1 см², плотно заполненный гранулами исследуемого цеолита, помещали в воздушный термостат газового хроматографа, где его подсоединяли вместо одной из колонок. Для поддержания заданной величины потока газа-носителя гелия использовали блок подготовки газов хроматографа. Выходящий из адсорбера газовый поток направляли в блок детекторов. В качестве таковых использовали детектор по теплопроводности и хемилюминесцентный детектор озона, снабженный озонатором для предварительного озонирования газовой смеси. Детекторы соединяли последовательно. Через вторую (пустую) колонку хроматографа шел постоянный поток газа-носителя.

Переключением шестиходового крана-дозатора, снабженного калиброванной петлей, осуществляли импульсный ввод порции исследуемого адсорбируемого газа в поток газа-носителя. Одновременно включали записывающую систему, состоящую из усилителя слабых токов, аналого-цифрового преобразователя и компьютера. При каждом наборе исходных данных (тип цеолита, температура, скорость газа-носителя) проводили четыре параллельных измерения.

Выходные кривые, представляющие собой изменение во времени линейно связанного с концентрацией адсорбата электрического сигнала детектора $e(t)$, фиксировались в памяти компью-

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных выходных кривых по модели РД

v , см/с	h , см	Δh , %	Γ , см ³ /г	v , см/с	h , см	Δh , %	Γ , см ³ /г
CaA, N ₂				CaA, O ₂			
0.32	0.69	1.93	10.13	0.32	0.74	3.54	2.93
0.47	0.53	2.71	11.11	0.48	0.53	4.42	2.94
0.63	0.43	3.09	11.17	0.62	0.43	5.48	2.90
0.93	0.32	3.72	11.31	0.93	0.33	6.80	3.07
1.29	0.29	4.21	11.24	1.28	0.29	2.36	2.97
1.83	0.24	4.09	11.57	1.90	0.25	2.32	3.31
2.48	0.25	3.88	10.86	2.45	0.26	7.32	3.36
3.10	0.27	2.89	11.11	3.10	0.28	6.88	3.20
3.72	0.29	2.36	10.29	3.72	0.30	5.67	3.16
Среднее			10.97 ($\Delta = 3\%$)	Среднее			3.19 ($\Delta = 6.5\%$)
NaX, N ₂				NaX, O ₂			
0.31	0.86	2.13	6.76	0.31	0.88	2.89	2.50
0.47	0.62	2.13	6.87	0.46	0.64	3.34	2.54
0.93	0.63	0.92	6.97	0.93	0.61	2.34	2.31
1.24	0.68	2.28	7.22	1.24	0.62	1.62	2.33
1.55	0.75	3.65	6.81	1.63	0.69	1.70	2.29
1.81	0.84	4.25	7.12	1.86	0.74	2.34	2.23
2.39	1.01	6.06	7.12	2.51	0.99	4.22	2.18
2.91	1.20	7.65	7.05	3.10	1.15	6.30	2.22
3.49	1.28	7.97	7.23	3.72	1.25	6.32	2.30
Среднее			7.01 ($\Delta = 2.7\%$)	Среднее			2.36 ($\Delta = 5.4\%$)

тера в интервале времени (0, τ), где τ – момент окончания сбора данных. После окончания эксперимента для каждой измеренной кривой рассчитывали интеграл $S = \int_0^\tau e(t)dt$, выходные кривые нормировали на величину S и сохраняли в памяти компьютера в виде функций $\psi(t) = e(t)/S$. Очевидно, что при условии линейности детектора и достаточной продолжительности времени регистрации выходного сигнала имеем

$$\psi(t) = c(z = L, t) / \int_0^\infty c(z = L, t) dt = Av c(z = L, t) / Q, \quad (10)$$

где L – высота слоя цеолита. Нормировка (10) позволяет избежать необходимости точного измерения количества Q введенного в систему адсорбата.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКИМ МОДЕЛЯМ

Параметры математических моделей РД и НИВ находили, обрабатывая пакеты параллель-

ных экспериментальных выходных кривых с использованием метода наименьших квадратов и алгоритма случайного поиска [10]. Решение для модели РД (5) использовали с учетом преобразования (10) в виде

$$\psi(t) = \frac{1}{2 \left[\pi \left(\frac{\Gamma \rho + \epsilon}{v} \right) ht \right]^{1/2}} \times \exp \left[- \left(\frac{\Gamma \rho + \epsilon}{v} \right) \left(L - \frac{v}{\Gamma \rho + \epsilon} t \right)^2 / 4ht \right]. \quad (11)$$

При обработке пакета параллельных экспериментальных кривых в качестве фиксированных параметров модели задавали экспериментальное значение скорости газа-носителя v , высоту слоя цеолита L , долю свободного сечения слоя цеолита ϵ и насыпную плотность цеолита ρ . Предварительные измерения параметра ϵ показали, что для исследованных образцов цеолитов эта величина лежит в интервале 0.41–0.43. В качестве варьируемых параметров модели рассматривали Γ и h . Минимизируя на двумерном многообразии значений Γ и h сумму квадратов отклонений теор-

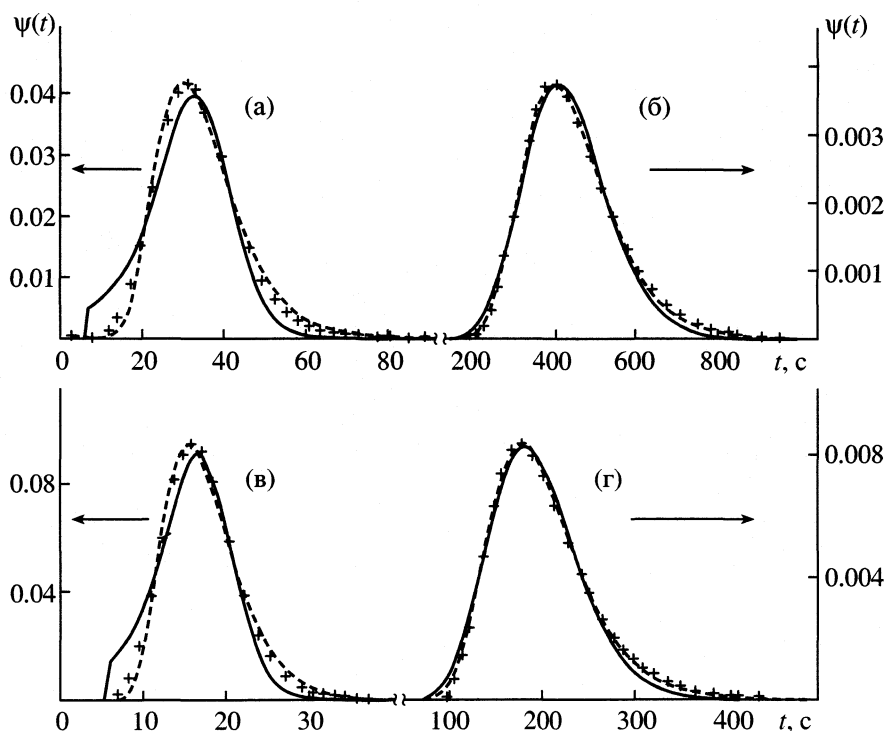


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по моделям РД (пунктир) и НИВ (сплошные кривые) “выходных” кривых; а, б – пик N_2 ; в, г – O_2 ; $v = 3.72$ (в), 3.49 (а) и 0.31 см/с (б, г); точки – эксперимент.

ретической кривой (11) от экспериментальной (10) по всем полученным экспериментальным точкам, определяли искомые значения этих параметров, а также соответствующие им относительные погрешности.

Результаты соответствующей обработки экспериментальных данных по модели РД приведены в табл. 2. (Все данные, приведенные в настоящей работе, относятся к 23°C .) Обращает на себя внимание близость найденных значений h из экспериментов с импульсным вводом разных адсорбируемых газов (азота либо кислорода), а также устойчивое определение равновесного параметра Γ в экспериментах с различными скоростями потока газа-носителя. Найденные значения Γ как для азота, так и для кислорода, сравнивали далее с измеренными независимо в статических экспериментах. При обработке выходных кривых $\psi(t)$ по модели НИВ в соответствии с решением (9) определяли для каждой кривой три варьируемых параметра модели: Γ , h и θ . Погрешность определения параметров Γ и h для модели НИВ оказалась значительно больше, чем в модели РД.

Общий вывод, который может быть сделан на основе обработки экспериментальных кривых по двум теоретическим моделям, состоит в следующем. Во всех опытах модель РД значительно точнее описывает экспериментальные кривые, чем модель НИВ. При этом для опытов с большими скоростями газового потока (что соответствует ма-

лым временам задержки пика в колонке) расчетные кривые для модели НИВ отличаются от экспериментальных самой формой кривых. При малых скоростях (большие времена задержки выхода пика) различие между моделями, в соответствии с предсказаниями теории, уменьшается, но модель НИВ, тем не менее, хуже согласуется с экспериментальными данными.

На рис. 2 в качестве иллюстрации вышесказанному представлены типичные выходные кривые, полученные по двум теоретическим моделям для значений параметров моделей, соответствующих минимальному отклонению от экспериментальных данных.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ СКОРОСТИ ГАЗОВОГО ПОТОКА

Полученная в рамках модели РД совокупность данных, отражающая зависимость ВЭТТ от скорости газового потока для каждой из исследованных партий цеолитов, была обработана с использованием метода наименьших квадратов согласно известной формуле Ван Димтера [11]

$$h = a_1/v + a_2 + a_3v. \quad (12)$$

Данные табл. 2 для цеолита NaX аппроксимируются единым для двух адсорбатов (N_2 и O_2) уравнением

$$h = 0.196/v + 0.101 + 0.302v \quad (13)$$

и для цеолита СаА уравнением

$$h = 0.198/v + 0.067 + 0.047v. \quad (14)$$

В обоих случаях погрешность определения коэффициентов составляет менее 3%. Более высокие значения h на цеолите NaX связаны, очевидно, с большим размером гранул исследованной партии цеолита NaX по сравнению с СаА (см. табл. 1).

Первое слагаемое в формуле Ван Димтера описывает вклад в продольную дисперсию собственно молекулярной диффузии адсорбата в газовой фазе с учетом геометрических особенностей слоя сорбента и с приемлемой точностью может быть оценено в предположении $a_1 = \epsilon\chi D$, где D – коэффициент молекулярной диффузии, χ – коэффициент извилистости траектории диффузии. Это слагаемое доминирует при малых скоростях газового потока. Как следует из (13) и (14), экспериментальная величина коэффициента a_1 практически не зависит от типа цеолита.

Второе слагаемое принято интерпретировать как вклад “вихревой” диффузии, обусловленной сложным характером движения частиц подвижной фазы в слое, а третье слагаемое обычно относят на счет влияния конечной скорости межфазного массопереноса [12]. Выявленный значительный вклад третьего слагаемого формулы Ван Димтера в случае цеолита NaX, на первый взгляд, противоречит выводу о высокой степени адекватности квазиравновесной модели динамики адсорбции в исследуемой системе по сравнению с моделью НИВ, основанной как раз на гипотезе о решающей роли сопротивления межфазному массопереносу.

В связи с этим кажущимся противоречием нами были поставлены независимые дополнительные эксперименты, направленные на прямое подтверждение лежащих в основе РД физических предположений.

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРНЫХ ВРЕМЕН УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ АЗОТА И КИСЛОРОДА

Адсорбер с плотно упакованным слоем цеолита массой ~20 г соединяли коротким металлическим капилляром с калиброванным пустым сосудом. Адсорбер и сосуд были снабжены системой пневмоклапанов, которые позволяли независимо вакуумировать или заполнять газом отдельные части системы. Кроме того, в сосуде находился тензодатчик с выходом через усилитель малых токов и аналого-цифровой преобразователь на персональный компьютер, что давало возможность непрерывно записывать в память компьютера давление в системе как функцию времени.

В экспериментах по адсорбции сосуд предварительно заполняли адсорбатом (азотом либо

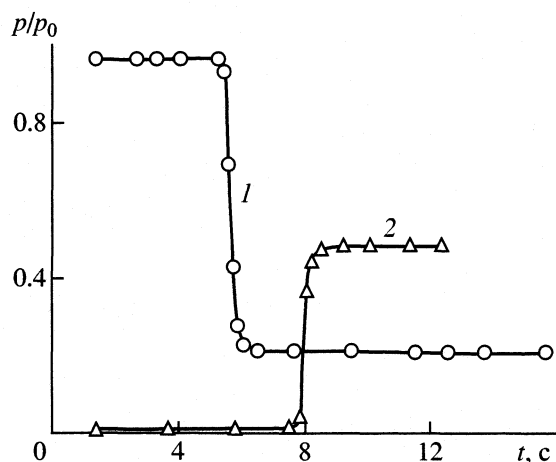


Рис. 3. Типичные кинетические кривые адсорбции (1) и десорбции (2) азота на цеолите NaX.

кислородом) до определенного начального давления, а адсорбер вакуумировали до $\sim 10^{-2}$ Торр. После этого клапан, соединяющий сосуд и адсорбер, открывали и регистрировали во времени падение давления в сосуде. В экспериментах по десорбции сосуд также предварительно вакуумировали до $\sim 10^{-2}$ Торр, а адсорбер заполняли адсорбатом до определенного равновесного давления. После этого клапан, соединяющий сосуд и адсорбер, открывали и регистрировали во времени рост давления в сосуде. Кроме того, по такой же методике были проведены “холостые” эксперименты с неадсорбирующимся гелием для оценки скорости установления механического равновесия (т.е. выравнивания давления газа) в системе адсорбер–калиброванный сосуд. На рис. 3 представлены типичные кинетические кривые изменения давления газа в опытах с цеолитом NaX.

Добиваясь высокого разрешения по времени (~ 0.005 с), можно было достаточно точно выделить те интервалы времени, на которые приходится не менее 90% итогового изменения давления. Средняя по всем параллельным экспериментам с адсорбцией и десорбцией азота и кислорода протяженность соответствующих интервалов времени составляла 0.49–0.53 с. Эту величину можно принять за оценку времени установления полного равновесия в системе. По результатам “холостых” экспериментов с гелием время установления механического равновесия оказалось равным 0.36 с. Отсюда время установления собственно адсорбционного равновесия в системе можно оценить как разность этих двух величин, т.е. как 0.13–0.19 с, что на два-три порядка меньше времени протекания процессов сорбции и десорбции адсорбата в динамических условиях в колонке (которое определяется временем прохождения размытого пика адсорбата через фиксированное сечение колонки). Из приведенных результатов

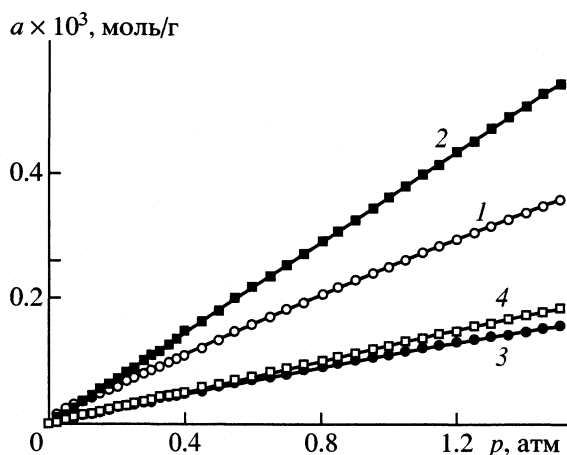


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота (1, 2) и кислорода (3, 4) на цеолитах NaX (1, 3) и CaA (2, 4).

следует, что при анализе динамики процессов адсорбции (десорбции) азота и кислорода на цеолитах вполне допустимо использовать предположение о квазиравновесном характере этих процессов.

В ходе выполнения кинетических экспериментов с использованием предельных равновесных значений давления были определены изотермы равновесия адсорбции азота и кислорода на исследуемых образцах цеолитов (рис. 4). По наклону начальных участков этих изотерм найдены значения равновесных коэффициентов адсорбции газов для области малых заполнений поверхности адсорбата (коэффициентов Генри). Сравнение их с величинами, определенными из динамических экспериментов по модели РД, представлено в табл. 3.

Следует заметить, что в области малых заполнений адсорбция компонентов воздуха на цеолитах точнее описывается линейными изотермами, чем степенными функциями, удобными для аппроксимации равновесных данных в широком диапазоне изменения давлений [6]. Удовлетворительное согласие между значениями коэффициентов Генри, найденными из независимых экспериментов, также свидетельствует об адекватности модели РД.

Таблица 3. Сравнение коэффициентов Генри, найденных из изотерм равновесия адсорбции (1) и вычисленных из динамических экспериментов по модели РД (2)

Цеолит	1		2	
	N ₂		O ₂	
NaX	6.63	7.01	2.74	2.36
CaA	10.40	10.97	3.11	3.19

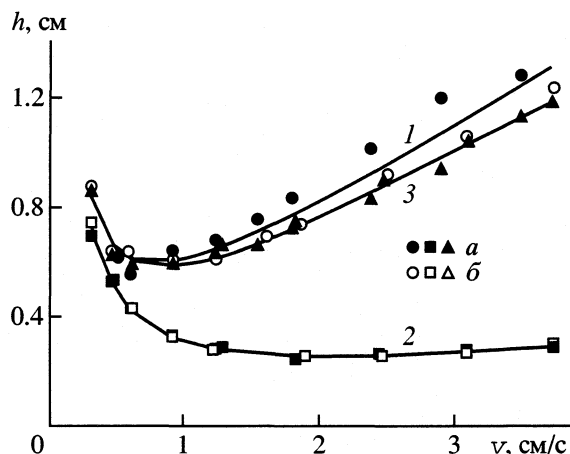


Рис. 5. Экспериментальные зависимости линейного размера h (ВЭТТ) модели РД от скорости газового потока в слоях цеолитов NaX (1) и CaA (2), а также в слое металлических шариков (3); а – опыты с вводом азота, б – кислорода; сплошные линии – расчет по уравнениям (13)–(15).

ПРОДОЛЬНАЯ ДИСПЕРСИЯ В СЛОЕ ИНЕРТНОГО МОДЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Прямые измерения скорости адсорбции и десорбции компонентов воздуха показали, что в исследованных системах рост ВЭТТ с увеличением скорости газового потока (значительный в случае крупнозернистого NaX) не может быть объяснен наличием внешне- или внутридиффузионного торможения межфазного массообмена. Чтобы продемонстрировать, что в данном случае действует иной механизм продольной дисперсии, мы поставили специальные эксперименты по измерению дисперсии тех же газов в слое полированных металлических шариков того же размера (2.4 мм), что и средний диаметр гранул цеолита NaX.

Методика в точности соответствовала описанному выше экспериментам по динамике адсорбции газов в слое цеолита. Выходные кривые обрабатывали по тому же уравнению (5) модели РД с определением в качестве неизвестных параметров значений Γ и h . Как и следовало ожидать, для слоя инертного материала указанная обработка приводила к пренебрежимо малым значениям коэффициентов адсорбции газов Γ . На рис. 5 приведены результаты обработки экспериментов с металлическими шариками в сравнении с соответствующими данными для цеолитов.

Экспериментальная зависимость характерного линейного размера h от скорости газового потока аппроксимируется уравнением

$$h = 0.198/v + 0.087 + 0.296v. \quad (15)$$

Обращает на себя внимание совпадение первого и третьего членов разложений h (13) и (15) для слоя цеолита NaX и слоя металлических шариков. Это

доказывает не только идентичность диффузионного механизма дисперсии в области малых скоростей газового потока, но и идентичность конвективно-диффузионного механизма дисперсии в области высоких скоростей. В промежуточной области, по-видимому, проявляются особенности структуры порового пространства и, следовательно, режимов обтекания гранул в слоях разных материалов.

С точки зрения теории конвективной диффузии, полученный результат можно считать закономерным. Действительно, пропорциональность линейного размера h скорости потока означает пропорциональность эффективного коэффициента продольной дисперсии E квадрату скорости. Именно такая зависимость $E(v)$ была теоретически установлена Тейлором для дисперсии вещества в ламинарных потоках [13]. Эта же зависимость вытекает из так называемой составной модели движения среды в насадочной колонне, подразумевающей, что поток неоднороден по поперечному сечению колонны и может быть условно разбит на две составные части, движущиеся с разной средней скоростью, между которыми происходит непрерывный обмен веществом [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh K., Jones J. // Chem. Eng. Sci. 1997. V. 52. № 18. P. 3123.
2. Lignieres J., Pullumbi P. // Proc. of 6-th Intern. Conf. on Fundament of Adsorption. France, 24–28 May 1998. L. etc.: Elsevier, 1998. V. 6. P. 719.
3. Rege S.U., Yang R.T., Buzanowski M.A. // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. № 21. P. 4827.
4. Sirgar S. // Adsorption. 2000. V. 6. P. 359.
5. Miller G.W., Knaebel K.S., Ikels K.G. // AIChE J. 1987. V. 33. № 2. P. 194.
6. Бельнов В.К., Сафонов М.С. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3.
7. Бельнов В.К., Борисов С.А., Воскресенский Н.М. и др. // Теор. основы хим. технологии. 1982. Т. 16. № 2. С. 211.
8. Сафонов М.С., Потешнов В.А. // Современные проблемы физической химии. Т. 10. Вопросы разделения и очистки веществ / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина, В.И. Горшкова. М.: Изд-во МГУ, 1978, С. 106–133.
9. Сафонов М.С., Лариков А.А., Евдокимов С.В. и др. // Теор. основы хим. технологии. 1982. Т. 16. № 5. С. 604.
10. Митрофанов В.Б. Об одном алгоритме многомерного случайного поиска. М.: Изд-во ин-та прикл. математики, 1974.
11. Van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A. // Chem. Eng. Sci. 1956. V. 5. № 1. P. 271.
12. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
13. Taylor G.J. // Proc. Roy. Soc. 1953. V. A219. № 1137. P. 186.
14. Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. // Современные проблемы физической химии. Т. 10. Вопросы разделения и очистки веществ / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина, В.И. Горшкова. М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 72–105.

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА ПЕРЕХОД ОТ СИНЕРГИЗМА К КОНКУРЕНЦИИ ПРИ СОРБЦИИ ЛИЗОЦИМА И РИБОНУКЛЕАЗЫ НА КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНИТЕ

© 2002 г. А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова, Е. Н. Павлова

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: demin@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 13.06.2001 г.

В широком диапазоне значений pH определены условия максимального связывания лизоцима и рибонуклеазы на карбоксильном катионите. Показано, что в условиях, близких к условиям максимального связывания, наблюдается гистерезис восходящей и нисходящей ветвей изотерм, т.е. отсутствует сдвиг равновесия при уменьшении концентрации белка в растворе; при этом в случае последовательной сорбции двух белков сорбция второго белка идет без вытеснения первого за счет взаимодействий белок–белок. Установлено, что уменьшение степени ионизации полиэлектролитных цепей или перезарядка белка при изменении pH ослабляет электростатическое взаимодействие белок–сорбент и приводит к осуществлению конкурентного механизма сорбции белков.

Исследование взаимодействия бинарных белковых смесей с высокеемкостными сорбентами для препаративной ионообменной хроматографии показывает, что процесс взаимодействия осложнен явлениями синергизма. В условиях, близких к условиям максимального связывания, определяется значениями pH раствора, отсутствует вытеснение одного белка другим. Более того, при сорбции в статических условиях увеличивается поглощение белка в присутствии второго белкового компонента [1–3]. Синергетические явления возникают в результате межбелковых взаимодействий в фазе сорбента и ведут к ухудшению хроматографического разделения белковых смесей [4]. Отход от условий максимального связывания при изменении pH приводит к ослаблению этих явлений и переходу к конкурентному механизму связывания белков. Экспериментально такой переход был продемонстрирован для систем, включающих карбоксильный катионит (сополимер метакриловой кислоты с N, N'-гексаметилендиметакриламидом) и модельные пары белков: лизоцим–цитохром c, цитохром c – рибонуклеаза [5, 6]. При pH 5.5 в условиях максимального связывания белков наблюдали синергетические эффекты. При pH 7.5, когда положительный заряд белков уменьшается, ослабевает электростатическое взаимодействие белок–катионит, при этом процессы сорбции из бинарных растворов идут в соответствии с конкурентной моделью многокомпонентной сорбции. К такому же переходу от синергизма к конкуренции должно приводить и уменьшение степени диссоциации карбоксильных групп катионита. Данная работа была предпринята с целью более детального изучения влияния pH

раствора на выбор механизма многокомпонентной сорбции. Исследование было проведено в системе лизоцим–рибонуклеаза–карбоксильный катионит КМДМ-2-7,5. В широком диапазоне pH были исследованы процессы последовательной сорбции белков, результаты сопоставлены с изменением набухания катионита, изменением степени диссоциации его карбоксильных групп и изменением заряда белков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали рибонуклеазу из поджелудочной железы быка (НПО “Биолар”, Олайне) и лизоцим из куриных яиц (НПО “Ферейн”, Москва). Белки очищали дополнительным фракционированием на Сефадексе G-50. Карбоксильный катионит КМДМ-2-7,5 синтезировали путем сополимеризации метакриловой кислоты с N, N'-этилендиметакриламидом в 10%-ном растворе уксусной кислоты в воде, т.е. в условиях образования гетеросетчатых структур [7]. Использовали фракцию сорбента 100–200 мкм. Потенциометрическое титрование катионита осуществляли 0.1 н. NaOH в 0.1 н. KCl методом отдельных навесок. Полная обменная емкость сорбента по ионам натрия составляет 9.8 мг-экв/г. Удельный объем сорбента при различных значениях pH ($V_{уд}$) и степень диссоциации карбоксильных групп сорбента (α) определяли методами, описанными в [8].

Процессы сорбции лизоцима и рибонуклеазы изучали в статических условиях в 0.1 М буферных растворах при 22°C. Использовали следующие буферные растворы: для pH 2.8 – цитратный, для pH от 3.0 до 6.0 – ацетатный, для pH от 6.2 до 7.4 –

фосфатный. В стеклянные флаконы заливали по 10 мл белкового раствора с различными концентрациями, затем добавляли навески сорбента (10 мг). Экспериментально установлено, что после перемешивания в течение 2 суток не наблюдается изменений концентрации сорбата. Концентрацию белка в растворе определяли по оптической плотности при длине волны 278 нм и по реакции с красителем Coomassie blue [9] и рассчитывали молярную концентрацию белка в сорбенте. После этого из флаконов отбирали по 8 мл раствора и добавляли 8 мл буфера, из которого вели сорбцию. После перемешивания в течение 2 суток измеряли концентрацию белка в растворе и определяли, происходит или нет сдвиг межфазного равновесия для модельного белка.

При моделировании процессов многокомпонентной сорбции проводили эксперименты по последовательной сорбции двух белков в статических условиях. Для этого после завершения сорбционного процесса в системе катионит–раствор индивидуального белка во флакон добавляли второй белок и после перемешивания в течение 2 сут определяли концентрации белков в бинарном растворе. Концентрации белков в смешанных растворах определяли на микроколоночном жидкостном хроматографе “Милихром” (НПО “Научприбор”, г. Орел). Условия эксперимента описаны в работе [1].

Для проведения динамических экспериментов сорбент помещали в стальную колонку “Милихрома” (2 × 62 мм). Сорбцию раствора белка с концентрацией 1 мг/мл вели со скоростью 5 мкл/мин. После насыщения сорбента одним из белков через колонку пропускали раствор второго белка. При сорбции из смешанного раствора использовали раствор с равными концентрациями рибонуклеазы и лизоцима с общей концентрацией 2 мг/мл. После насыщения сорбента белками колонку промывали водой и затем проводили десорбцию белков 0.3%-ной ортофосфорной кислотой. Предварительно было показано, что в таких условиях происходит полная десорбция белков, использованных в работе. Концентрации белков в элюционном пике определяли методом ВЭЖХ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены параметры катионита КМДМ-2-7,5 и значения сорбционной емкости катионита по лизоциму и рибонуклеазе при различных значениях pH. При всех указанных в таблице значениях pH исследованы сорбция лизоцима и рибонуклеазы из индивидуальных растворов и последовательная сорбция белков. Зависимость поглощения этих белков от pH представлена на рис. 1. Появление максимумов на зависимостях сорбционной емкости сорбентов по белкам от pH определяется разнонаправленным изменением ио-

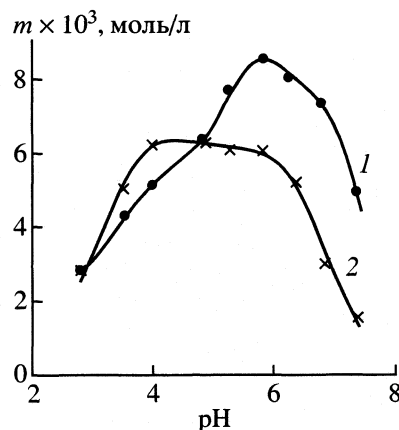


Рис. 1. Сорбция лизоцима (1) и рибонуклеазы (2) на КМДМ-2-7,5 в зависимости от pH равновесного раствора.

низации функциональных групп сорбента и заряда белка. Влияние этих параметров рассмотрено в модели, которая предполагает, что преобладающую роль в связывании белков с ионообменными сорбентами играет электростатическое притяжение [10]. Расчетные величины pH для максимумов сорбции рибонуклеазы и лизоцима составляют 5.8 и 8.4 соответственно. Для карбоксильных катионитов как правило экспериментальные величины сдвинуты в сторону более низких степеней диссоциации по сравнению с расчетными. Дело в том, что сорбция белков на водородной форме карбоксильного катионита при очень низких степенях диссоциации возможна за счет переноса протонов карбоксильных групп катионита на карбоксильные группы аминокислот, входящих в состав белка [11]. При этом помимо увеличения степени диссоциации групп катионита происходит увеличение общего положительного заряда белка.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции лизоцима и рибонуклеазы для нескольких значений

Характеристики катионита КМДМ-2-7,5 при различных pH (m – сорбционная емкость по белку, моль/л)

pH	$V_{уд}$, мл/г	α	$m_{лиз} \times 10^3$	$m_{риб} \times 10^3$
2.8	6.8	0.01	2.7	2.7
3.5	6.8	0.02	4.3	5.0
4.0	7.6	0.05	5.2	6.1
4.8	8.8	0.115	6.2	6
5.2	9.3	0.17	7.8	5.8
5.8	10.1	0.29	8.3	5.6
6.2	10.6	0.39	7.6	5.0
6.8	11.2	0.54	7.2	3.1
7.4	12.2	0.70	4.7	1.4

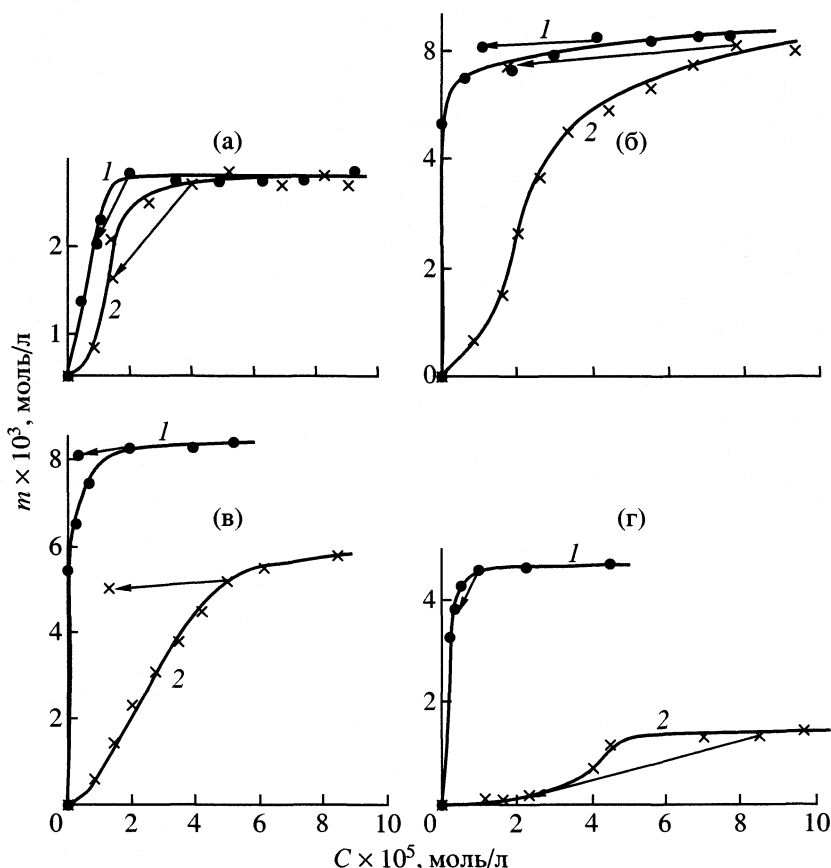


Рис. 2. Изотермы сорбции лизоцима (1) и рибонуклеазы (2) на КМДМ-2-7,5 при различных рН: а – 2.8, б – 4.8, в – 5.8, г – 7.4. Стрелки указывают на распределение рибонуклеазы и лизоцима между катионитом и раствором при разбавлении равновесного раствора в 5 раз.

рН (по оси абсцисс отложена остаточная равновесная концентрация белка). Изотермы сорбции лизоцима имеют сильно выпуклый характер, приближаясь к прямоугольным. Чтобы не загромождать рисунок, для каждого значения рН данные экспериментов по разбавлению указаны лишь для одной концентрации. В диапазоне рН 3.5–6.8 при разбавлении равновесного раствора белка буферным раствором, из которого шла сорбция, не происходит заметного перераспределения белка между фазами сорбента и раствора. Прочное связывание белка с сорбентом приводит к наличию гистерезиса между восходящей и нисходящей ветвями изотермы. Согласно [12], связывание белка обратимо, если энергия его взаимодействия с заряженной поверхностью невелика, и, если число точек взаимодействия для молекулы белка не превышает единицы. В случае множественных контактов с поверхностью суммарная энергия взаимодействия достигает больших величин. Для десорбции необходимо разорвать все контакты одновременно, что как правило достигается лишь при изменении рН раствора, ионной силы или добавлении органического растворителя.

При рН 2.8 степень ионизации карбоксильных групп катионита ($pK = 6.65$) ничтожно мала, подавлена и ионизация карбоксильных групп белка: для аспарагиновой кислоты $pK = 3.9$, для глутаминовой – 4.2, для концевой карбоксильной группы – 2.2. Тем самым перенос протонов, указанный выше, может происходить лишь на концевую карбоксильную группу и электростатическое взаимодействие белок–сорбент подавляется. При рН 7.4 преобладание положительно заряженных аминокислотных остатков белков над отрицательно заряженными становится слишком незначительным, для того чтобы обеспечить прочное связывание с сорбентом. Как видно из рис. 2, гистерезис изотерм при значениях рН 2.8 и 7.4 отсутствует. Для этих значений рН наблюдается перераспределение белков между фазами сорбента и раствора при разбавлении равновесного раствора, т.е. частичная десорбция белка.

На рис. 3 в виде гистограмм представлены результаты сорбции лизоцима и рибонуклеазы из индивидуальных растворов, а также последовательной сорбции белков. Результаты последовательной сорбции двух белков показывают, что конкурентная сорбция наблюдается лишь при

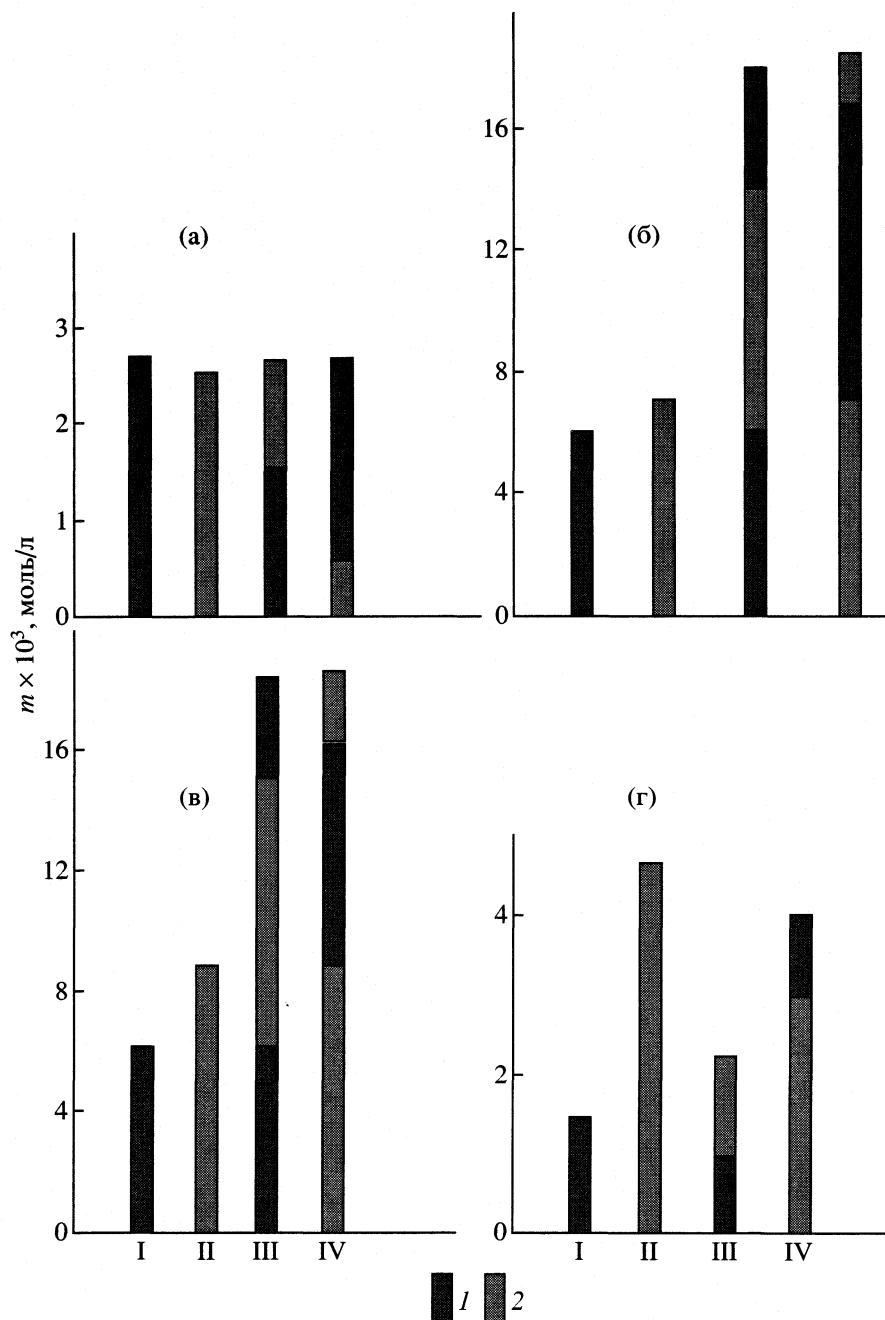


Рис. 3. Сорбция рибонуклеазы (1) и лизоцима (2) катионитом КМДМ-2-7,5 при различных pH (а-г – см. рис. 2); гistogramмы I и II – сорбция из индивидуальных растворов, III и IV – последовательная сорбция; внизу белок, сорбированный на первом этапе.

pH 2.8 и 7.4. При всех остальных значениях pH второй белок не только не может вытеснить первый из сорбента, но, сорбируясь, сам вызывает дополнительную сорбцию первого, т.е. наблюдается синергетическая сорбция.

При пропускании через колонку с КМДМ-2-7,5, насыщенным белком, раствора второго белка при значениях pH в диапазоне 3.5–6.8 вытесняется незначительное количество предварительно сорбированного белка. По-видимому, вытесняется

менее связанный слой, сорбция которого прошла за счет связей белок–белок, и его место занимают молекулы второго белка. В сорбированном состоянии оказываются два белка: первый, связанный в основном с карбоксильными группами сорбента, и второй, связанный за счет взаимодействия между белками. В результате при десорбции в элюционном пике выходит смесь рибонуклеазы и лизоцима. При сорбции из совместного раствора в диапазоне pH 3.5–6.8 соотношение белков в

фазе сорбента близко к соотношению их в фазе раствора. При рН 2.8 и 7.4 пропускание через колонку с катионитом раствора второго белка приводит к полному вытеснению белка, сорбированного на первом этапе. При пропускании через колонку смешанного белкового раствора при рН 2.8 идет избирательная сорбция лизоцима: содержание лизоцима в фазе сорбента в 4 раза превышает содержание рибонуклеазы. При рН 7.4 лизоцим подавляет сорбцию рибонуклеазы: анализ элюционного пика показывает лишь следовые количества рибонуклеазы. Таким образом, селективное насыщение сорбента одним из компонентов многокомпонентной сорбции белков. Одним из факторов, влияющих на выбор между конкуренцией и синергизмом, является величина рН раствора, из которого ведется сорбция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демин А.А., Дынкина И.М. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 718.
2. Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В. // Там же. 1996. Т. 70. № 11. С. 2059.
3. Demin A.A., Mogilevskaya A.D., Samsonov G.V. // J. Chromatogr. 1997. V. 760. P. 105.
4. Демин А.А., Папукова К.П., Никифорова Е.С., Павлова Е.Н. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 625.
5. Меленевский А.Т., Чижова Е.Б., Папукова К.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1693.
6. Меленевский А.Т., Чижова Е.Б., Папукова К.П. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1454.
7. Папукова К.П., Никифорова Е.С., Юрченко В.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 12. С. 2033.
8. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
9. Sano K., Kanamori K., Shiba A., Naha M. // Anal. Biochem. 1981. V. 113. P. 197.
10. Демин А.А., Чернова И.А., Потапенко В.Е. и др. // Прикл. биохим. и микробиол. 1999. Т. 35. № 4. С. 382.
11. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
12. Andrade J.D., Hlady V. // Ann. New York Acad. Sci. 1987. V. 516. P. 158.

УДК 541.64

**ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ
ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И $KMnO_4$
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2002 г. В. А. Жорин*, М. Р. Киселев**, Т. П. Пуряева**,
А. Н. Зеленецкий***, Г. М. Плавник**, В. И. Ролдугин**

Российская академия наук

** Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

*** Институт физической химии, Москва*

**** Институт синтетических полимерных материалов, Москва*

Поступила в редакцию 24.10.2001 г.

Смеси порошков ПЭ и $KMnO_4$ с содержанием $KMnO_4$ от 20 до 80 мас. % подвергли пластическому деформированию на аппаратах высокого давления типа наковален Бриджмена при давлении 2 ГПа. Установлено, что в образцах, обработанных под давлением, протекает экзотермический процесс с энтальпией 400–600 Дж/г; методом РСА, показано, что образцы после обработки под давлением находятся в рентгеноаморфном состоянии; восстановление кристаллической структуры происходит при нагревании образцов до 90–95°C. Отмечено, что протекание экзотермического процесса может быть связано с рекристаллизационными процессами в аморфизованных образцах.

Пластическое деформирование твердых тел, проводимое на аппаратах высокого давления типа наковален Бриджмена, приводит к значительным искажениям их кристаллической структуры [1, 2]. Методом аннигиляции позитронов на образцах меди показано, что такая обработка приводит к увеличению концентрации дислокаций и вакансий, а также к формированию вакансионных кластеров [3]. В случае полимеров пластическое деформирование под высоким давлением приводит к аморфизации кристаллической фазы, как это было показано, например, в случае полипропилена и целлюлозы [4, 5]. В то же время, даже при самых жестких условиях обработки под давлением полностью аморфизовать кристаллическую фазу полиэтилена не удается.

Результаты работы [6] свидетельствуют о том, что обработка под высоким давлением порошкообразных смесей Cu–Al приводит к существенно более сильным изменениям структуры обоих компонентов по сравнению с наблюдавшимися при аналогичной обработке изменениями индивидуальных веществ. В [7] в результате исследования полимеризации акриламида при пластическом деформировании под давлением было установлено, что появление полимерной фазы сопровождается аморфизацией мономера. В случае пентаэритрита и полиэтилена обработка под давлением приводит к существенно более сильному разрушению кристаллической структуры низкомолекулярного компонента, чем в случае обработки под давлением только кристаллов пентаэритрита [6].

Таким образом, индивидуальные низкомолекулярные кристаллические вещества со связями разного типа не удается перевести в аморфное состояние за счет пластического деформирования под высоким давлением. Существенно большие изменения структуры можно зафиксировать в бикомпонентных смесях порошкообразных веществ, подвергнутых обработке под высоким давлением. Это обстоятельство позволяет высказать предположение о возможном механизме процесса структурообразования, протекающего при деформировании под давлением и после его завершения. Вполне возможно, что непосредственно при деформировании происходит дробление кристаллических веществ до ультрадисперсного состояния, которое сохраняется вплоть до окончания пластического течения и начала сброса давления. При снятии давления раствормживается атомно-молекулярная подвижность, и в веществах активно протекают релаксационные (рекристаллизационные) процессы. В результате удается зафиксировать лишь остаточные проявления процессов, имеющих место при пластическом деформировании под давлением. В смесевых образцах присутствие второго компонента может препятствовать развитию релаксационных процессов и наблюдаемое состояние структуры оказывается близким к тому, которое формируется непосредственно в процессе деформирования. Это может быть особенно оправдано для низкомолекулярных веществ и гибкоцепных полимеров типа полиэтилена.

Таким образом, исследование поведения и свойств бинарных смесей компонентов, различающихся по типу химической связи, прошедших

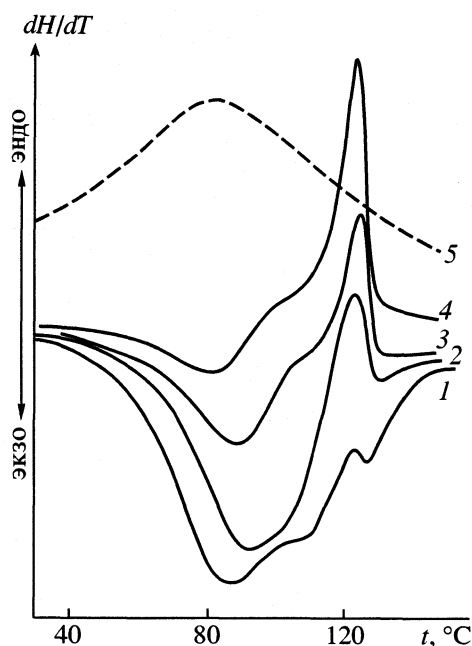


Рис. 1. Термограммы смесей ПЭВП–KMnO₄: 1 – 80, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 20 мас. % KMnO₄, 5 – KMnO₄ после обработки под давлением.

обработку под давлением, может способствовать пониманию механизма их пластического деформирования в таких жестких условиях и созданию материалов с ультрадисперсной структурой. При этом, чем сильнее различие в поверхностных энергиях компонентов, тем большие изменения в структуре наблюдаются после деформирования под высоким давлением [8].

В данной работе проведено исследование образцов смесей ПЭВП с перманганатом калия (KMnO₄) подвергнутых пластическому деформированию при высоком давлении, методом ДСК и рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали реакторный порошок СВМПЭ с $M_w = 1.8 \times 10^6$, степень кристалличности 40–45%, $t_{пл} = 130^\circ\text{C}$, полученный на модифицированном катализаторе Циглера–Натта, а также химически чисты KMnO₄. Смеси выбранных компонентов готовили перемешиванием в ступке. Обработку под давлением проводили на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена при 2 Гпа с наковальнями из каленой стали ХВГ с рабочим диаметром 20 мм при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, угол поворота наковален составлял 600 град. После обработки под давлением образцы представляли собой диски диаметром 20 мм; анализу подвергалась кольцевая зона 10–20 мм. Анализы образцов проводили на калориметре МАС ДСМ-2М (скорость нагревания образцов составляла 2, 8 и 32 град/мин; масса – 25 мг) и

дифрактометре ДРОН-2 на медном монохроматизированном излучении в режиме отражения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На термограммах исходного ПЭВП присутствует одиночный пик с максимумом при 130°C и энтальпией плавления 120–130 Дж/г. После обработки под давлением максимум пика смещается на несколько градусов в сторону низких температур, а энтальпия плавления возрастает до 160 Дж/г [8]. В случае исходного KMnO₄ в исследованном диапазоне температур никаких тепловых эффектов зарегистрировать не удается. После пластического деформирования проявляется широкий эндотермический пик в диапазоне температур 30–150°C с энтальпией 40–50 Дж/г (рис. 1), который полностью отжигается при нагревании образцов до 150°C , и при повторном нагревании образца эндотермический пик уже не регистрируется. На термограммах исходных смесей КМО с ПЭВП присутствует только эндотермический пик, соответствующий плавлению ПЭВП. Аналогично выглядят и термограммы смесей, подвергнутых воздействию одного только высокого давления.

Калориметрический анализ образцов ПЭВП–KMnO₄ (80 мас. %), подвергнутых деформированию под давлением, показал, что на термограммах присутствует интенсивный экзотермический пик в температурном диапазоне 30–150°C, на фоне которого при 123°C слабо проявляется пик плавления ПЭВП (рис. 1). Суммарная энтальпия тепловых процессов в таких образцах, рассчитанная на единицу массы образца, составили -380 Дж/г. Это значение получено без учета того, что энтальпия плавления ПЭВП имеет обратный знак и за счет перекрывания температурных диапазонов тепловых процессов снижается рассчитываемый из термограмм общий тепловой эффект.

Прогрев образцов до 150°C приводит к полному отжигу экзотермического пика: при повторном нагревании образцов на термограммах присутствует одиночный пик с максимумом при 117°C и энтальпией 120 Дж/г, описывающий плавление ПЭВП. Таким образом, обнаруженный экзотермический процесс связан с метастабильным состоянием смеси и полностью исключается при переплаве образцов.

Термограммы смесей с разными соотношениями компонентов, приведенные на рис. 1, позволяют проследить за изменениями интенсивности тепловых процессов в образцах, обработанных под давлением. В смесях KMnO₄ (80 мас. %) доминирующим является экзотермический процесс, на фоне которого плавление ПЭВП проявляется слабо. Энтальпия экзотермического процесса в этом случае составляет 380 Дж/г, что на самом деле за счет присутствия пика плавления ПЭВП является несколько заниженной величиной.

В смесях с ПЭВП (60 мас. %) пик плавления ПЭВП проявляется более отчетливо, однако

экзо- и эндопики существенно перекрываются. В этом случае энтальпия экзопроцесса составляет 300 Дж/г, а энтальпия плавления ПЭВП – 70 Дж/г (оба значения за счет перекрывания пиков занижены). При 40 и 20%-ном содержании в смесях KMnO_4 пики практически разделены и их интенсивность можно оценить с достаточно хорошей точностью.

На рис. 2 приведены результаты оценок интенсивностей экзо- и эндопроцессов, полученные на основе термограмм, из которых видно, что интенсивность экзопика, рассчитанная на единицу массы образца, монотонно уменьшается по мере снижения в смесях содержания KMnO_4 . Энтальпия плавления ПЭВП в смесях, в которых пики разделены на термограмме, практически остается постоянной. Эти данные позволяют говорить о том, что обнаруженный эффект не связан с химическими изменениями ПЭВП за счет присутствия KMnO_4 , являющегося сильным окислителем. Более того, интенсивность экзотермического пика, приведенная к массе содержащегося KMnO_4 , дает практически постоянную величину – 400–450 Дж/г. Этот факт, возможно, означает, что экзотермический процесс связан с присутствием в образцах KMnO_4 .

На рис. 3 приведены термограммы смесей ПЭВП– KMnO_4 (80 мас. %), обработку которых под давлением проводили при разных углах поворота наковален. На начальных стадиях деформирования (угол поворота наковален 50–100 град) на термограммах присутствует только пик плавления ПЭВП, максимум которого с увеличением степени деформирования смещается со 130°C до 125 и 115°C. Энтальпия плавления ПЭВП в обоих случаях составляет 190 Дж/г. В образце, полученном при повороте наковален на 100 град, на термограмме очень слабо проявляется экзотермический процесс: его энтальпию можно оценить в 4–5 Дж/г. Совершенно отчетливо экзотермический процесс наблюдается на термограммах при угле поворота наковален 200 град. Из-за сильного перекрывания экзопика и пика плавления ПЭВП невозможно оценить их интенсивность. Дальнейшее увеличение угла поворота наковален при обработке образцов приводит к термограммам, вид которых показан на рис. 1.

Появление на термограммах смесей образцов после обработки под давлением интенсивного экзотермического пика свидетельствует о протекании обратимых процессов структурной перестройки в компонентах смеси и о возможном интенсивном межфазном взаимодействии, реализуемом в процессе пластического деформирования под давлением.

Для выяснения природы экзотермического процесса в смесевых образцах термограммы получены для смеси ПЭВП– KMnO_4 (60 мас. %) не только при скоростях нагрева 8 град/мин, но и при 2 и 32 град/мин. Оказалось, что по мере увеличения скорости нагревания максимум экзопика смещается в высокотемпературную область от

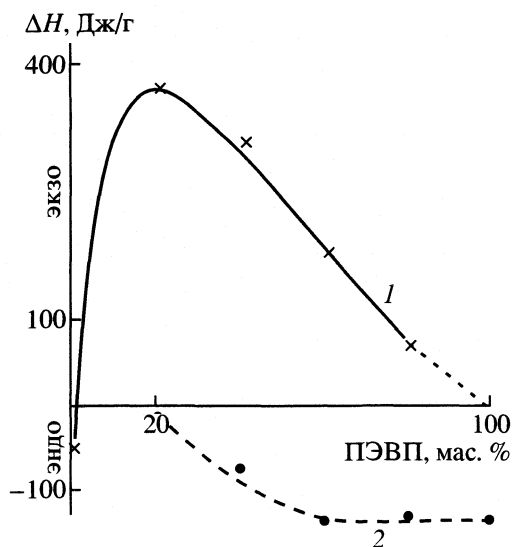


Рис. 2. Энтальпии экзопика (1) и плавления ПЭВП (2) в зависимости от соотношения компонентов в образцах.

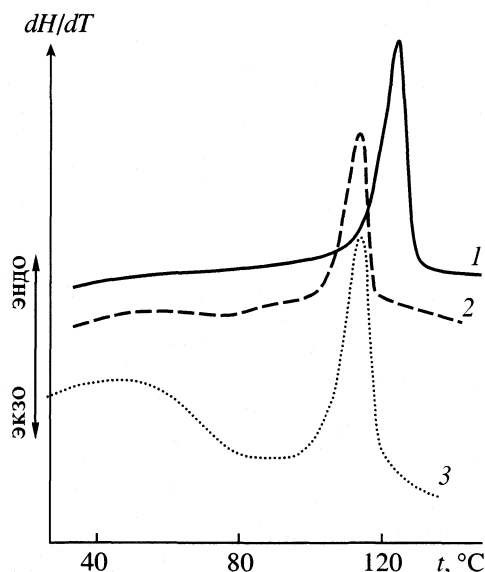


Рис. 3. Термограммы смесей ПЭВП– KMnO_4 (80 мас. %), полученные при разных углах поворота наковален: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 200 град.

66°C при скорости нагрева 2 град/мин до 82 и 105°C при скоростях нагрева 8 и 32 град/мин соответственно. При этом положение пика плавления ПЭВП на температурной шкале остается неизменным – максимум находится при 115°C.

Смещение максимума пика в сторону высоких температур и увеличение его интенсивности по мере увеличения скорости нагрева свидетельствуют о том, что этот пик описывает релаксационный процесс, а не фазовый переход, так как для фазового перехода характерно постоянство температуры его проявления и интенсивности при различных скоростях нагрева.

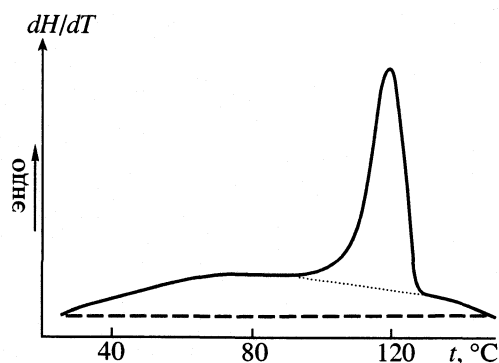


Рис. 4. Термограмма ПЭВП, отмытого от KMnO_4 .

После удаления одного из компонентов – KMnO_4 (отмыт водой) проанализированы термограммы второго компонента – ПЭВП. На рис. 4 приведена термограмма ПЭВП, который в смеси с KMnO_4 (60 мас. %) был подвергнут пластическому деформированию и выделен из смеси. Однако в образце ПЭВП сохраняется примерно 10–15 мас. % KMnO_4 , связанного или инкапсулированного фазой ПЭВП.

Приведенную на рис. 4 термограмму можно рассматривать как суперпозицию двух эндотермических пиков: высокотемпературного пика с максимумом при 120°C , относящегося к плавлению ПЭВП, и широкого пика в температурном диапазоне $30\text{--}150^\circ\text{C}$. Суммарный тепловой эффект эндотермических процессов (все что выше штриховой линии на термограмме), рассчитанный на единицу массы ПЭВП, составил 250 Дж/г ; энтальпия плавления ПЭВП, рассчитанная по площади пика, ограниченного пунктирной линией – 120 Дж/г . Эта величина совпадает с энтальпией плавления исходного ПЭВП. Таким образом, энтальпия плавления широкого эндотермического пика равна 130 Дж/г . Этот пик является метастабильным: после переплава образца при втором цикле нагревания его не удастся зарегистрировать. В этом случае на термограммах присутствует одиночный пик с максимумом при $118\text{--}120^\circ\text{C}$ и энтальпией $120\text{--}130\text{ Дж/г}$, соответствующий плавлению ПЭВП.

Тот факт, что после отмывки KMnO_4 на термограммах отсутствует экзотермический пик, является еще одним свидетельством в пользу того, что этот пик связан с присутствием в образцах KMnO_4 . Экзотермический пик является суперпозицией пиков плавления мелких кристаллитов [9]. Обнаружение его на термограммах отмытого ПЭВП в температурном диапазоне $30\text{--}130^\circ\text{C}$ позволяет заключить, что истинная интенсивность экзотермического пика в смесях с KMnO_4 может достигать $550\text{--}600\text{ Дж/г}$.

Рентгеноструктурный анализ образцов KMnO_4 , обработанных под давлением, показал, что кристалличность их структуры ухудшается: наблюдается небольшое уширение линий и изменения в соотношении интенсивности линий. Однако в це-

лом рентгеновский спектр образцов KMnO_4 , обработанных под давлением, соответствует спектру исходного вещества.

Нагревание образцов KMnO_4 , обработанных при высоком давлении, до $65\text{--}70^\circ\text{C}$ с выдержкой при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 20 мин приводит к тому, что кристалличность материала еще более ухудшается: происходит уширение линий, снижение их интенсивности. Возможно, что такие изменения в образцах находят свое отражение в виде широкого эндотермического пика на термограммах KMnO_4 .

На дифрактограммах образцов ПЭВП– KMnO_4 , обработанных под давлением, полностью отсутствуют какие-либо максимумы. Это означает, что материал образца находится в рентгеноаморфном состоянии. На дифрактограмме такого образца через два месяца хранения при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ появляются слабые линии. Это указывает на протекание рекристаллизационных процессов. Нагревание же аморфизованных образцов до $90\text{--}95^\circ\text{C}$ с выдержкой при этой температуре в течение 20 мин приводит практически к полному восстановлению кристаллической структуры; при этом на дифрактограммах четко различаются как линии КМО, так и линии орторомбической кристаллической структуры ПЭВП.

Таким образом, в процессе обработки под давлением смесей они переходят в рентгеноаморфное состояние. Это означает, что размер упорядоченных областей не может превышать нескольких десятков – сотен нанометров. При нагревании таких образцов происходит восстановление кристаллической структуры как KMnO_4 , так и ПЭВП. В случае KMnO_4 процесс восстановления сопровождается выделением энергии – так называемой запасенной энергии деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Максимычев А.В., Кушнерев М.Я. и др. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 11. С. 2772.
2. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Там же. 1985. Т. 59. № 12. С. 3052.
3. Кевдина И.Б., Жорин В.А., Шанторович В.П. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 394.
4. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луцко Ю.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. № 12. С. 2677.
5. Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г. и др. // Там же. 1986. Т. 28Б. № 9. С. 712.
6. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 1. С. 135.
7. Жорин В.А., Конькова Т.С., Матухина Е.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 11. С. 1861.
8. Жорин В.А., Свистунов В.С., Зеленецкий А.Н. и др. // Там же. 1999. Т. 41А. № 4. С. 687.
9. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Там же. 1982. Т. 24А. № 5. С. 953.

КИСЛОТНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ ПОРФИРИНОВ В СРЕДЕ ХЛОРНАЯ КИСЛОТА–АЦЕТОНИТРИЛ

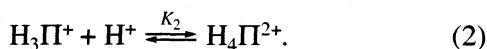
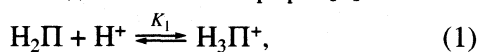
© 2002 г. О. В. Малкова, В. Г. Андрианов, Н. И. Исламова

Ивановский государственный химико-технологический университет

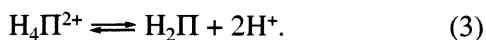
Поступила в редакцию 12.02.2001 г.

Исследована кинетика кислотной диссоциации протонированных форм тетрафенилпорфина, 5-этил-октаэтилпорфина и гексаметилдибутилмоноазапорфина в ацетонитриле в интервале 298–318 К. Рассчитаны кинетические параметры реакции самопроизвольного депротонирования ($k_{эфф}$, E_a , ΔS^\ddagger) указанных порфиринов. Сделано предположение, что лимитирующей стадией процесса диссоциации протонированных форм порфиринов в среде хлорная кислота–ацетонитрил является стадия образования ионной соли $\geq N \cdots H^+ \cdots ClO_4^- \cdot HClO_4$.

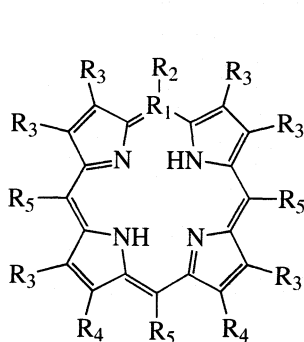
Порфирины в протонодонорных средах подвергаются ступенчатому протонированию с образованием моно- и дикатионных форм [1]:



Процесс образования протонированных форм порфиринов в среде хлорная кислота–ацетонитрил для системы с неустойчивым равновесием является обратимым и самопроизвольным, причем обратная реакция превращения протонированной формы порфирина в нейтральную молекулу сопровождается понижением, а не повышением кислотности среды, хотя в результате реакции высвобождаются протоны:



В связи с этим нами было проведено исследование таких реакций с неустойчивым равновесием с целью выявления закономерностей самопроизвольного понижения кислотности раствора при депротонировании катионных форм тетрафенилпорфина ($H_4TФP^{2+}$) (I), β -гексаметил- β -дибутил-мезо-моноазапорфина ($H_3(CH_3)_6(C_4H_9)_2MAP^+$) (II) и 5-этил- β -октаэтилпорфина ($H_4(5-C_2H_5)OЭP^{2+}$) (III):



- I:
 $R_1 = CH,$
 $R_2 = R_5 = C_6H_5,$
 $R_3 = R_4 = H;$
 II:
 $R_1 = N,$
 $R_2 = R_5 = H,$
 $R_3 = CH_3,$
 $R_4 = C_4H_9;$
 III:
 $R_1 = CH,$
 $R_2 = R_3 = R_4 = C_2H_5,$
 $R_5 = H.$

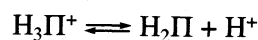
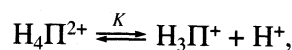
Ранее в [2–4] для указанных порфиринов были определены ступенчатые константы диссоциации протонированных форм в той же среде (использовался метод спектрофотометрического титрования с одновременным потенциометрическим определением кислотности среды).

Для исследования скорости реакции депротонирования порфиринов в среде хлорная кислота–ацетонитрил нами использован спектрофотометрический метод в интервале 288–318 К. На основании опытных данных по изменению оптической плотности раствора порфирина в единицу времени сделан вывод, что реакция депротонирования катионных форм исследованных порфиринов имеет первый порядок. Рассчитаны эффективные константы скорости депротонирования как дикатионных, так и монокатионных форм порфиринов по уравнениям:

$$k_{эфф}^{2+} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[H_4P^{2+}]_0}{[H_4P^{2+}]_\tau}, \quad (4)$$

$$k_{эфф}^+ = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[H_3P^+]_0}{[H_3P^+]_\tau}, \quad (5)$$

где $k_{эфф}^{2+}$ и $k_{эфф}^+$ – эффективные константы скорости реакции депротонирования ди- и монокатионных форм порфиринов, τ – время реакции, за которое концентрация $[H_4P^{2+}]_0$ и $[H_3P^+]_0$ понизилась до $[H_4P^{2+}]_\tau$ и $[H_3P^+]_\tau$. Значения кинетических параметров реакции кислотной диссоциации катионных форм исследованных порфиринов



приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции самопроизвольного депротонирования порфиринов в среде ацетонитрил-хлорная кислота

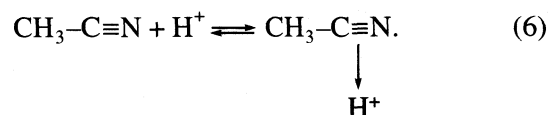
Порфирин	$k_{эф} \times 10^3$	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
*H ₃ МАП(CH ₃) ₆ (C ₄ H ₉) ₂ ⁺	0.184 ± 0.020	67 ± 7	27 ± 3
H ₄ П(5-C ₂ H ₅)(C ₂ H ₅) ₈ ²⁺	0.084 ± 0.010	10 ± 1	192 ± 20
H ₃ П(5-C ₂ H ₅)(C ₂ H ₅) ₈ ⁺	0.037 ± 0.004	62 ± 6	16 ± 2
H ₄ ТФП ²⁺	0.263 ± 0.030	97 ± 10	70 ± 7
H ₃ ТФП ⁺	0.099 ± 0.010	20 ± 2	188 ± 20

* Протонирование по периферии [3].

Скорость диссоциации протонированных форм порфиринов зависит от наличия заместителей в молекуле порфирина, связанных с ароматической π-системой, а также от планарности π-электронной структуры макрокольца (табл. 1). Двукратно-протонированные соединения II и III имеют самые высокие скорости диссоциации дикатионов до монокатионов. Энергия активации для несимметричнозамещенного порфирина III значительно меньше, чем для симметричного I, хотя этот дикатион является более сильной кислотой, чем соединение III ($pK_a = 9.19$ (I) и 11.4 (III)) [2–4].

Меньшее значение энергии активации для соединения III обусловлено, по всей вероятности, большей сольватацией переходного состояния по сравнению с исходным. Монокатион I также является более сильной кислотой по сравнению с монокатионом III ($pK_a = 10.79$ (I) и 13.30 (III)). Энергия образования переходного состояния для монокатиона I меньше, чем для монокатиона III, а значение ΔS^\ddagger значительно больше. Это может свидетельствовать о более полярном переходном состоянии. Эффективные константы скорости превращения протонированной формы порфирина в нейтральную, значения которых для исследованных порфиринов представлены в табл. 1, не дают ответа на вопрос о снижении кислотности среды. Поскольку кислотность среды после достижения неустойчивого равновесия в среде ацетонитрила постоянно понижается, что доказано потенциометрическими измерениями, то, следовательно, в растворе происходит процесс, сопровождающийся понижением концентрации протонов. Значение pH в конце реакции депротонирования соответствует значению pH раствора порфирина до начала титрования хлорной кислотой. Мы объясняем описанный выше факт следующим образом. Из анализа литературных данных [5, 6] следует, что хлорная кислота в растворе ацетонитрила является сильной кислотой ($K_a = 8.3 \times 10^{-3}$). Освобождающийся при ее диссоци-

ции протон взаимодействует с молекулой растворителя согласно уравнению:

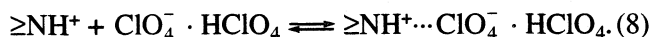


Перхлорат-анион в растворе ацетонитрила образует сопряженное соединение по уравнению:

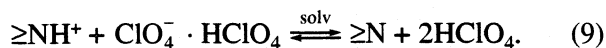


Сопряженное основание $\text{ClO}_4^- \cdot \text{HClO}_4$ или $\text{ClO}_4^- \cdot 2\text{HClO}_4$, согласно литературным данным [7], стабильно в ацетонитриле и не образует ионных пар с растворителем типа $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{NH}^+ \cdots \text{ClO}_4^- \cdot \text{HClO}_4$ или образует их очень медленно. При образовании ионной пары происходит связывание активного протона и кислотность среды уменьшается [8]. В разбавленных растворах хлорной кислоты в ацетонитриле полная самопроизвольная нейтрализация занимает около 300 ч. Скорость образования сопряженной соли типа $\text{BH}^+ \cdots \text{ClO}_4^- \cdot \text{HClO}_4$ зависит от природы основания (B), но не зависит от его основности [8]. Например, такие основания, как *o*-нитроанилин и *m*-нитроанилин не образуют ионных солей с хлорной кислотой и могут находиться в растворе ацетонитрила в виде гомо- и гетеросопряженных ионов $\text{BH}^+ \cdots \text{B}$ и $\text{BH}^+ \cdots \text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ [6, 9]. По всей вероятности сопряженное основание $\text{ClO}_4^- \cdot \text{HClO}_4$, в силу своего строения (большой объем перхлорат-иона, сильная делокализация отрицательного заряда) может образовывать ионные соли лишь с молекулами, имеющими высокую степень рассредоточения положительного заряда [7]. Такими молекулами являются порфирины, обладающие развитой π-электронной структурой, сильно делокализирующей положительный заряд. В отличие от процесса протонирования молекулы порфирина, который протекает мгновенно, взаимодействие катионной формы

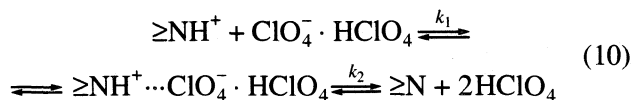
порфирина с сопряженным основанием протекает медленно, кислотность среды при этом уменьшается:



Дальнейшее превращение соли порфирина в нейтральные продукты описывается уравнением:



Суммарное уравнение реакции может быть следующим:



и выражает образование и распад ионной соли порфирина (k_1 и k_2 – эффективные константы скорости реакции образования и распада ионной соли соответственно). Константы скорости (k_1) реакции образования ионной соли порфирина с сопряженным основанием исследовали кинетически. Значения pH среды измеряли потенциометрически. Порфирин участвовал как индикатор с известной константой кислотной диссоциации протонированной формы (pK_a) [2–4]. Кинетические параметры приведены в табл. 2. Наивысшую скорость образования ионной соли имеет дикатион I, а наинизшую – монокатион III. Скорость образования сопряженной соли зависит не только от количества присоединенных протонов к молекуле порфирина, но и, вероятно, в большей степени, от планарного состояния π -электронного облака протонированной формы порфирина. Скорость образования сопряженной соли ди- и монокатионов несимметрично замещенного соединения III мало отличаются друг от друга, т.к. незначительны различия в строении π -электронного облака протонированных форм. Большее значение k_1 для несимметричного монокатиона соединения II по сравнению, например, с монокатионом соединения I, вероятно, связано с тем, что соединение II образует в кислой среде лишь H-ассоциат, а не истинно протонированную форму [4]. Реакция образования ионных солей для двукратно протонированных порфиринов протекает по стадийно. Энергия активации и изменение сольватации при образовании переходного состояния реакции образования сопряженной соли для моно- и дикатиона одинаковы, и для одного порфирина скорость этой реакции обусловлена количеством протонов, связанных или протонирующих порфирин.

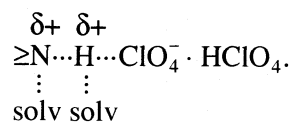
Таким образом, образование ионной соли порфирина обусловлено электростатическим взаимодействием протонированной формы порфирина, имеющего развитую π -электронную систему,

Таблица 2. Скорость самопроизвольного уменьшения концентрации ионов водорода в среде порфиринов-хлорной кислоты-ацетонитрил. Кинетические параметры

Порфирин	$k_{\text{эфф}} \times 10^3$	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
*H ₃ МАП(CH ₃) ₆ (C ₄ H ₉) ₂ ⁺	1.490	58	20
H ₄ П(5-C ₂ H ₅)(C ₂ H ₅) ₈ ²⁺	0.885	25	140
H ₃ П(5-C ₂ H ₅)(C ₂ H ₅) ₈ ⁺	0.500	31	120
H ₄ ГФП ²⁺	2.870	44	57
H ₃ ГФП ⁺	0.880	49	74

с анионом ClO₄⁻, сопряженным с кислотой HClO₄, который имеет тетраэдрическое строение, и отрицательный заряд которого распределен или локализован по углам тетраэдра. Сравнивая значения $k_{\text{эфф}}$, представленные в табл. 1, 2, можно предположить, что $k_{\text{эфф}}$, характеризующая суммарный процесс образования и распада ионной соли порфирина и характеризующая скорость лимитирующей стадии реакции, относится к процессу распада ионной соли порфирина под воздействием молекул растворителя. В результате разрушения ионной соли выделяются молекулы хлорной кислоты, которые в растворе ацетонитрила могут существовать в виде сольватированной нейтральной формы и могут быть снова протонированы при добавлении в раствор новой порции хлорной кислоты.

Таким образом, при добавлении к раствору порфирина в ацетонитриле раствора хлорной кислоты в том же растворителе происходит мгновенное образование протонированной формы порфирина, которая, подвергаясь взаимодействию с сопряженным основанием, медленно образует ионную соль. Реакция сопровождается уменьшением концентрации ионов водорода в растворе. Под воздействием молекул растворителя ионная соль разрушается, причем лимитирующей стадией самопроизвольного процесса депротонирования порфирина может являться переходное состояние, в котором связь азот-протон ослаблена за счет образующейся новой связи ацетонитрил-протон:



В конечном итоге молекула порфирина способствует переносу протона из раствора на сопряженное основание $\text{ClO}_4^- \cdot (\text{HClO}_4)_n$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 388 с.
2. *Малкова О.В.* Основная ионизация синтетических порфиринов в ацетонитриле: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988.
3. *Малкова О.В., Базлова И.Ю., Андрианов В.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С.1004.
4. *Базлова И.Ю.* Координационные свойства несимметрично замещенных алкилпорфиринов в реакциях диссоциации и комплексообразования в ацетонитриле: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1998.
5. *Крешков А.П.* Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 102 с.
6. *Kolthoff J.M., Chantooni M.K., Jr. Sadhana Bhowmik* // Anal. Chem. 1967. V. 39. № 13. P. 1627.
7. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
8. *Hall H.K. Jr.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 1. P. 63.
9. *Росоловский В.Я.* Химия безводной хлорной кислоты. М.: Наука, 1966.

ТЕРМОДИНАМИКА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЦИНК(II)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С МОНО- И ДИНИТРИЛАМИ

© 2002 г. Н. Ш. Лебедева, К. В. Михайловский, А. И. Вьюгин, О. И. Давыдова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: nsl@ihnr.polytech.ivanovo.su

Поступила в редакцию 18.06.2001 г.

Впервые получены термодинамические характеристики процессов взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с моно- и динитрилами методом калориметрического титрования. Проанализирована зависимость полученных термодинамических характеристик комплексообразования цинк(II)тетрафенилпорфирина с нитрилами от электронного строения и распределения электронной плотности в молекулярных лигандах. Установлено, что в четыреххлористом углероде исследуемые процессы протекают более экзотермично и образуются более устойчивые комплексы, чем в бензоле.

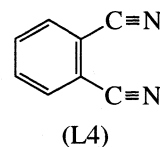
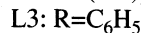
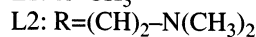
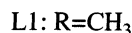
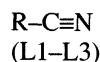
Известно, что механизм токсического действия нитрилов связан с их способностью нарушать функцию порфиринасодержащего фермента цитохромоксидазы и вызывать подавление переноса кислорода из крови к клеткам организма. Однако исследования взаимодействий нитрилов с металлопорфиринами (МП) систематически не проводились, что не позволяет оценить влияние молекулярного строения нитрила на устойчивость образующихся с МП комплексов. Поэтому цель настоящей работы – исследование координационной способности цинк(II)тетрафенилпорфирина (ZnТФП) по отношению к моно- и динитрилам, характеризующимся различным электронным строением и отличающимся распределением π -электронной плотности в молекулах. Выбор в качестве центрального атома-комплексообразователя иона цинка, имеющего устойчивую электронную конфигурацию ($3d^{10}$), позволил не учитывать π -взаимодействий иона цинка, как с порфирином, так и с координируемым нитрилом. Для исследования применен метод калориметрического титрования, позволивший непосредственно определить полный набор термодинамических характеристик изучаемых процессов (K_c , ΔH° , ΔS°) и состав образующихся комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цинк(II)тетрафенилпорфирин (ZnТФП) синтезировали по методике [1], затем его очищали, дважды хроматографируя на оксиде алюминия II степени активности по Брокману (элюент – бензол), выкристаллизовывали гексаном и сушили в вакууме при 343–353 К до постоянной массы с целью удаления молекул растворителя. Идентификацию и контроль степени чистоты ZnТФП осуществляли по электронным спектрам поглощения, показав-

шим хорошее соответствие с литературными данными [1].

Исследовали нитрилы:



ацетонитрил (L1), 3-диметиламинопропионитрил (L2), бензонитрил (L3) очищали в соответствии с рекомендациями [2], дважды перегоняя над P₄O₁₀ с последующей перегонкой над безводным K₂CO₃. Содержание воды в моонитрилах определяли по методу Фишера, для всех лигандов оно не превышало 0.01%. Фталонитрил очищали возгонкой в вакууме. Чистоту образца контролировали термогравиметрически (дериватограф 1000 D, МОМ, Венгрия), температура плавления и деструкции соответствовала данным [3].

Используемые растворители (бензол, четыреххлористый углерод марки “ос.ч.”) подвергали очистке, осушая молекулярными ситами 4 Å с последующей перегонкой. Чистота растворителей определялась хроматографически и составила 99.98% для C₆H₆ и CCl₄.

Исследования проводили на высокочувствительном автоматическом дифференциальном калориметре титрования (ДАКТ) [4]. В ячейку помещали раствор титранда ZnТФП в C₆H₆ или CCl₄, который готовили весовым методом. Концентрацию ZnТФП в различных опытах варьировали от 10⁻⁶ до 10⁻³ моль/кг. В дозатор помещали титрант: раствор нитрила в C₆H₆ или CCl₄ (0.02–0.5 моль/кг). Для пересчета моляльных концентра-

Термодинамические характеристики (ΔH° – в кДж/моль ΔS° – в Дж/(моль К)) процессов взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с моно- и динитрилами при 298.15 К

Лиганд	$-\Delta H^\circ$	K_c	ΔS°	$-\Delta H^\circ$	K_c	ΔS°
	C_6H_6			CCl_4		
3-Диметиламинопропионитрил	21.071 ± 0.06	584 ± 25	-18 ± 4	44.30 ± 0.063	1332 ± 114	-89 ± 7
	7.666 ± 0.01	439 ± 16	28 ± 5	3.59 ± 0.023	283 ± 12	35 ± 5
Ацетонитрил	1.075 ± 0.004	260 ± 5	43 ± 6	6.23 ± 0.01	740 ± 69	34 ± 5
Бензонитрил	0.8 ± 0.025	132 ± 13	38 ± 5	2.04 ± 0.013	175 ± 10	36 ± 5
Фталонитрил	0.45 ± 0.007	690 ± 20	28 ± 4			

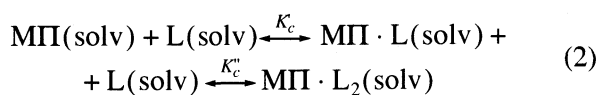
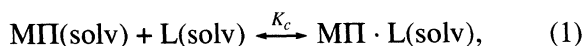
Примечание. Фталонитрил в CCl_4 не растворяется.

ций в молярные пикнометрически измеряли плотности соответствующих растворов при 298.15 К.

Первичная обработка экспериментальных кривых титрования заключалась в определении единичных тепловых эффектов, соответствующих отклику системы при введении отдельных доз, как произведение площади соответствующего пика на константу ячейки α . Полученные значения единичных тепловых эффектов корректировали с учетом результатов “холостого” опыта на каждом шаге титрования. Проведение “холостого” опыта (титрование раствором титранта чистого растворителя) позволило учесть тепловые эффекты, связанные с вводом и разбавлением раствора титранта. Расчет термодинамических характеристик изучаемых процессов проводили при помощи компьютерной программы типа “KALORY” [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные в таблице термодинамические характеристики изучаемых процессов в первом приближении можно считать стандартными, так как все данные получены для разбавленных растворов в среде органических растворителей при 298.15 К и в исследуемых концентрационных интервалах не зависят от концентрации металлопорфирина и лиганда. В общем случае процесс координации электронодонорных молекул металлопорфинами протекает по схемам



и приводит к образованию молекулярных комплексов $MP \cdot L$ и $MP \cdot 2L$ соответственно. Из представленных данных видно, что для всех изученных нитрилов, за исключением 3-диметиламинопропионитрила, процесс взаимодействия с ZnТФП приводит к образованию комплексов состава 1 : 1 и протекает экзотермично, но изменения энтальпии невысоки и не превышают 2 кДж/моль в

C_6H_6 и 6 кДж/моль в CCl_4 . В то время, как ZnТФП с 3-диметиламинопропионитрилом образует комплекс состава 1 : 2, а изменение энтальпии изучаемого процесса более, чем на порядок превышает аналогичные характеристики, полученные, например, для ацетонитрила. Очевидно, что наблюдаемые различия не могут быть обусловлены индуктивным эффектом заместителей в составе L1 и L2 или особенностями сольватационных взаимодействий указанных лигандов с растворителем. Вероятно, что в случае лиганда L2, имеющего два центра основности, взаимодействие с ZnТФП осуществляется за счет координации не нитрильного, а аминного азота. Как показали предыдущие исследования, для ZnТФП с алкиламинами характерно образование комплексов состава 1 : 2, причем процесс координации характеризуется высокими отрицательными значениями ΔH° [6]. Донорно-акцепторное взаимодействие ZnТФП с нитрилами, как свидетельствуют полученные данные, сопровождается небольшими энтальпийными изменениями. Очевидно, что более слабые основные свойства нитрилов по сравнению с аминами связаны с более высокими потенциалами ионизации нитрилов [7].

Характерной особенностью процессов комплексообразования ZnТФП с нитрилами также является то, что компенсационный эффект, типичный для донорно-акцепторных комплексов, т.е. уменьшение экзотермичности процесса, сопровождающееся увеличением константы равновесия, появляющийся при замене растворителя, не выполняется (таблица). Таким образом, в случае нитрилов замена C_6H_6 на CCl_4 приводит к более отрицательным значениям изменения энтальпии и к увеличению K_c соответствующих комплексов. Возможной причиной этого является самоассоциация нитрилов [8]. В связи с этим трудно оценить влияние молекулярного строения нитрила на энергетические характеристики комплексообразования в бензоле, так как вклад, обусловленный разрывом связи L–L, будет существенно различен для L1 и, например, для L3. Замена бензола на четыреххлористый углерод час-

точно решает данную проблему. Высокая полярность связи C–Cl в CCl₄ способствует лучшей сольватации нитрилов CCl₄ по сравнению с C₆H₆, что, в свою очередь, препятствует образованию прочных ассоциатов типа “парной дипольной связи” [8]. В связи с этим наблюдаемое более экзотермичное протекание процесса координации L1 по сравнению с L3 в CCl₄ обусловлено уменьшением электронодонорной способности нитрила при введении в его молекулу бензольного заместителя. Однако более корректен вывод о влиянии заместителя на электронодонорную способность атома азота CN-группы, сделанный на основании уравнения Гаммета: $\lg(K_X/K_H) = \sigma$, где K_H и K_X – константы равновесия незамещенного и замещенного соединений; σ – константа, характеризующая способность заместителя X изменять электронную плотность на реакционном центре по сравнению с H; ρ – постоянная, характерная для типа реакции и зависящая от условий, в которых она проводится. В расчетах использовали σ^* -константы Тафта, определенные для нитрилов [7]. Для систем, содержащих L1 и L3, значения постоянной ρ в бензоле и четыреххлористом углероде составили –1.96 и –4.17 соответственно. Известно, что, если $\rho < 0$, то увеличение электронной плотности на реакционном центре молекулы способствует протеканию процесса. В связи с чем полученные отрицательные значения константы ρ служат дополнительным подтверждением того, что процесс взаимодействия ZnТФП с нитрилами является координационным, а не π – π -взаимодействием.

Отметим, что из всех изученных нитрилов наиболее устойчивый комплекс ZnТФП образует с фталонитрилом. Очевидно, причиной наблюдаемого значения K_c комплекса ZnТФП · L4 не может быть электронный эффект нитрильной группы, так как CN-группа обладает сильным отрицательным индуктивным эффектом, что, безусловно, снижает основность атома азота второй CN-группы. Возможно, ZnТФП специфически взаимодействует с атомами азота двух нитрильных групп фталонитрила, чем и объясняется высокая термодинамическая устойчивость комплекса ZnТФП · L4.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-40131).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 333.
2. Вайсбергер А. Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
3. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 5.
4. Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 25. № 6. С. 1147.
5. Ai-tong Chen, Wadso I. // J. Biochem. and Biophys. Met. 1982. V. 6. P. 307.
6. Zilenkiewicz W., Lebedeva N.Sh., Antina E.V. et al. // J. Sol. Chem. 1998. V. 27. № 10. P. 879.
7. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972. 448 с.
8. Saum A.M. // J. Pol. Sci. 1960. V. 52. P. 57.

КАРЛ ВАГНЕР (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

Среди научных светил только что ушедшего столетия, внесших решающий вклад в развитие современной физикохимии, несомненно выделяется Карл Вагнер, целиком посвятивший себя науке и заслуживший высочайшую репутацию в международном сообществе ученых.

Карл Вагнер был рожден в период становления физической химии. Если полистать “Журнал физической химии” (Лейпциг) за 1901 г., то в нем можно обнаружить основополагающие работы С. Аррениуса, Я. Вант-Гоффа, Я. Ван-дер-Ваальса, В. Нернста и В. Оствальда. Отец К. Вагнера был первым ассистентом В. Оствальда в Лейпциге, а позже руководил Бунзеневским обществом. В возрасте 23 лет К. Вагнер защитил докторскую диссертацию под руководством Ле-Бланка, а затем три года провел в Фармацевтическом институте Мюнхена, где уже тогда выполнил оригинальные работы в области химической кинетики и электрохимии.

Решающий поворот в научной деятельности Карла Вагнера произошел в 1927 г. благодаря знакомству с В. Йостом и В. Шоттки. Двумя годами позже в совместной монографии В. Шоттки, Г. Улиха и К. Вагнера “Термодинамика” были заложены основы фундаментальной теории равновесных дефектов в твердых телах. Справедливости ради следует отметить, что практически одновременно и совершенно независимо Я. Френкель на примере бромида серебра развил другую модель разупорядочения бинарных кристаллов, которая так же, как и модель Шоттки–Вагнера, составила научный фундамент современной физико-химии твердого тела. К. Вагнер последовательно развивал термодинамику дефектов, установив взаимосвязь различных типов разупорядочения и зависимость дефектообразования от параметров состояния системы, в первую очередь температуры, общего давления и парциального давления летучего компонента.

Следующим важным этапом деятельности К. Вагнера стало изучение механизма, кинетики и термодинамики твердофазных реакций. Долгое время само протекание чисто твердофазных реакций, т.е. реакций без участия жидкости и газа, ставилось под сомнение, хотя еще М. Фарадей показал возможность существования твердофазной диффузии на примере металлов. Но только К. Вагнеру удалось выстроить в стройную теорию разроз-

ненные экспериментальные факты и теоретические представления, а также показать взаимосвязь между градиентом электрохимического потенциала, направленным потоком точечных дефектов (ионным транспортом) и диффузией.

В 1936 г. появилась теория образования двойных соединений по реакции типа $AX + BX \rightarrow ABX_2$ на примере силикатов, Ag_2HgJ_4 и соединений со структурой шпинели. Написав в 1937 г. монографию о твердофазных реакциях, К. Вагнер переключился на исследования, связанные с выявлением механизма коррозии металлов, и проделал огромную работу по направленному легированию металлооксидов. Именно эта работа, начатая Вагнером в Германии накануне Второй мировой войны, получила широкое развитие в послевоенные годы, проведенные К. Вагнером в США, большей частью в Массачусетском технологическом институте – подлинной Мекке современных материаловедов. Кафедры многих американских университетов и сейчас заняты учениками К. Вагнера или их учениками. В этом смысле научная школа Вагнера не имеет границ и следы его творческого влияния можно без труда обнаружить сейчас не только в Германии или США, но и во Франции, Англии, Японии, Ю. Корее, а также и в нашей стране.

В 1958 г. К. Вагнер вернулся на родину и возглавил в Геттингене одно из престижнейших научных учреждений – Институт физической химии Общества М. Планка. Годом раньше появилась воистину революционная работа К. Вагнера, в которой он впервые использовал твердые электролиты с ион-кислородной проводимостью для изучения термодинамики твердофазных реакций, совпадающих с потенциалобразующим процессом обратимых гальванических цепей. Но прежде всего К. Вагнер (совместно с К. Киукколой) открыл такие твердые электролиты как вещества, обладающие чисто ионной проводимостью в широком интервале химических потенциалов кислорода и температур. Следует отметить, что интерес К. Вагнера к применению электрохимических методов изучения твердофазных процессов и систем возник намного раньше. Еще в 1934 г. он опубликовал работу “Об электродвижущей силе в ячейке $Ag/AgI/Pt(+S)$ ”, а позже, на примере того же сульфида серебра разработал методику кулонометрического титрования, позволявшую с невиданной точностью (10^{-9}) определять соотноше-

ние компонентов (нестехиометрию) в бинарных и более сложных кристаллах. Более того, с помощью Ag_2S -электрода К. Вагнер изучил каталитические эффекты в газовом потоке CO/H_2 и показал, что введение концепции электрохимического потенциала в катализ является исключительно плодотворным и позволяет эффективно решать проблемы, связанные с выяснением механизма гетерогенного катализа.

Но именно с использованием обратимых гальванических элементов с анион-проводящими электролитами для исследования термодинамики образования металлических сплавов и сложных оксидных фаз связано плодотворное сотрудничество К. Вагнера с советскими научными группами. Начало ему было положено сотрудниками лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ и, прежде всего, ее многолетним руководителем Я.И. Герасимовым. Уже год спустя после публикации знаменитой статьи К. Вагнера и К. Киукколы обратимые гальванические цепи с кислородпроводящим электролитом $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ были впервые использованы для прямого измерения термодинамических параметров образования металлооксидов. За этим последовали обширные исследования термодинамики вольфраматов, молибдатов, титанатов и других сложных оксидных и металлических фаз, выполненные Я.И. Герасимовым, Т.Н. Резухиной, В.А. Левицким, В.А. Гейдерихом и И.А. Васильевой. Чтобы расширить диапазон возможностей, наряду с кислородпроводящими электролитами, были широко использованы фторпроводящие твердые электролиты, также впервые предложенные К. Вагнером (совместно с Р. Бенцем).

Автору настоящей статьи посчастливилось работать в 1964/65 гг. в Геттингене и испытать на себе исключительное влияние личности К. Вагнера. Именно в это время были впервые сконструированы обратимые гальванические элементы с разделенным над электродами газовым пространством, что позволило автору совместно с Х. Шмальцридом, ближайшим учеником и сотрудником К. Вагнера, исследовать термодинамику шпинелеобразования в различных алюминатных и ферритных системах.

В дальнейшем широкое использование метода кулонометрического титрования в твердофазных гальванических цепях позволило изучить нестехиометрию простых и сложных оксидов переходных металлов. Влияние К. Вагнера прослеживается и в Минске (школа А.А. Вечера), и в Екатеринбурге (школа В.Н. Чеботина).

Монография К. Вагнера “Термодинамика сплавов” была переведена на многие языки мира, включая русский, и служила настольной книгой многих поколений ученых. Именно К. Вагнер впервые показал, что переход металл–оксид во многих случаях обладает эффектом выпрямления тока. Плодотворное сотрудничество К. Вагнера с В. Шоттки, связанное с изучением n - p -переходов и созданием транзистора, к сожалению, было прервано началом Второй мировой войны. Основное достижение К. Вагнера в материаловедении – выяснение механизма “оствальдовского созревания” с использованием теории растворения мелких частиц и результатов изучения термодинамики гидридов, особенно гидридов палладия.

К. Вагнер отличался исключительной скромностью и благожелательным отношением к окружающим его людям. При решении каждой научной проблемы он находил оригинальное точное решение и умел “изобретать” простые эксперименты, которые позволяли делать совершенно однозначные выводы.

К сожалению, лекции К. Вагнера по термодинамике твердофазных реакций, так и не были опубликованы, что лишило новые поколения физико-химиков возможности понять его блестящую научную логику. Беззаветно преданный науке К. Вагнер не имел семьи, которую ему заменили многочисленные ученики и коллеги в Германии и за рубежом. Будучи тяжело больным и находясь в окружении других пациентов дома для престарелых, К. Вагнер до последнего дня жизни (он умер в 1977 г.) продолжал проявлять интерес к науке и оставался интеллектуальным лидером огромной научной школы.

Третьяков Ю.Д.

АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ РУСАНОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



20 апреля 2002 г. исполнилось 70 лет заведующему кафедрой коллоидной химии химического факультета Санкт-Петербургского университета, профессору, действительному члену Российской академии наук, Анатолию Ивановичу Русанову.

А.И. Русанов родился в Ленинграде. С 1949 по 1955 г. учился на физическом и химическом факультетах Ленинградского университета, получил диплом (с отличием) химика-исследователя и был оставлен для работы на кафедре теории растворов Ленинградского университета сразу в должности старшего научного сотрудника. В 1958 г. защитил кандидатскую диссертацию, посвященную критическим явлениям в растворах, и уже в 1960 г. опубликовал свою первую монографию “Термодинамика поверхностных явлений”, по материалам которой защитил докторскую диссертацию в 1963 г. В 1967 г. основал лабораторию поверхностных явлений, а в 1987 г. возглавил кафедру коллоидной химии в Ленинградском университете.

Научные интересы А.И. Русанова сосредоточены в области коллоидной и межфазной науки. Его яркий талант проявился при исследовании термодинамики растворов и межфазных границ, физической химии поверхностно-активных веществ, процессов нуклеации и фазовых переходов, при разработке методов поверхностного разделения веществ, механохимии, молекулярной динамики, термодинамики и статистической теории поверхностных слоев. А.И. Русанов сформулировал ряд общих законов поверхностных явлений: обобщенное правило фаз, уравнение адсорбции для твердых тел и для систем в электрическом поле, аналоги законов Коновалова для межфазных поверхностей, обобщенный принцип Гиббса–Кюри, полное условие механического равновесия на искривленной несферической поверхности во внешних полях и др. Он предложил новые методы исследования поверхностных явлений: определение толщины поверхностных слоев, измерение поверхностной плотности вещества и др.

А.И. Русанов открыл и объяснил новые явления: сильное возрастание толщины поверхностного слоя раствора на границе с газом при приближении к критической точке расслаивания, анизотропию смачивания деформированных полимеров, влияние знака деформации на растворимость твердых тел, повышенную температуру максимальной плотности воды в поверхностном слое, линейные и нелинейные по заряду эффекты в процессах гидратации и нуклеации на заряженных центрах, инициирующие разделение зарядов в атмосфере. А.И. Русанов разработал термодинамику нуклеации на растворимых, нерастворимых и частично растворимых смачиваемых ядрах конденсации. При этом была вскрыта причина существования предельного пересыщения пара и выяснено влияние на него эффектов адсорбции, мицеллообразования и растворимости вещества ядер конденсации.

Перечисленные направления далеко не исчерпывают все поле научной деятельности А.И. Русанова. Главная черта его научного стиля состоит в умении оценить ключевой характер проблемы и одновременно ее принципиальную разрешимость, а затем, не останавливаясь перед трудностями, дать адекватное решение проблемы. Эта черта, наряду с блестящим владением термодинамическим анализом, позволила А.И. Русанову внести фундаментальный вклад в развитие кол-

лоидной науки и физической химии за последние сорок лет.

А.И. Русанов – представитель известной термодинамической школы Санкт-Петербургского университета и непосредственный ученик профессора А.В. Сторонкина. Научная школа самого А.И. Русанова включена в число ведущих в России. Среди его учеников 9 докторов и 20 кандидатов наук. А.И. Русанов создал программу новой учебной специализации для подготовки специалистов в области физикохимии поверхностно-активных веществ. Логичность, сжатость, образность лекций и выступлений А.И. Русанова получают высочайшую оценку слушателей.

А.И. Русанов опубликовал 480 научных работ и 6 монографий. Он удостоен Государственной премии СССР в области науки (1981), премии им. Вольфовича Российского химического общества (1991), премии им. Менделеева Российской академии наук (1993), трижды – премии Санкт-Петербургского университета за лучшую научную работу года. В 1990 г. А.И. Русанов был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1991 г. – действительным членом Российской академии наук. В 1999 г. А.И. Русанову было присвоено звание Заслуженный деятель науки Российской Федерации.

Много сил А.И. Русанов уделяет и общественной деятельности. Он был избран народным депутатом СССР (1989–1991 гг.) и президентом Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (1995–1998 гг.). В настоящее время А.И. Русанов – председатель Научного совета по коллоидной химии и физико-химической механике РАН, главный редактор “Журнала общей химии”, член редколлегии журналов “Успехи химии”, “Коллоидный журнал”, “Российский химический журнал”, “Химия в России” и международных журналов “Mendeleev Communications”, “Journal of Colloid and Interface Science”, “Journal of Surface Science and Technology”, “Colloids and Surfaces”. С 1993 г. он входит в руководящий совет Международной ассоциации химиков-коллоидников.

Принципиальность и доброжелательность А.И. Русанова в отношениях с окружающими, его интеллигентность снискали глубокое уважение всех, кому довелось познакомиться с ним.

Свое семидесятилетие Анатолий Иванович Русанов встречает в расцвете творческих сил. Пожелаем ему долгих и счастливых лет творческого вдохновения и новых свершений на благо отечественной и мировой науки.

Коллеги и друзья

ИНФОРМАЦИОННОЕ СООБЩЕНИЕ

Оргкомитет Международной Школы повышения квалификации специалистов
в области инженерной химии при Государственном научном центре Российской Федерации “НИФХИ
им. Л.Я. Карпова”

сообщает об открытии очередной **Седьмой сессии школы**

ИНЖЕНЕРНО-ХИМИЧЕСКАЯ НАУКА ДЛЯ ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,

которая состоится **14–18 октября 2002 г. в г. Москве**. Школа ориентирована на научных работников, инженеров-исследователей и преподавателей высшей школы. Основная цель школы – ознакомить слушателей с достижениями инженерно-химической науки и их применением для разработки передовых технологий с использованием современных методов исследований и вычислительной техники.

Школа организована Государственным научным центром Российской Федерации “НИФХИ им. Л.Я. Карпова” при участии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова и Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по инициативе и при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологии Российской Федерации.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А.П. Симонов – председатель (НИФХИ им. Л.Я. Карпова)
В.С. Тимофеев – сопредседатель (МГАТХТ им. М.В. Ломоносова)
Г.Ф. Терещенко – сопредседатель (Минпромнауки России)
М.В. Алфимов (Центр фотохимии РАН)
К.Р. Вестертерп (Университет Твенте, Нидерланды)
Дж. Олдшу (“Лайтнин”, США)
Л.М. Письмен (“Технион”, Израиль)
В.В. Дильман (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН)
В.А. Каминский (НИФХИ им. Л.Я. Карпова)
Н.Н. Кулов (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН)
Л.А. Серафимов (МГАТХТ им. М.В. Ломоносова)
В.А. Махлин – ученый секретарь (НИФХИ им. Л.Я. Карпова)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Ю.М. Полукаров – председатель (ИФХ РАН)
А.В. Путилов – зам. председателя (Минпромнауки России)
М.Н. Варгафтик (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН)
А.Д. Изотов (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН)
А.Н. Озерин (ИСПМ РАН)
В.В. Смирнов (МГУ им. М.В. Ломоносова)
И.П. Суздальев (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН)
Б.В. Спицын (ИФХ РАН)
С.Н. Чвалун (НИФХИ им. Л.Я. Карпова)
Б.Р. Шуб (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН)
Открытие школы состоится 14 октября 2002 г.
Прием заявлений от участников до 10 сентября 2002 г.

Седьмая сессия посвящена проблемам и достижениям физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. Программа сессии включает лекции по следующим направлениям:

- формирование наноструктур
- супрамолекулярная химия
- наноструктуры в катализе
- оптические, электронные, магнитные и др. свойства наноматериалов
- самоорганизующиеся надмолекулярные структуры
- углеродные наноструктуры

В работе школы в качестве лекторов выступают члены Российской академии наук, ведущие ученые крупных научных центров и высших учебных заведений нашей страны. К открытию сессии выпускается сборник полных текстов лекций.

Справки можно получить у Ученого секретаря школы Махлина Владилена Абрамовича:

103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10. Тел./факс.: (095) 917–20–32, e-mail: makhlin@cc.nifhi.ac.ru
Факс: (095) 975–24–50,

а также у Ученого секретаря ГНЦ РФ “НИФХИ им. Л.Я. Карпова” Кабакчи Сергея Андреевича:

Тел. (095) 917–35–90, e-mail: skab@cc.nifhi.ac.ru
Факс: (095) 975–24–50.