Том 67, Номер 8

Август 1993

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 67 № 8 1993 Август

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместители главного редактора
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

Ответственный секретарь
В.В. Громов

Редакционная коллегия:

В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич, В.А. Даванков, В.М. Жулин, О.Г. Ларионов, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Л.Н. Сидоров, А.П. Симонов, Н.Ф. Степанов, С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, тел. 227-00-14, доб. 29-28

Москва
Международная академическая издательская компания "Наука"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 1993

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 8, 1993

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Растворимость халькогенидов железа(II) в воде по термодинамическим данным

Г. В. Макаров, Н. Я. Воевода, В. В. Батраков, Т. В. Кудашева 1573

Теплоемкость Cu_3AsS_3 в интервале 3 - 300 K

С. М. Толкачев, В. Б. Злоказов, Л. Я. Кобелев, Н. В. Мельникова 1577

Термодинамические характеристики графитоподобных модификаций нитрида бора в диапазоне 300 - 1700 K

В. Л. Соложенко 1580

Термодинамическое моделирование области несмешиваемости жидких растворов в системе серебро–сера с использованием модели Хоха–Арпсхофена

В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Г. К. Мамбетерзина 1583

Замкнутая бинодаль с двумя конечными критическими точками в тройных системах жидкость–жидкость–пар

А. Н. Горбунов 1589

Стандартная энтальпия образования Y_2BaCuO_5

А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева, Ю. Я. Сколис, Л. А. Тифлова, О. В. Болталина, М. А. Быков 1593

Термодинамика разбавленных растворов сульфо- и карбоксипроизводных фталоцианинов меди

В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, Ю. Г. Василисков, Г. А. Ананьева 1597

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Свойства катализаторов на основе купратов металлов

Л. Форни, Ч. Олива, Ф. П. Ватти, Н. А. Синицына, С. В. Сорочкин, А. В. Моев, А. В. Вишняков 1600

Кинетика термического разложения гексакарбонилов хрома и молибдена

А. К. Баев 1607

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Определение свободной энергии специфического взаимодействия органических неэлектролитов в водных мицеллярных растворах ионогенных поверхностно-активных веществ

Д. А. Суслов, Б. Н. Соломонов 1611

Вращательное движение молекул воды в гидратных оболочках ионов и широкополосные диэлектрические спектры растворов электролитов

А. К. Лященко, Т. А. Новскова, А. С. Лилеев, А. Ю. Засецкий, В. И. Гайдук 1615

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Объемные свойства некоторых жидких кристаллов с межмолекулярными Н-связями

В. В. Александрийский, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман 1623

Структура межфазного слоя глицерин/неполярная жидкость:
влияние экспериментальных условий

В. А. Зубков 1626

Влияние ориентационных межмолекулярных колебаний
на скорость переноса атомов водорода от флуорена к акридину

Л. И. Трахтенберг, В. Ш. Фломенблит 1631

Внутримолекулярная динамика и спектры:
применение метода Хеллера к *N*-уровневым системам

А. А. Грановский, В. Б. Павлов-Веревкин 1635

Реакции окисления атомов и кластеров свинца в аргоновых матрицах

Л. В. Серебренников, Г. В. Чертихин 1639

ИК-спектры системы Ga + SO_2, изолированной в аргоновых матрицах

Г. В. Чертихин, А. В. Зайцевский, Л. В. Серебренников 1642

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Свойства поверхностей {001} кристалла с примитивной кубической решеткой

В. И. Зубов, Ж. Д. Базирувиха, И. В. Мамонтов 1645

Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое Штерна катионных мицелл

Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. П. Логинова, В. Н. Клещевникова 1649

Влияние кислотности среды на адсорбцию органических веществ
из водных растворов угольными волокнами

И. В. Шевелева, А. В. Войт, Н. В. Зрянина 1654

Адсорбция изомеров нитрофенола из трехкомпонентных растворов
на гидроксилированном силикагеле

С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, Е. В. Сыроватская 1658

Люминесценция органических красителей,
адсорбированных на поверхности модифицированных пленок диоксида титана

Н. И. Кунцевич, В. П. Порошков, Е. И. Василевская 1665

Гетерогенная хемилюминесценция. Механизмы возбуждения

I. Атомный зонд для диагностики адсорбированных атомов

В. П. Гранкин, Н. Д. Гранкина, В. В. Стыров 1669

Полислойная адсорбция на плоской неоднородной поверхности

Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков 1674

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Газохроматографическое исследование влияния температуры на удерживание
и теплоты адсорбции кислородсодержащих органических соединений на кремнеземе

Е. Ю. Кокунова, С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, Н. К. Шония 1680

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Моделирование квазиравновесного разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в условиях постоянной концентрации кислоты на поверхности раздела электрод/раствор электролита

М. Г. Руденко 1687

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исследование бессолевых растворов полирибогуаниловой кислоты методом кондуктометрии

А. Г. Козлов, О. В. Давыдова, С. И. Каргов 1692

Кондуктометрическое исследование растворов полирибогуаниловой кислоты при низкой концентрации поддерживающего электролита. Сравнение подходов Винка и Маннинга

А. Г. Козлов, О. В. Давыдова, С. И. Каргов 1697

Изучение влияния эмульсий перфторуглеродов на некоторые биофизические параметры крови методом многократного рассеяния

И. Н. Кузнецова, Т. В. Олейник, А. Я. Хайруллина 1701

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние природы аниона на строение аминокарбоксильных ионитных комплексов железа(III) в сульфатной и хромовокислой среде

О. Ф. Стоянова, А. Л. Шварц 1704

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Предпочтительная сольватация катионов лития в смешанном растворителе диметилсульфоксид–диглим

А. И. Мишустин 1708

Строение и каталитические свойства катионита КУ-2-8 в аммониевых формах

К. Х. Джумакаев, И. И. Май, Н. С. Бекова, Е. Х. Махметов 1711

Исследование процессов комплексообразования в системе метилэтилкетон–хлороформ методом ЯМР-спектроскопии

Е. Ю. Куликова, А. Н. Петров, А. В. Сидорычева, Г. А. Альпер 1714

Неравновесный статистический оператор Д. Н. Зубарева для межфазовой области раздела: некоторые уточнения

Э. В. Вейцман 1716

Сольватация эфира 18-краун-6 в ацетонитриле, метаноле и воде

А. В. Зубынин, В. П. Баранников, А. И. Вьюгин, Г. А. Крестов 1718

Низкотемпературная теплоемкость феррограната диспрозия

Т. Б. Мирианашвили, В. С. Варазашвили, К. М. Гавричев, М. С. Царахов, Д. Ш. Цагарейшвили 1721

Инициированное зародышеобразование в перегретых бензоле и растворе бензол–паратерфенил в поле γ-излучения

Н. Н. Данилов 1723

Исследование адсорбции фенола и метанола на цеолите HZSM-5 методом ИК-спектроскопии
И. Ю. Пономаренко, Е. А. Паукштис, Л. М. Коваль 1726

Теплоемкость дисульфида рения в интервале 360 - 510 K
А. С. Малкова, А. С. Болатбекова, А. С. Пашинкин, Х. А. Альжанова 1729

Теплоемкость и термодинамические свойства Y_2O_3 в интервале 14 - 300 K
К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина, Г. Е. Никифирова, Г. А. Тотрова, И. С. Шаплыгин 1731

Стандартные химические потенциалы фторид-анионов в неводных растворах
А. И. Мишустин 1734

О влиянии примесей железа в катализаторах пиролиза бензина на селективность процесса
Е. М. Рудык, М. В. Вишнецкая, А. Ю. Логинов 1737

Катион-радикальные механизмы каталитических превращений углеводородов. Крекинг алканов
М. В. Вишнецкая, Б. В. Романовский 1740

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коррекция сигнала теплопроводящего калориметра
А. А. Иванюк 1743

ДИСКУССИИ

К вопросу о предельной эффективности термохимического преобразования лучистой энергии в работу
Н. Д. Гудков 1746

Квазистатическая сдвиговая упругость вязких жидкостей
У. Б. Базарон 1752

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Принципы фликкер-шумовой спектроскопии
С. Ф. Тимашев 1755

ХРОНИКА

Виктор Петрович Колесов (К 70-летию со дня рождения) 1757

Владислав Ильдифонсович Шимулис (К 60-летию со дня рождения) 1758

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу "Состояние и перспективы изучения явлений переноса"
Н. Х. Зимина 1759

Сдано в набор 01.03.93 г. Подписано к печати 15.07.93 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 26.3 тыс. Уч.-изд. л. 27.0 Бум. л. 12.0
Тираж 1076 экз. Зак. 4269 Цена 27 р. 00 к.

Отпечатано в Московской типографии № 2 ВО "Наука", 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.221:546.231:546.241:546.722

РАСТВОРИМОСТЬ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА(II) В ВОДЕ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

© 1993 г. Г. В. Макаров*, Н. Я. Воевода*, В. В. Батраков**, Т. В. Кудашева*

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

**Московский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 15.01.92 г.

Для халькогенидов железа(II) установлены параметры (E, pH, c_i) характерной точки, отвечающей состоянию равновесия системы, состоящей из твердой фазы FeX (X = S, Se, Te), ионов металла (Fe^{2+}, $HFeO_2^-$) и халькогена (HX^-). На основании констант диссоциации халькогенводородной кислоты H_2X и величины pH, соответствующей равновесию между ионами Fe^{2+} и $HFeO_2^-$, определены доля и концентрация указанных ионов в интервале pH от 0 до 16. Показано, что произведение концентрации ионов $[Fe^{2+}]$ $[X^{2-}]$ достигает максимума при pH характерной точки и менее точно описывает растворимость халькогенидов железа(II), чем минимальная потенциалопределяющая концентрация.

Несовпадение значений произведения растворимости (ПР) для сульфида железа(II) [1 - 5] служит поводом для изучения указанного параметра менее исследованных соединений железа с селеном и теллуром. В практике гидрохимической переработки сульфидных объектов обращаются к эмпирическому показателю, называемому "приведенной" активностью растворения и равному величине ПР, отнесенной к числу связей металл–халькоген в соединении. С помощью такого показателя предпринимается попытка охарактеризовать не только прочность химической связи в некотором ряду халькогенидов, но и объяснить причину расхождения между теоретической и практической последовательностью растворения компонентов твердой фазы [6]. Халькогениды железа(II), не обладая чисто ионной связью между металлом и неметаллом, едва ли способны диссоциировать в водной среде во всем интервале pH в соответствии со схемой:

$$MeX \rightleftharpoons Me^{2+} + X^{2-}.$$

Ионы железа(II) в не содержащем комплексообразователей растворе находятся в равновесии

$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HFeO_2^- + 3H^+, \qquad (1)$$

определяемом выражением[1]

$$\lg \frac{[HFeO_2^-]}{[Fe^{2+}]} = -31.58 + 3pH, \qquad (2)$$

позволяющем рассчитать мольную долю указанных форм ионов при любых значениях pH. Пусть общая концентрация ионов $c = [Fe^{2+}] + [HFeO_2^-]$, тогда мольная доля α_1 ионов Fe^{2+} составит $\alpha_1 = [Fe^{2+}]/c$ или, учитывая уравнение (2),

$$\alpha_1 = [1 + 10^{-31.58 + 3pH}]^{-1},$$

а α_2 – мольная доля ионов $HFeO_2^-$, равная $\alpha_2 = [HFeO_2^-]/c$, есть разность $1 - \alpha_1$. Равновесная концентрация неметалла термодинамически определяется константами диссоциации[2] халькогенводородной кислоты

$$H_2X \rightleftharpoons H^+ + HX^-, \quad K_1, \qquad (3)$$

$$HX^- \rightleftharpoons H^+ + X^{2-}, \quad K_2, \qquad (4)$$

а доли α_0, α_1', α_2' соответственно для $[H_2X_p]$, $[HX^-]$ и $[X^{2-}]$ рассчитываются по уравнениям

$$\alpha_0 = \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right]^{-1}, \qquad (5)$$

$$\alpha_1' = 1 - (\alpha_0 + \alpha_2'), \qquad (6)$$

$$\alpha_2' = \frac{K_1K_2\alpha_0}{[H^+]^2}. \qquad (7)$$

В данной работе предлагается дополнительное обоснование несостоятельности применения понятия произведения растворимости к указанному классу веществ на примере соединений железа(II) с учетом термодинамики индивидуальных

[1] В работе использованы концентрации, а не активности, поскольку в предельно разбавленных растворах коэффициент активности равен единице.

[2] $K_1 = 1.12 \times 10^{-7}$, $K_2 = 1.23 \times 10^{-13}$ для H_2S_p; $K_1 = 1.55 \times 10^{-4}$, $K_2 = 1.12 \times 10^{-15}$ для H_2Se_p и $K_1 = 2.29 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6.76 \times 10^{-13}$ для H_2Te_p [7] в молярно-массовой шкале.

Таблица 1. Стандартные электродные потенциалы (E^0, В) для реакций (8) - (14)

Реакция	Сера	Селен	Теллур
(8)	−0.3637	−0.4162	−0.8290
(9)	−0.5407	−0.5289	−0.9070
(10)	−0.9500	−0.9710	−1.2322
(11)	0.0654	−0.1388	−0.3503
(12)	0.9990	0.7950	0.5836
(13)	0.4654	0.2540	0.0320
(14)	0.4665	0.2586	0.0470

Таблица 2. Физико-химические параметры (концентрации выражены в моль/л) равновесного состояния халькогенидов Fe(II) в водной среде при 298 K

Халькогенид	pH	$[HX^-]$	$[Fe^{2+}]$	$[HFeO_2^-]$	$-E$, В
FeS	10.526	3.030×10^{-16}	1.515×10^{-16}	1.515×10^{-16}	0.3984
FeSe	10.526	1.913×10^{-12}	0.956×10^{-12}	0.956×10^{-12}	0.4936
FeTe	10.526	2.892×10^{-15}	1.446×10^{-15}	1.446×10^{-15}	0.7884

ионов, природы и области pH их существования. Расчет минимальной концентрации, соответствующей характерным параметрам (потенциал, pH) [8], продуктов растворения халькогенидов Fe(II) осуществлен для реакций, не связанных с изменением валентности производных металла и халькогена:

$$FeX + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe^0 + H_2X_p, \quad E = E^0 - 0.0591pH - 0.02955lg[H_2X_p], \tag{8}$$

$$FeX + H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe^0 + HX^-, \quad E = E^0 - 0.02955pH - 0.02955lg[HX^-], \tag{9}$$

$$FeX + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe^0 + X^{2-}, \quad E = E^0 - 0.02955lg[X^{2-}], \tag{10}$$

$$Fe^{2+} + X^0 + 2\bar{e} \rightleftharpoons FeX, \quad E = E^0 + 0.02955lg[Fe^{2+}], \tag{11}$$

$$HFeO_2^- + 3H^+ + X^0 + 2\bar{e} \rightleftharpoons FeX + 2H_2O, \quad E = E^0 + 0.08865pH + 0.02955lg[HFeO_2^-], \tag{12}$$

$$Fe(OH)_2 + X^0 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons FeX + 2H_2O, \quad E = E^0 - 0.0591pH, \tag{13}$$

$$FeO + 2H^+ + X^0 + 2\bar{e} \rightleftharpoons FeX + H_2O, \quad E = E^0 - 0.0591pH, \tag{14}$$

в которых E^0 есть стандартный электродный потенциал (табл. 1).

На основании диаграммы Пурбэ, построенной для указанных реакций (рис. 1), найдены уточненные значения параметров (табл. 2) характерной точки, т.е. такой точки, в которой видимое поле существования твердой фазы исчезает, а состояние равновесия определяется одновременным

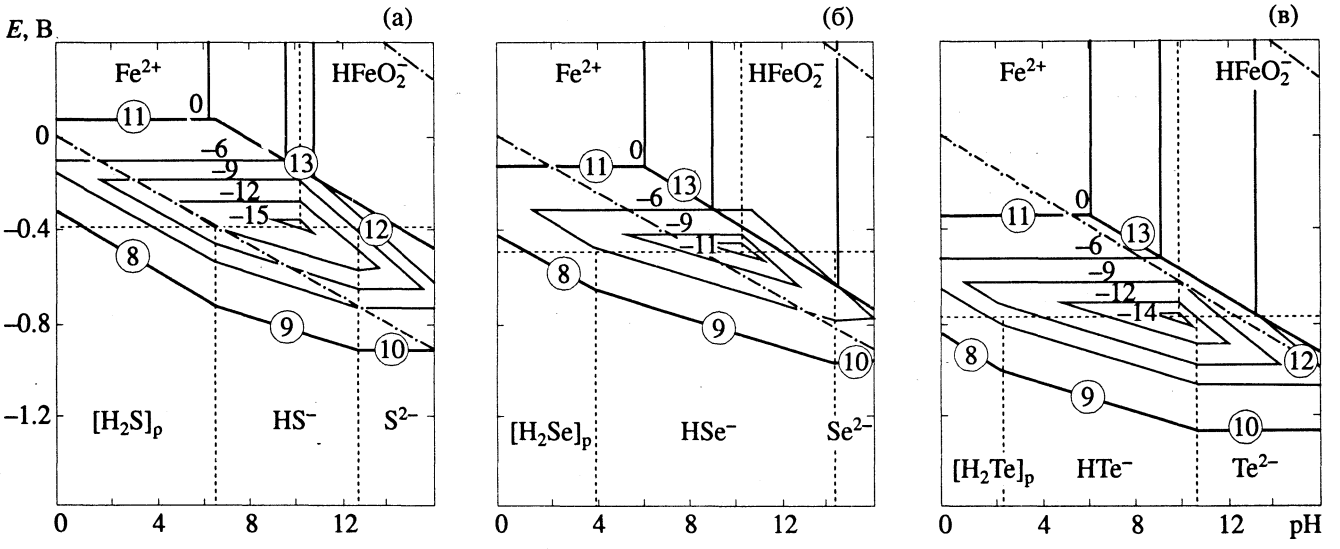


Рис. 1. *Диаграммы Пурбэ сульфида (а), селенида (б) и теллурида (в) железа(II) для активности ионов, логарифмы значений которых указаны на линиях. Номер, помещенный в круг, соответствует номеру электродной реакции по тексту, знаком + отмечена характерная точка.*

присутствием в системе $FeX_{тв}$, H_2X_p и ионов HX^-, X^{2-}, Fe^{2+} и $HFeO_2^-$. Суммарная концентрация ионов $[Fe^{2+}]$ и $[HFeO_2^-]$ должна быть равной концентрации ионов $[HX^-]$, поскольку, в соответствии с диаграммой Пурбэ, только эти три иона характеризуют состояние равновесия. Сказанное позволяет рассчитать концентрацию индивидуальных ионов $[Fe^{2+}]$ и $[HFeO_2^-]$ в широком интервале pH, учитывая при этом изменение их мольной доли, и сопоставить с концентрацией растворенного халькогеноводорода – H_2X_p (рис. 2).

Таким образом, термодинамическая устойчивость халькогенидов металлов, в том числе железа(II), в водной среде, как показано на рис. 1, оценивается с помощью диаграммы Пурбэ. Вероятность участия воды в химическом процессе растворения халькогенида или ее разложения на его поверхности увеличивается в ряду: сульфид–селенид–теллурид железа(II). Если для первых двух соединений характерная равновесная точка находится в области потенциалов, соответствующих устойчивому состоянию воды, то для последнего – в области выделения водорода:

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-.$$

Этот процесс может развиваться самостоятельно или параллельно с тем, который обусловливает одновременное формирование трех типов потенциалопределяющих ионов в соотношении [металл] : [халькоген] = 1 : 1

$$2FeX + H_2O + OH^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + HFeO_2^- + 2HX^-.$$

Содержание металла определяется двумя типами ионов: $[Fe^{2+}]$ и $[HFeO_2^-]$ с мольной долей $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, что соответствует состоянию равновесия, отмеченного на рис. 2 буквой P, кривые для которого получены независимым от диаграмм Пурбэ методом, базирующимся на термодинамике кислотно-основного равновесия (1), (3) и (4). На оси ординат отложено максимальное содержание потенциалопределяющих ионов, соответствующее концентрации гидрохалькогенидионов в характерной точке (табл. 2).

Существенным моментом является то, что расположение кривых наглядно демонстрирует несостоятельность термодинамического понятия растворимости $K_L = [Fe^{2+}]\,[X^{2-}]$ применительно к рассматриваемым халькогенидам, поскольку области водных сред, в которых ионы Fe^{2+} и X^{2-} существовали бы в эквимолярном или близком к нему соотношении, не совпадают. Вместе с тем, их концентрация в растворе, являющемся насыщенным по отношению к указанным ионам, может быть определена при любой величине pH на основании мольной доли. Естественно, что верхний предел концентрации ограничивается минимальной потенциалопределяющей величиной, рассчитанной аналитически (уравнения (9), (11), (12)) или найденной из диаграмм Пурбэ графическим методом.

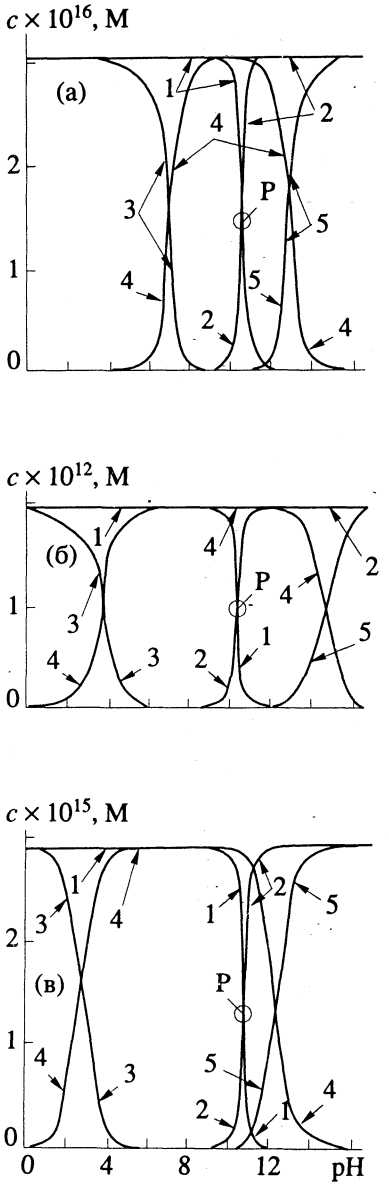


Рис. 2. *Зависимости активности ионов, определяющих потенциал и величину произведения активности сульфида (а), селенида (б), теллурида (в) железа(II) при 298 K: 1 – $[Fe^{2+}]$, 2 – $[HFeO_2^-]$, 3 – $[H_2X]_p$, 4 – $[HX^-]$, 5 – $[X^{2-}]$; P – состояние равновесия, отвечающее характерной точке на рис. 1.*

Зависимость произведения ионов $[Fe^{2+}]\,[X^{2-}]$ от pH среды в интервале от 0 до 16 (рис. 3) свидетельствует о том, что данная термодинамическая величина не является постоянной и достигает максимума при pH = 10.526 (характерная точка на диаграмме Пурбэ). Левый участок зависимости имеет специфический перелом при величине pH, точно соответствующей значению pH первой ступени диссоциации халькогенводородной кислоты. Максимальная величина произведения концен-

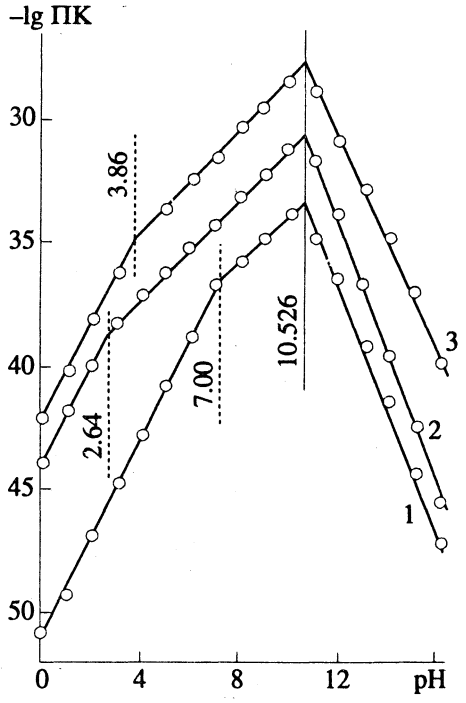


Рис. 3. *Влияние pH среды на логарифм произведения активности* $[a_{Fe^{2+}}][a_{X^{2-}}]$ *при 298 K: 1 – сульфид-, 2 – селенид-, 3 – теллурид-ион.*

траций определяется природой халькогена, входящего в соединение, а значение pH, соответствующее этой величине, сохраняется неизменным, поскольку отвечает равновесному обмену между двумя формами ионов металла по уравнению (1).

Таким образом, растворение халькогенидов металлов симметричного типа в водной среде может быть охарактеризовано минимальной потенциалопределяющей концентрацией, рассчитанной аналитическим методом на основании термодинамических параметров, представленных в справочной литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 200 - 205.
2. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.М., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. С. 181 - 183.
3. Химия. Справочник: Пер. с нем. М.: Химия, 1989. С. 260.
4. *Букетов Е.А., Угорец М.З.* Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука, 1975. С. 76.
5. *Букетов Е.А., Угорец М.З., Пашинкин А.С.* // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 3. С. 526.
6. *Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонин Г.Р.* Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. Новосибирск: Наука, 1987. 160 с.
7. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. С. 285.
8. *Макаров Г.В., Батраков В.В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2191.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.631.1

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Cu_3AsS_3 В ИНТЕРВАЛЕ 3 - 300 K

© 1993 г. С. М. Толкачев, В. Б. Злоказов, Л. Я. Кобелев, Н. В. Мельникова

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 20.03.92 г.

Методом адиабатной калориметрии исследована температурная зависимость изобарной теплоемкости поликристаллического Cu_3AsS_3 в интервале 3 - 300 K. По результатам измерений в исследованном интервале температур вычислены термодинамические функции (энтропия, разность энтальпий, энергия Гиббса) и температура Дебая для 5 K. Установлено, что аномалия теплоемкости при 145 - 180 K обусловлена фазовым превращением. Определены избыточная теплоемкость и термодинамические параметры фазового превращения.

Многокомпонентные халькогениды меди, кристаллизующиеся в системе Cu–(As, Sb)–(S, Se), принадлежат к группе распространенных сульфидных минералов (блеклые руды) [1]. Исследования, проведенные на синтезированных в лабораторных условиях образцах этих материалов, показали, что в низкотемпературном диапазоне в них наблюдаются аномальные изменения ряда физических характеристик. Так, в кристаллах Cu_3AsS_3, являющихся перспективными для некоторых практических приложений, в интервале 120 - 170 K обнаружены аномалии температурных зависимостей электропроводности, магнитной восприимчивости, параметра кристаллической решетки и упругих характеристик, интерпретированные как результат фазового перехода [2, 3].

Исследования теплоемкости Cu_3AsS_3 проводили на поликристаллических образцах, синтезированных из элементарных компонент в эвакуированных кварцевых ампулах. Полученные слитки были плотными, серого цвета, с металлическим блеском. Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что образцы Cu_3AsS_3 однофазны, а порошковая дифрактограмма хорошо согласуется с приведенной в работе [4]. Кристаллическая структура Cu_3AsS_3 принадлежит к кубической сингонии, параметр элементарной ячейки $a = 1.019$ нм.

Измерения изобарной теплоемкости проводили методом вакуумной адиабатной калориметрии. В диапазоне 50 - 300 K теплоемкость измеряли на установке, описанной в [5]. В области гелиевых температур измерения проводили с использованием специально изготовленного калориметра, конструкция которого близка к описанной в [3]. Погрешность измерения теплоемкости составляла 2% при $T < 8$ K, 1% в интервале 8 - 50 K и 0.5% при $T > 50$ K. Для измерения температуры использовали платиновый (ТСПН-3) и угольный (ТСУ-2) термометры сопротивления. Измерения теплоемкости проводили при импульсном введении тепла с температурным шагом 0.5 - 2 K. Время выравнивания температуры в калориметрической ампуле не превышало 4 мин. Исследуемый образец массой 11.220 г был приготовлен в виде порошка с размером зерен не более 0.5 мм.

Экспериментальная температурная зависимость изобарной теплоемкости C_p в расчете на 1 моль (масса 1 моля Cu_3AsS_3 – 361.75 г) приведена в табл. 1 и на рис. 1. Зависимость $C_p(T)$ сглаживали графически и по сглаженным значениям теплоемкости (C_p°) методом численного интегрирования вычисляли термодинамические функции (табл. 2). Для определения $S^\circ(T)$, $H^\circ(T)$–$H(0)$, $\Phi^\circ(T)$ в диапазоне температур ниже 2.9 K зависимость

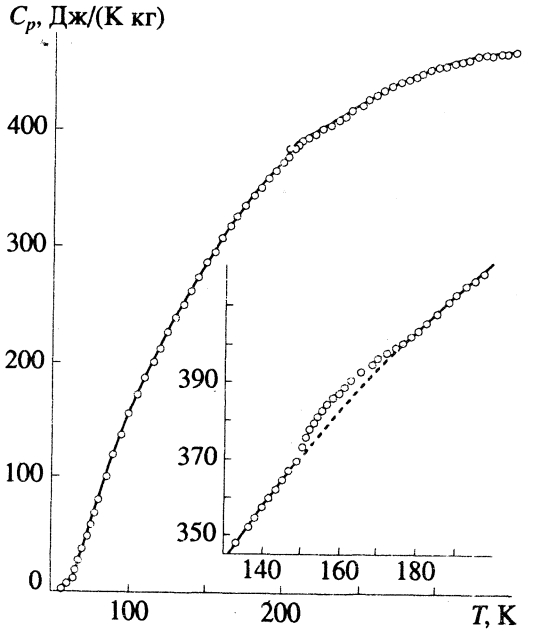


Рис. 1. *Температурная зависимость удельной теплоемкости Cu_3AsS_3. На вставке в более крупном масштабе – область аномального изменения теплоемкости.*

Таблица 1. Экспериментальные значения молярной теплоемкости Cu_3AsS_3 (Дж /(К моль))

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
2.89	0.1013	20.49	14.293	41.19	45.21	82.95	89.00	147.08	133.02	199.82	153.75
3.29	0.1158	20.99	15.012	41.71	45.81	84.41	90.27	148.25	133.96	201.34	151.93
3.64	0.1299	21.50	15.767	42.24	46.43	85.37	91.00	149.05	134.54	203.84	152.55
3.94	0.1476	22.02	16.542	42.76	46.99	86.54	92.53	150.03	135.20	205.34	154.28
4.23	0.1675	22.55	17.334	43.27	47.64	88.00	93.79	151.00	135.99	207.84	154.26
4.44	0.1834	23.09	18.114	43.77	48.47	90.75	95.33	152.17	137.07	209.83	154.35
4.55	0.2007	23.65	19.116	44.28	49.15	91.34	95.50	153.28	137.15	212.83	156.35
5.13	0.2753	24.10	19.788	45.36	50.70	92.52	96.11	154.38	138.02	216.33	156.97
5.25	0.2948	24.55	20.569	45.90	51.35	94.24	97.82	155.48	138.45	218.86	157.40
5.52	0.3339	25.06	21.20	46.43	52.30	95.94	99.97	156.59	139.15	221.90	157.65
5.89	0.3766	25.97	22.69	46.95	52.58	98.18	101.56	157.71	138.99	223.90	158.38
6.02	0.4207	26.48	23.45	47.40	53.06	99.83	102.82	158.80	140.62	227.88	160.21
6.39	0.5101	26.98	24.20	47.49	53.04	100.38	103.68	160.43	141.07	231.36	159.99
6.76	0.5542	27.49	25.09	48.03	53.99	102.00	104.81	161.21	140.88	234.36	160.61
7.21	0.7683	28.00	25.88	48.56	54.47	104.14	106.39	162.62	140.70	237.38	161.69
7.66	0.9561	28.53	26.65	49.05	54.70	105.19	107.35	164.26	141.50	241.83	163.06
7.94	1.1080	29.06	27.63	49.57	55.59	106.76	109.07	165.34	142.45	244.33	163.00
8.28	1.2169	30.24	29.41	50.08	56.09	109.39	111.30	166.80	142.74	248.26	163.78
8.75	1.4415	30.79	30.13	50.22	56.54	110.45	111.27	168.05	142.81	251.25	163.86
9.32	1.7899	31.34	30.93	50.76	56.91	112.24	112.29	169.12	142.96	254.16	164.32
9.88	2.1531	31.89	31.84	51.29	57.80	114.87	114.19	170.19	143.15	257.69	165.10
10.36	2.497	32.43	32.74	51.82	57.94	116.18	115.29	172.34	144.12	260.19	166.48
11.29	3.252	32.95	33.55	52.34	58.80	118.14	116.38	173.41	143.47	265.30	166.51
12.25	4.120	34.24	35.34	52.66	59.06	122.85	119.77	174.35	144.20	268.37	166.07
13.46	5.233	34.76	36.15	53.11	60.19	125.30	121.61	175.83	144.50	270.90	166.44
13.98	5.815	35.26	37.02	55.09	61.68	127.74	122.68	177.30	145.02	273.95	167.41
14.46	6.298	35.78	37.69	57.36	64.52	129.34	123.68	178.28	145.01	275.12	167.31
14.96	6.792	36.31	38.34	59.56	66.54	130.94	124.50	180.24	145.98	279.55	167.53
16.41	8.751	37.53	39.91	61.48	68.69	133.15	125.80	182.70	146.73	282.40	167.76
16.90	9.380	38.06	40.80	63.38	70.83	135.97	127.44	185.20	148.22	285.71	167.99
17.41	9.957	38.58	41.39	66.15	73.37	137.82	127.85	188.25	148.44	288.35	168.16
17.93	10.658	39.11	42.15	71.68	78.53	139.61	128.96	190.25	149.68	291.29	168.38
18.46	11.385	39.65	42.90	74.42	81.34	141.37	129.99	192.75	149.92	294.74	168.59
18.99	12.111	40.18	43.82	78.90	84.78	143.11	131.69	194.76	150.38	297.92	168.82
19.96	13.464	40.68	44.32	80.44	86.18	145.10	132.03	196.78	151.03	299.87	168.92

$C_p^\circ(T)$ экстраполировали к $T = 0$ K по кубическому закону. Среднеарифметическое отклонение экспериментальных точек C_p от сглаженной кривой составило 2% в интервале 3 - 10 K, 0.3% в интервале 10 - 100 K и 0.04% в интервале 100 - 274 K.

При стандартных условиях значения изобарной теплоемкости и термодинамических характеристик Cu_3AsS_3 составили: C_p°(298.15 K) = = 168.8 ± 1.0 Дж/(моль K); S°(298.15 K) = 243.8 ± ± 1.7 Дж/(К моль); H°(298.15 K) – H(0) = 34420 ± ± 170 Дж/моль; Φ°(298.15 K) = 128.4 ± ± 0.9 Дж/(К моль).

В диапазоне 145 - 180 K температурная зависимость теплоемкости отклоняется от нормального хода и теплоемкость приобретает избыточное значение (рис. 1). Такое поведение теплоемкости может быть обусловлено фазовым переходом (энтропия перехода, рассчитанная как интеграл избыточной теплоемкости, составляет ΔS = = 0.24 Дж/(К моль), а энтальпия перехода ΔH = = 39.2 Дж/моль), указания на существование которого были получены также в [2, 3]. При этом

Таблица 2. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции (C_p°, S°, Φ° – в Дж/(К моль); $H^\circ(T)-H(0)$ – в Дж/моль)

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H(0)$	$\Phi^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H(0)$	$\Phi^\circ(T)$
2.85	0.0723	0.0241	0.1425		90.00	94.50	78.80	4209	32.03
3.00	0.0832	0.0281	0.1542		95.00	98.94	84.03	4693	34.63
3.50	0.1158	0.0433	0.2039		100.00	103.10	89.21	5198	37.23
4.00	0.1519	0.0611	0.2708		105.00	107.16	94.34	5723	39.83
4.50	0.1953	0.0814	0.3576		110.00	111.05	99.41	6269	42.42
5.00	0.2496	0.1047	0.4689	0.0110	115.00	114.76	104.43	6834	45.01
5.50	0.3219	0.1319	0.6118	0.0206	120.00	118.11	109.39	7416	47.59
6.00	0.4088	0.1635	0.7944	0.0311	125.00	121.27	114.28	8014	50.16
6.50	0.5281	0.2009	1.0287	0.0426	130.00	124.17	119.09	8628	52.72
7.00	0.6765	0.2453	1.3298	0.0554	135.00	126.88	123.83	9255	55.27
7.50	0.8646	0.2983	1.715	0.0696	140.00	129.50	128.49	9896	57.80
8.00	1.0744	0.3607	2.200	0.0857	145.00	131.85	133.07	10550	60.32
8.50	1.2986	0.4325	2.793	0.1039	150.00	135.11	137.59	11216	62.82
9.00	1.5519	0.5138	3.506	0.1243	155.00	138.73	142.08	11900	65.30
9.50	1.8340	0.6052	4.352	0.1470	160.00	140.35	146.50	12597	67.77
10.00	2.1704	0.7077	5.353	0.1724	165.00	141.98	150.85	13303	70.22
12.50	4.287	1.4076	13.424	0.3337	170.00	143.34	155.11	14016	72.66
15.00	6.783	2.4015	27.261	0.5841	175.00	144.51	159.28	14736	75.07
20.00	13.565	5.248	77.79	1.359	180.00	145.96	163.37	15462	77.47
25.00	21.162	9.060	164.61	2.4761	190.00	149.31	171.35	16939	82.20
30.00	28.85	13.581	289.63	3.926	200.00	152.47	179.09	18448	86.86
35.00	36.45	18.588	452.9	5.649	210.00	155.37	186.60	19987	91.43
40.00	43.41	23.904	652.5	7.592	220.00	157.90	193.89	21553	95.92
45.00	49.65	29.38	885.1	9.706	230.00	160.25	200.96	23144	100.34
50.00	56.07	34.94	1149.4	11.948	240.00	162.24	207.83	24757	104.67
55.00	61.86	40.56	1444.7	14.294	250.00	163.96	214.48	26388	108.93
60.00	67.28	46.18	1768	16.72	260.00	165.40	220.94	28035	113.12
65.00	72.26	51.76	2116	19.20	270.00	166.58	227.21	29695	117.23
70.00	76.60	57.27	2488	21.72	273.15	166.94	229.14	30220	118.51
75.00	81.66	62.73	2884	24.28	280.00	167.58	233.29	31366	121.26
80.00	86.27	68.15	3304	26.85	290.00	168.30	239.18	33046	125.23
85.00	90.62	73.15	3746	29.44	300.00	168.93	244.90	34732	129.12

температуры проявления аномального изменения физических свойств Cu_3AsS_3 по данным [2, 3] согласуются с отмеченными выше особенностями полученной нами зависимости $C_p(T)$.

По низкотемпературному участку экспериментальной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ была рассчитана температура Дебая: $\Theta(T = 5\ K) = 190\ K$. При этих расчетах тепловое расширение кристаллической решетки Cu_3AsS_3 не учитывалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мозгова Н.Н.* Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. С. 193 - 218.
2. *Бабушкин А.Н., Злоказов В.Б., Задворкин С.М. и др.* // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 12. С. 3705.
3. *Бабушкин А.Н., Кобелев Л.Я., Лобанов Ю.А., Савелькаев А.С.* Упругие свойства соединений Cu_3AsS_3, Cu_3AsSe_3 и Cu_3SbS_3 в интервале температур 4.2 - 290 K. М., 1981. 29 с. – Деп. в ВИНИТИ 25.05.81, № 3977 - 81.
4. *Бабушкин А.Н., Батурин Г.И., Кобелев Л.Я., Фурсова Г.В.* Структура и некоторые свойства соединений типа $A_3^1B^5C_3^6$ (A = Cu; B = As, Sb; C = S, Se). М., 1980. 13 с. – Деп. в ВИНИТИ 18.04.91, № 1666 - В91.
5. *Хлопкин М.Н., Варюхин С.В.* // Вопр. атом. науки и техн. Общ. и ядер. физика. 1988. № 2/42. С. 122.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:546.273.171

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФИТОПОДОБНЫХ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА БОРА В ДИАПАЗОНЕ 300 - 1700 K

© 1993 г. **В. Л. Соложенко**

Академия наук Украины, Институт сверхтвердых материалов, Киев

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Методом обратной дроп-калориметрии измерена энтальпия графитоподобных гексагональной и ромбоэдрической модификаций нитрида бора в интервале 300 - 1700 K и рассчитаны соответствующие значения теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

Графитоподобный ромбоэдрический нитрид бора (rBN) является наименее изученной полиморфной модификацией BN, поскольку до недавнего времени он встречался лишь как примесь (не более 30%) к графитоподобной гексагональной модификации (hBN) [1]. Проведенное в последние годы исследование химического взаимодействия бора и его соединений с аммиаком и азотом при высоких давлениях и температурах [2] позволило определить область образования ромбоэдрического нитрида бора на реакционной p,T-диаграмме системы B–N и получить rBN с содержанием основной фазы более 98%. Что касается гексагональной графитоподобной модификации, то в литературе имеются данные о ее энтальпии при высоких температурах [3, 4], однако отсутствуют сведения о степени трехмерного упорядочения решетки исследованного hBN.

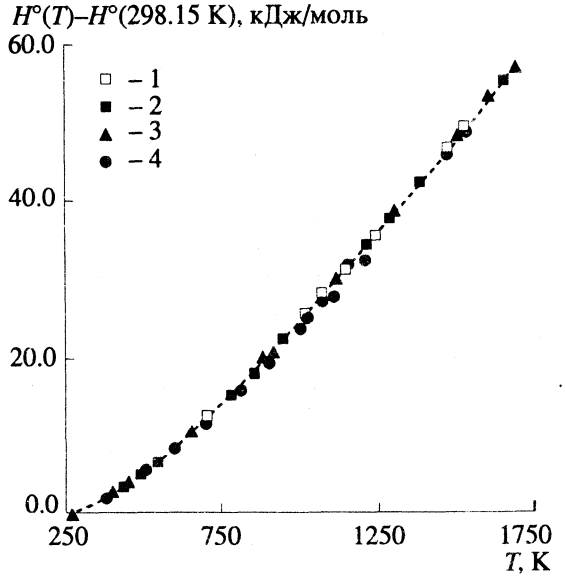


Рис. 1. *Экспериментальные значения энтальпии графитоподобных ромбоэдрической (1) и гексагональной (2 - 4) модификаций нитрида бора (1, 2 – данные настоящей работы, 3 – [3], 4 – [4]).*

В настоящей работе впервые измерены энтальпии ромбоэдрической модификации нитрида бора и высокоупорядоченного hBN в диапазоне 300 - 1700 K и рассчитаны соответствующие значения их термодинамических функций.

В качестве объектов исследования были использованы микропорошки rBN, полученного по методу [2], и hBN производства фирмы "Fluka AG". С целью удаления примесей исходные порошки были подвергнуты термической обработке: rBN – при 1400 K в динамическом вакууме 0.1 Па в течение 3 ч; hBN – при 2100 K в атмосфере азота с содержанием кислорода менее 0.003% в течение 5 ч. Все дальнейшие работы с полученными образцами проводились в атмосфере сухого аргона.

По данным гранулометрии и электронной микроскопии размер частиц rBN варьировался в пределах 0.5 - 20 мкм, при этом максимуму кривой распределения частиц по массе отвечали частицы со средним размером 3.2 мкм. Удельная поверхность исследуемого порошка, рассчитанная по гранулометрическим данным, составляла 2.2 м^2/г.

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что содержание графитоподобной гексагональной модификации нитрида бора в исследуемом образце rBN не превышало 2 масс. %. По данным рентгеноструктурного исследования степень трехмерного упорядочения решетки изучаемого образца rBN, определенная по методу [5], составляла 0.93 ± 0.03; расстояние между слоями d_{002} = 3.333(4) Å.

Средний размер частиц hBN, согласно данным гранулометрического исследования, составлял 3.0 мкм, а его удельная поверхность – 2.6 м^2/г. Степень трехмерного упорядочения решетки составляла 0.98 ± 0.02; расстояние между слоями d_{002} = 3.330(4) Å.

Содержание примесей в исследуемых образцах нитрида бора, согласно данным масс-спектрометрического исследования, спектрального

Таблица 1. Примесный состав образцов графитоподобного BN (масс. %)

BN	C	O	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cu
rBN	0.1	0.2	0.1	0.03	0.03	0.4	0.0003	0.4
hBN	0.4	0.1	0.03	0.02	0.015	0.0006	0.0025	–

Таблица 2. Экспериментальные значения энтальпии ($H°(T)–H°(298.15\ K)$, Дж/моль) графитоподобных модификаций нитрида бора

T, K	hBN	rBN	T, K	hBN	rBN
435	3342	3363	1144	31521	31261
496	5038	5107	1208	34396	34463
548	6803	6711	1237		35347
696	12029	12209	1284	37879	
783	15556	15397	1380	42376	42527
852	18243	18285	1471	46392	46887
935	22354	22302	1524	49306	49488
1010	25011	25314	1652	55773	
1077	27683	27873			

Таблица 3. Коэффициенты уравнений, аппроксимирующих температурные зависимости энтальпии графитоподобных модификаций нитрида бора

BN	a	$b\times10^2$	$-c\times10^5$	$d\times10^9$	$e\times10^{-5}$	$-f$
hBN	2.0579	4.1285	1.6977	2.7542	2.2932	4621.505
rBN	–3.4955	4.7683	2.0330	3.4232	0.6754	2455.129

Таблица 4. Термодинамические характеристики графитоподобного гексагонального нитрида бора

T, K	$H°(T)–H°(0)$, Дж/моль	$C_p°(T)$	$S°(T)$	$Ф°(T)$
		Дж/(К моль)		
300	2672	19.99	14.93	6.03
400	4997	26.21	21.58	9.09
500	7869	31.07	27.97	12.23
600	11180	35.01	33.99	15.36
700	14846	38.21	39.64	18.43
800	18802	40.80	44.92	21.41
900	22989	42.86	49.85	24.30
1000	27360	44.48	54.45	27.09
1100	31874	45.73	58.75	29.78
1200	36496	46.68	62.77	32.36
1300	41202	47.39	66.54	34.85
1400	45970	47.94	70.07	37.24
1500	50787	48.40	73.40	39.54
1600	55648	48.82	76.53	41.75
1700	60553	49.28	79.51	43.89

анализа и рентгеновского микроанализа приведено в табл. 1. При расчете поправки на примеси принималось, что Cu в исследуемых образцах присутствует в виде металлической меди, кислород – в виде B_2O_3, углерод – в виде B_4C, а остальные примеси в виде нитридов (Mg_3N_2, AlN, Si_3N_4, Ca_3N_2) и оксидов (Fe_2O_3).

Для удобства проведения измерений образцы прессовали в виде цилиндров диаметром 4 мм и высотой 3 мм.

Измерение энтальпии $H°(T)–H°(298.15\ K)$ проводили методом обратной дроп-калориметрии на высокотемпературном калориметре HT 1500 SETARAM в атмосфере аргона высокой чистоты. Методики калибровки калориметра и проведения эксперимента подробно описаны ранее [6].

В табл. 2 и на рис. 1 приведены экспериментальные значения энтальпии графитоподобных ромбоэдрической и гексагональной модификаций нитрида бора. Из рис. 1 видно, что полученные значения энтальпии hBN хорошо согласуются с приведенными в [3], тогда как данные [4] лежат несколько ниже, причем это расхождение возрастает с ростом температуры.

Математическую обработку данных эксперимента проводили по методу Шомейта [7], при этом для расчета значений функции Шомейта использовали стандартные величины теплоемкости rBN [8] и высокоупорядоченного hBN [9], опреде-

Таблица 5. Термодинамические характеристики графитоподобного ромбоэдрического нитрида бора

T, K	$H°(T)–H°(0)$, Дж/моль	$C_p°(T)$	$S°(T)$	$Ф°(T)$
		Дж/(К моль)		
300	2846	20.75	15.97	6.48
400	5199	26.19	22.70	9.70
500	8060	30.92	29.06	12.94
600	11358	34.91	35.07	16.14
700	15020	38.21	40.70	19.25
800	18979	40.88	45.99	22.26
900	23177	43.00	50.93	25.18
1000	27562	44.64	55.55	27.98
1100	32092	45.89	59.86	30.69
1200	36729	46.82	63.90	33.29
1300	41448	47.53	67.67	35.79
1400	46230	48.08	71.22	38.20
1500	51062	48.56	74.55	40.51
1600	55943	49.06	77.70	42.74

ленные методом адиабатической калориметрии. При использовании функции Шомейта вида

$$F(T) = A + BT + CT^2 + DT^3,$$

которая позволяет оптимальным образом аппроксимировать экспериментальные данные, температурные зависимости энтальпии rBN и hBN в интервале 300 - 1700 K могут быть описаны уравнением

$$H°(T) - H°(298.15\ \text{K}),\ \text{Дж/(K моль)} =$$
$$= aT + bT^2 + cT^3 + dT^4 + eT^{-1} + f.$$

Соответствующие коэффициенты для rBN и hBN приведены в табл. 3. Температурная зависимость энтальпии hBN, рассчитанная по приведенному уравнению, представлена пунктирной линией на рис. 1.

На основании полученных данных, а также стандартных значений энтальпии и энтропии rBN [8] и hBN [9] были определены коэффициенты уравнений, аппроксимирующих температурные зависимости теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса графитоподобных модификаций BN в исследуемом интервале температур и рассчитаны значения их термодинамических функций при различных температурах (табл. 4 и 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herold A., Marzluf B., Perio P.* // Comp. rend Acad. Sci. 1958. V. 246. N. 12. P. 1866.
2. *Соложенко В.Л., Муханов В.А., Новиков Н.В.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 3. С. 630.
3. *McDonald R.A., Stull D.R.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. N. 10. P. 1918.
4. *Агошков В.М., Богданова С.В.* // Сверхтвердые материалы. 1990. № 1. С. 26.
5. *Курдюмов А.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 5. С. 969.
6. *Соложенко В.Л., Чайковская И.Я., Соколов А.Н., Шульженко А.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 801.
7. *Shomate C.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 928.
8. *Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Соложенко В.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2824.
9. *Cavrichev K.S., Solozhenko V.L., Gorbunov V.E. et al.* // Thermochim. Acta. In press.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЛАСТИ НЕСМЕШИВАЕМОСТИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ СЕРЕБРО–СЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ ХОХА–АРПСХОФЕНА

© 1993 г. **В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Г. К. Мамбетерзина**

Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 15.10.92 г.

В приближении модели Хоха–Арпсхофена с привлечением имеющейся термодинамической информации выполнены расчеты кривой моновариантного равновесия жидкость ↔ жидкость в системе серебро–сера. Показано, что использование двух различных наборов данных по термодинамическим свойствам жидкой и газообразной серы приводит к двум существенно отличающимся вариантам фазовой диаграммы в области несмешиваемости жидких растворов. В одном из них обнаружено существование нонвариантного жидкофазного равновесия и наличие двух верхних критических точек на кривой, ограничивающей область несмешиваемости жидких растворов. Возможность реального существования указанного варианта жидкофазных равновесий дополнительно обоснована методом геометрической термодинамики. Отмечена необходимость дополнительных экспериментальных исследований области несмешиваемости жидких растворов в системе серебро–сера.

Согласно имеющимся экспериментальным данным по исследованию фазовых равновесий в системе серебро–сера в интервале концентраций, ограниченном серебром и его сульфидом (Ag_2S), обнаружена область несмешиваемости жидких растворов, которая носит асимметричный характер [1 - 3]. Критическая точка сдвинута в сторону больших концентраций серы. Экспериментальные данные, полученные в различных работах, не вполне согласуются между собой, особенно относительно положения критической точки и формы кривой моновариантного равновесия жидкость ↔ жидкость в области более разбавленных растворов серебро–сера.

В работах Хоха [4, 5] была предпринята попытка термодинамического расчета кривой, ограничивающей область несмешиваемости жидких растворов в данной системе. Однако результаты, полученные в работах Хоха, носят ограниченный характер, не воспроизводят всю кривую области несмешиваемости и не позволяют судить о характере самой кривой.

В этой связи нами предпринята попытка термодинамического расчета кривой ограниченной растворимости в расплавах серебро–сера с опорой на имеющиеся экспериментальные данные [6, 7] с тем, чтобы ответить на поставленные вопросы. В основу расчета были положены экспериментальные данные по давлению насыщенного пара серы, полученные в работе Фукацу и Козука [7] методом ЭДС и признаваемые как наиболее надежные [3]. На основании этих данных были рассчитаны термодинамические активности компонентов и их химические потенциалы смешения в интервале температур 1200 - 1500 K аналогично тому как это было сделано авторами [7] с той разницей, что использованы термодинамические характеристики жидкой и газообразной серы из [8], которые отличаются от величин [9], использованных в [7].

Отметим, что данные справочника [8], являясь взаимосогласованными, отличаются высокой надежностью. Поэтому их использование представляется более предпочтительным. Активность жидкой серы рассчитывали по формуле

$$a_S = [p_{S_2} \exp(\Delta G^\circ / RT)]^{1/2}, \quad (1)$$

где ΔG° – изменение энергии Гиббса для реакции

$$S(ж) \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2(г) \quad (2)$$

определяется следующим выражением:

$$\Delta G^\circ = \frac{1}{2}\mu^\circ_{S_2} - \mu^\circ_S. \quad (3)$$

Здесь

$$\mu^\circ_{S_2} = \Delta_f H^\circ_{298}(S^г_2) - T\Phi^{**}_{S_2}, \quad (4)$$

$$\mu^\circ_S = \Delta_f H^\circ_{298}(S^*) - T\Phi^{**}_S, \quad (5)$$

$\Phi^{**}_{S_2}$ и Φ^{**}_S – приведенные термодинамические потенциалы Гиббса, а $\Delta_f H^\circ_{298}(S^г_2)$ и $\Delta_f H^\circ_{298}(S^*)$ – стандартные теплоты образования газообразной и жидкой серы соответственно. Эти величины брались из справочника [8]. Химический потен-

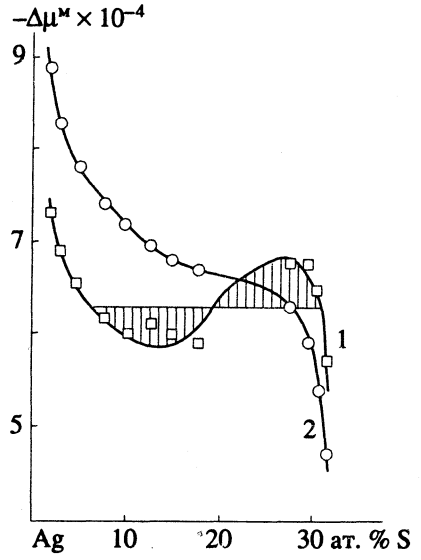


Рис. 1. *К определению равновесных составов несмешивающихся жидких растворов в системе серебро–сера согласно правилу Максвелла. Изотермы функции (7): 1 – при 1200, 2 – при 1500 K.*

циал смешения жидкой серы находили из выражения

$$\mu_S^{м} = RT\ln a_S. \qquad (6)$$

Активность и химический потенциал смешения жидкого серебра определяли путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема.

Для определения границ области несмешиваемости жидких растворов Ag–S была проанализирована концентрационная зависимость функции

$$\mu_S - \mu_{Ag} = \frac{\partial \Delta G^{м}}{\partial x_S} \qquad (7)$$

при различных температурах. На рис. 1 приведены изотермы функции (7) при крайних температурах 1200 и 1500 K. Зависимость этой функции от состава при 1500 K имеет монотонный ход, что свидетельствует об отсутствии разрыва растворимости при данной температуре. Изотерма при 1200 K отличается сложным характером, даже если иметь в виду сглаженную кривую.

Наблюдаемый характер зависимости функции (7) от состава при 1200 K позволяет использовать правило равных площадей Максвелла для определения границ растворимости в жидкой фазе [10]. Алгоритм расчета состава фаз, находящихся в равновесии, приводится в работах А.Л. Удовского [11, 12]. Следует отметить, что использование метода равных площадей в данном случае можно считать согласованным с экспериментальным определением границ области несмешиваемости только при условии, что положение экспериментальных точек в интервале концентрации 10 - 20 ат. % серы приписано значительному разбросу данных. Если же считать, что эти точки располагаются относительно плавной кривой за пределами ошибки эксперимента, то ход зависимости $\Delta\mu^{м} = f(x)$ оказывается значительно сложнее, это не позволяет надежно использовать для расчета правило равных площадей. Однако при более высоких температурах (изотерма 1500 K) такой разброс отсутствует.

В этой связи мы предприняли попытку термодинамического моделирования фазовых равновесий в этой системе с опорой на термодинамические свойства растворов при температуре 1500 K, используя их для аппроксимации модели Хоха–Арпсхофена [13, 14]. Опираясь на данные по активностям компонентов при 1200 и 1500 K в расплавах Ag–S, мы определили значения избыточных термодинамических свойств. При этом допускалось, что зависимость избыточной энтальпии и энтропии от температуры в рассматриваемом температурном диапазоне пренебрежимо мала. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Для выяснения особенностей кривой несмешиваемости жидких растворов целесообразно исключить фактор химического взаимодействия в растворах, связанный с наличием конгруэнтно плавящегося сульфида серебра (Ag_2S), мы произвели пересчет данных табл. 1 на частную систему Ag–Ag_2S. При этом за стандартное состояние второго компонента берется вместо жидкой серы расплав сульфида серебра. Пересчет значений избыточных термодинамических свойств в связи с переходом от общей системы Ag–S к частной Ag–Ag_2S производился по формулам

$$\Delta H'^{E} = \Delta H^{E} - x\Delta H^{E}_{Ag_2S}/0.333, \qquad (8)$$

$$\Delta S'^{E} = \Delta S^{E} - x\Delta S^{м}_{Ag_2S}/0.333 + \\ + (\Delta S^{м\,(id)} - \Delta S'^{м\,(id)}), \qquad (9)$$

$$\Delta G'^{E} = \Delta H'^{E} - T\Delta S'^{E}. \qquad (10)$$

Результаты расчетов избыточных свойств в зависимости от состава смесей в пределах частной системы Ag–Ag_2S представлены на рис. 2. Согласно данным, приведенным на рис. 2, имеем

$$\Delta G'^{E} > 0,\ \Delta H'^{E} > 0,\ \Delta S'^{E} < 0. \qquad (11)$$

При этом на концентрационной зависимости избыточной энтальпии отсутствуют особые точки (за исключением типичного характерного для таких зависимостей максимума). Это обстоятельство в соответствии с критериальными условиями существования верхней или нижней критической точки однозначно указывает (см. [15 - 17]), что в системе Ag–Ag_2S область несмешиваемости жидких растворов должна отличаться наличием верхней критической точки.

Расчет кривой, ограничивающей область несмешиваемости жидких растворов, проводился нами в приближении модели Хоха–Арпсхофена. Для проведения расчета мы использовали экспериментальные данные по избыточной теплоте и

энтропии смешения при 1500 K, представленные на рис. 2. На этом же рисунке для сравнения пунктирными линиями показаны соответствующие зависимости избыточных свойств, полученные в работе Фукацу и Козука [7]. Видно, что различия с полученными нами результатами незначительны, однако, как будет показано ниже, они играют весьма существенную роль и приводят к различным вариантам диаграмм состояния серебро–сера.

При нахождении составов несмешивающихся растворов использовался метод минимизации энергии Гиббса. Производился поиск минимума функционала вида

$$\Delta G^{\text{м}}_{\min} = \sum_{\alpha} \left(n_1^{\alpha} \ln \frac{n_1^{\alpha}}{n_1^{\alpha}+n_2^{\alpha}} + n_2^{\alpha} \ln \frac{n_2^{\alpha}}{n_1^{\alpha}+n_2^{a}} + \right.$$
$$\left. + n_1^{\alpha} \ln \gamma_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} \ln \gamma_2^{\alpha}\right). \qquad (12)$$

В этом выражении верхний индекс "α" означает принадлежность к фазе. В качестве независимых переменных использовались числа молей первого и второго компонентов в первой фазе. Соответствующие величины для второй фазы в формуле (12) определялись из соотношений

$$n_1^{(2)} = b_1 - n_1^{(1)}, \qquad (13)$$

$$n_1^{(2)} = b_2 - n_2^{(1)}, \qquad (14)$$

где $b_1 \equiv x_1$; $b_2 \equiv x_2$ определяют брутто-состав в расчете на один моль исходной расслаивающейся смеси.

Для аналитического описания зависимости коэффициентов активности компонентов в выражении (9) использовалась модель Хоха–Арпсхофена. Обобщая эту модель на произвольное число ассоциатов в растворе, можно выражение для избыточной энергии Гиббса представить в следующем виде:

$$\Delta G^{E} = \sum_{k} W_k n_k \left[1 - x_2 - (1-x_2)^{n_k}\right] +$$
$$+ \sum_{l} M_l m_l \left(x_2 - x_2^{m_l}\right), \qquad (15)$$

где W_k и M_l – параметры, характеризующие энергию связей в ассоциатах; n_k и n_l – величины, определяющие число атомов, образующих ассоциаты.

Выражения для избыточных энтальпии и энтропии в приближении данной модели можно записать аналогично (15) в следующей форме:

$$\Delta H^{E} = \sum_{k} W_k^{(H)} n_k^{(H)} \left[1 - x_2 - (1-x_2)^{n_k^{(H)}}\right] +$$
$$+ \sum_{l} M_l^{(H)} m_l^{(H)} \left(x_2 - x_2^{m_l^{(H)}}\right), \qquad (16)$$

Таблица 1. Избыточные термодинамические функции смешения в системе Ag–S при 1500 K

№	x_S	$-H^{\text{м}}$	$S^{\text{м}}$	$-G^{\text{м}}$
1	0.0100	107.2348	0.2113233	463.722
2	0.0200	211.2058	0.3911050	801.507
3	0.0300	328.0981	0.5724255	1181.913
4	0.0400	455.4850	0.7551149	1583.836
5	0.0500	591.5859	0.9388731	1998.575
6	0.0600	735.2300	1.1232680	2421.724
7	0.0700	885.8200	1.3077350	2850.609
8	0.0800	1043.2950	1.4915750	3284.280
9	0.0900	1208.0960	1.6739530	3722.002
10	0.1000	1381.1260	1.8538980	4163.690
11	0.1100	1563.7180	2.0302990	4609.302
12	0.1200	1757.5940	2.2019070	5059.129
13	0.1300	1964.8320	2.3673300	5513.480
14	0.1400	2187.8280	2.5250370	5972.530
15	0.1500	2429.2620	2.6733490	6436.760
16	0.1600	2692.0570	2.8104460	6906.170
17	0.1700	2979.3460	2.9343590	7380.920
18	0.1800	3294.4350	3.0429730	7860.820
19	0.1900	3640.7670	3.1340230	8345.930
20	0.2000	4021.8840	3.2050940	8835.990
21	0.2100	4441.3910	3.2536190	9330.210
22	0.2200	4902.9230	3.2768780	9828.030
23	0.2300	5410.1010	3.2719980	10328.660
24	0.2400	5966.5050	3.2359480	10830.760
25	0.2500	6575.6300	3.1655420	11333.200
26	0.2600	7240.8540	3.0574350	11834.430
27	0.2700	7965.3990	2.9081210	12332.480
28	0.2800	8752.2960	2.7139350	12825.240
29	0.2900	9604.3480	2.4710490	13310.320
30	0.3000	10524.1000	2.1754710	13785.160
31	0.3100	11513.7700	1.8230440	14246.590
32	0.3200	12575.2900	1.4094440	14691.420
33	0.3300	13710.1700	0.9301808	15115.980
34	0.3330	14065.1100	0.7729052	15231.476

$$\Delta S^{E} = \sum_{k} W_k^{(S)} n_k^{(S)} \left[1 - x_2 - (1-x_2)^{n_k^{(S)}}\right] +$$
$$+ \sum_{l} M_l^{(S)} m_l^{(S)} \left(x_2 - x_2^{m_l^{(S)}}\right). \qquad (17)$$

В этих выражениях верхние индексы (H) и (S) указывают принадлежность к термодинамической функции, на основе согласования с которой они найдены. При согласовании экспериментальных зависимостей избыточных термодинамичес-

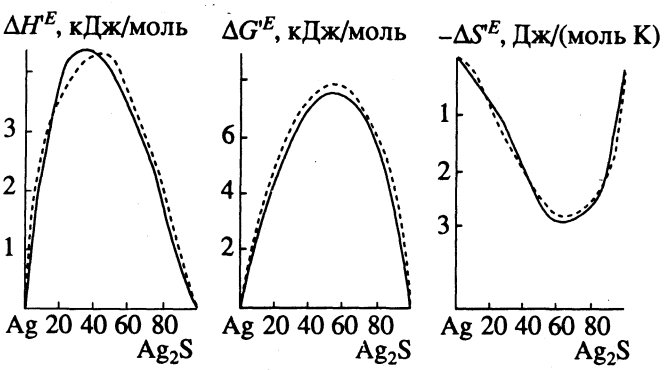


Рис. 2. *Концентрационные зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов в системе Ag–Ag_2S (сплошные линии – результаты настоящего исследования; пунктир – результаты работы [7], пересчитанные на частную систему Ag–Ag_2S).*

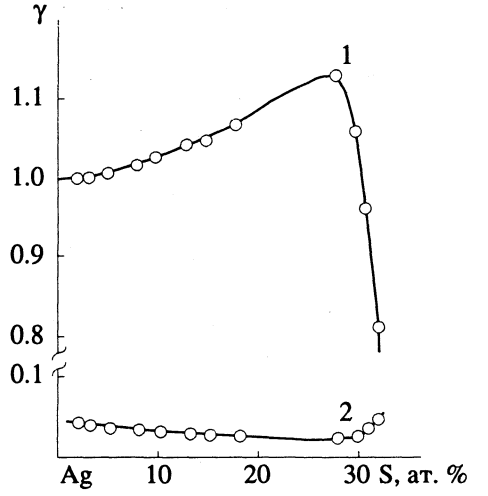


Рис. 3. *Концентрационные зависимости коэффициентов активности серебра (1) и серы (2) в расплавах системы серебро–сера при температуре 1500 K.*

ких свойств от концентрации, представленных на рис. 2, с уравнениями (15) - (17), оказалось, что избыточная энергия Гиббса и энтальпия хорошо описываются уравнениями (15) и (16), тогда как избыточная энтропия аппроксимируется уравнением (17) значительно хуже. Поэтому параметры в уравнении (17) находили на основании взаимосвязи

$$\Delta S^E = (\Delta H^E - \Delta G^E)/T. \qquad (18)$$

С учетом выражения (15) можно записать уравнения для коэффициентов активности, входящих в функционал энергии Гиббса (12), в следующем виде:

$$\ln\gamma_1 = \sum_k W_k' n_k [1 - n_k (1-x_2)^{n_k-1} + (n_k-1)(1-x_2)^{n_k}] + \sum_l M_l' m_l (m_l-1) x_2^{m_l-1}, \qquad (19)$$

$$\ln\gamma_2 = \sum_k W_k' n_k (n_k-1)(1-x_2)^{n_k} + \sum_l M_l' m_l [1 - m_l x_2^{m_l-1} + (m_l-1) x_2^{m_l-1}], \qquad (20)$$

где $W_k' = W_k^{(H)}/RT - W_k^{(S)}/R$; $M_l' = M_l^{(H)}/RT - M_l^S/R$. Оптимальные значения параметров n_k и m_l устанавливали путем формального перебора целых чисел в пределах от 2 до 36.

Согласно проведенным расчетам, можно утверждать, что расплавы системы серебро–сера в интервале концентраций до 33.3 ат. % серы отличаются сложным строением и их можно отнести к полидисперсным системам. Однако вывод о полидисперсности расплавов в данной системе не связывается нами с возможностью образования полимерных структур. Как показывает расчет, в приближении модели Хоха–Арпсхофена наиболее значимый вклад в избыточные термодинамические свойства вносят ассоциаты с числом атомов от трех до шести.

В пользу этого соображения свидетельствует также характер концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов, которая представлена на рис. 3. Видно, что в области разбавленных растворов коэффициенты активности серебра и особенно серы, которая обычно склонна к полимеризации, практически не зависят от концентрации, т.е. те аномалии, которые свойственны полимерным структурам [15], в данном случае не проявляются.

Находя из условия минимума функционала (12) значения n_1^α и n_2^α (α = 1, 2) при различных температурах и определив составы равновесных фаз, мы воспроизвели линию моновариантного равновесия, ограничивающую область несмешиваемости растворов на диаграмме состояния в системе серебро–сера.

На рис. 4 представлены результаты расчетов в виде фрагмента диаграммы состояния системы Ag–S в интервале концентраций до 33.33 ат. % серы. На этом же рисунке нанесены имеющиеся экспериментальные данные. Полученный результат является несколько неожиданным. Кривая, ограничивающая область несмешиваемости жидких растворов, носит сложный характер и отличается наличием двух критических точек и особой точки, отвечающей пересечению кривых моновариантного равновесия, ниспадающих навстречу друг другу от двух критических точек (соответственно при 1467 и 1396 K).

Наличие особой точки, имеющей координаты x_S = 23 ат. % серы и T = 1320 K требует, согласно общим принципам формирования фазовых равновесий в двухкомпонентных системах [18, 19], проведения горизонтали, отвечающей трехфазному нонвариантному равновесию. Отличительной особенностью этого равновесия

является то, что оно сформировано тремя жидкими фазами. По своему характеру рассматриваемое трехфазное равновесие является аналогом эвтектического равновесия. Фазовая реакция такого равновесия может быть записана в следующем виде:

$$L^* \rightleftharpoons L_1 + L_2. \qquad (21)$$

Согласно реакции (21), жидкая фаза L* является превращающейся, а две жидкие фазы L_1 и L_2 образующимися. Следует отметить, что трехфазные равновесия описанного типа до настоящего времени ни в одном из имеющихся фундаментальных руководств по гетерогенным равновесиям не рассматривались. Можно, однако, упомянуть работу Коралеса и Вилера [20], в которой авторы на основе модельного подхода показывают возможность расщепления купола расслаивания и существования двух верхних критических точек в бинарной системе, в которой протекает химическая реакция. Учитывая необычность картины фазовых равновесий в рассматриваемой системе (рис. 4), проанализируем концентрационную зависимость энергии Гиббса при температуре трехфазного равновесия 1320 K, а также при температурах 1280 и 1350 K, когда $T_1 < 1320 < T_2$.

Эти зависимости были получены по уравнению

$$\Delta G^{м} = \Delta G^{м(id)} + \Delta G^{E}, \qquad (22)$$

где

$$\Delta G^{м(id)} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \qquad (23)$$

а величину ΔG^E определяли по уравнению (15) при использовании параметров модели Хоха–Арпсхофена, полученных из термодинамических свойств жидкой и газообразной серы, заимствованных из справочника В.П. Глушко и др. [8]. Результаты расчетов представлены на рис. 5, на котором видно, что концентрационная зависимость $\Delta G^{м}$ при температуре 1320 K характеризуется наличием трех выпуклых к оси составов участков, причем эти выпуклости расположены на графике таким образом, что возможно проведение общей касательной. Точки касания определяют равновесные составы растворов, формирующих трехфазное равновесие (21).

При повышении температуры выше температуры трехфазного нонвариантного равновесия в связи со стабилизацией жидкого однородного раствора L* средний участок зависимости $\Delta G^{м} = f(x)$ смещается в область более низких значений $\Delta G^{м}$, в результате чего можно обосновать путем проведения соответствующих касательных два двухфазных равновесия: $L^* \rightleftharpoons L_1$ и $L^* \rightleftharpoons L_2$. Точки касания определяют равновесные концентрации растворов, формирующие два самостоятельных купола расслаивания. При понижении температуры ниже 1320 K средний участок зависимости $\Delta G^{м} = f(x)$ смещается в противоположном

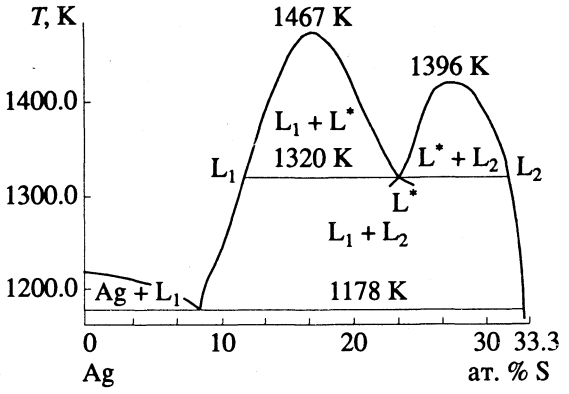


Рис. 4. *Фрагмент диаграммы состояния системы серебро–сера в области несмешиваемости жидких растворов, рассчитанный в приближении модели Хоха–Арпсхофена с привлечением данных [8] по термодинамическим свойствам жидкой и газообразной серы. Точками обозначены экспериментальные результаты работ: 1 – [6], 2 – [7], 3 – результаты наших акустических исследований.*

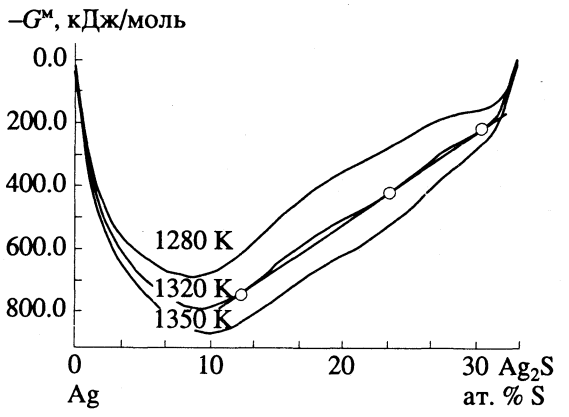


Рис. 5. *Концентрационные зависимости энергии смешения Гиббса для жидких растворов в частной системе Ag–Ag_2S при температуре нонвариантного трехфазного равновесия (1320 K), а также при температурах выше и ниже 1320 K.*

направлении, в результате чего стабильным оказывается двухфазное равновесие $L_1 \rightleftharpoons L_2$. Таким образом, метод геометрической термодинамики [21] в приложении к рассматриваемой системе (рис. 5) подтверждает возможность существования жидкофазных нонвариантных равновесий в расслаивающихся бинарных системах.

К существенно иным результатам приводят расчеты области несмешиваемости жидких растворов при использовании значений избыточных термодинамических свойств, представленных на рис. 2 пунктирными линиями (т.е. полученных при использовании данных [9] для жидкой и газообразной серы). На рис. 6 представлен фрагмент диаграммы состояния системы Ag–S, полученный на основе этих расчетов в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными.

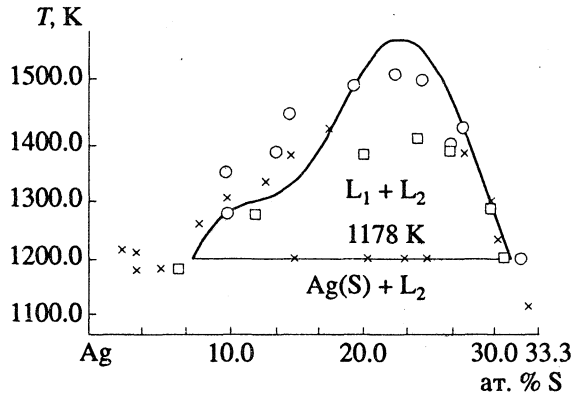


Рис. 6. *Фрагмент диаграммы состояния системы серебро–сера в области несмешиваемости жидких растворов, рассчитанный в приближении модели Хоха–Арпсхофена на основе опорных значений термодинамических свойств жидкой и газообразной серы по данным [9].*

В этом варианте расчета область несмешиваемости жидких растворов описывается единой бинодалью, опирающейся своими концами на монотектическую горизонталь при температуре 1178 K. Следует однако отметить, что в интервале концентраций 10 - 15 ат. % серы наблюдается характерный прогиб.

Отметим, что такой прогиб может быть обусловлен различными причинами и может наблюдаться в двойных системах [22]. Одной из причин показанного на рис. 6 хода кривой моновариантного равновесия жидкость $\rightleftharpoons$ жидкость может служить влияние третьего компонента, как это отмечается в монографии М.А. Анисимова [23]. В данном конкретном случае, если учесть, что область расслаивания жидких растворов наблюдается в пределах частной системы Ag–Ag_2S, и принять во внимание возможность протекания естественной реакции термической диссоциации сульфида серебра на компоненты, то роль третьего компонента формально может играть сера.

Таким образом, термодинамическое моделирование равновесий жидкость $\rightleftharpoons$ жидкость на основе модели Хоха–Арпсхофена с привлечением имеющейся информации о термодинамических свойствах расплавов в системе серебро–сера привело к двум различным вариантам формы областей несмешиваемости жидких растворов в системе серебро–сера. Отдать предпочтение какому-нибудь одному из них не представляется возможным, поскольку имеющиеся экспериментальные данные показывают значительный разброс.

Правда, учитывая, что вариант фазовой диаграммы, представленный на рис. 4, получен при использовании более надежных опорных термодинамических данных по жидкой и газообразной сере [8], можно высказать соображение, что этот вариант является более правдоподобным. Однако для окончательного решения вопроса о форме кривой, ограничивающей область несмешиваемости в системе серебро–сера, требуется проведение тщательной экспериментальной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962. 1487 с.
2. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. *Sharma R.S., Chang Y.A.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N. 3. P. 263.
4. *Hoch M.* // Z. Metallkunde. 1984. B. 75. H. 4. S. 299.
5. *Hoch M.* // Ibid. 1988. B. 79. H. 7. S. 426.
6. *Rosenqvist T.* // Trans. AIME. 1949. V. 185. P. 451.
7. *Fukatsu N., Kosuka Z.* // J. Jap. Inst. Metals. 1981. V. 45. N. 12. P. 1263.
8. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. 496 с.
9. JANAF Thermochemical Tables. Midland, 1965.
10. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика: Пер. с нем. под ред. Я.И. Герасимова. М.: Мир, 1971. 296 с.
11. *Удовский А.Л.* Термодинамические расчеты диаграмм состояния металлических систем. Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: Изд. ИПМ АН УССР, 1979. 252 с.
12. *Удовский А.Л., Карпушкин В.Н., Никишина Е.А.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 87.
13. *Hoch M., Arpshofen I.* // Z. Metallkunde. 1984. B. 75. H. 1. S. 23.
14. *Hoch M.* // Caphad. 1987. V. 11. N. 2. P. 219.
15. *Пригожин И.Р., Дефэй Р.* Химическая термодинамика, Пер. с англ. под ред. В.М. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
16. *Смирнова Н.А., Морачевский А.Г.* // Вестн. ЛГУ. 1966. № 16. С. 94.
17. *Shukla K.P., Chialvo A.A., Haile J.M.* // Ind. Eny. Chem. Res. 1988. V. 27. N. 4. P. 664.
18. *Петров Д.А.* Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
19. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
20. *Corrales L.R., Wheeler J.C.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N. 11. P. 7097.
21. *Млодзеевский А.Б.* Геометрическая термодинамика. М.: Изд-во МГУ, 1956. 92 с.
22. *Николаев А.В., Яковлев И.И.* Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 192 с.
23. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.4

ЗАМКНУТАЯ БИНОДАЛЬ С ДВУМЯ КОНЕЧНЫМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ–ПАР

© 1993 г. А. Н. Горбунов

Научно-исследовательское предприятие гиперзвуковых систем, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 13.11.92 г.

Из условия фазового равновесия для гетерогенных систем жидкость–жидкость–пар выведена формула, определяющая положение касательных к бинодали и содержащая в качестве переменных только мольные доли компонентов в конденсированных фазах и паре. Установлена закономерность, неизбежно присущая системам именно такого типа (показана необходимость существования ноды жидкость–жидкость с параллельными касательными к бинодали); отсутствие точки, где выполняется найденное соотношение, свидетельствует о ненадежности данных эксперимента.

Равновесие между двумя сосуществующими жидкостями и паром в трехкомпонентных системах при изотермических условиях или равновесное изменение состояния таких систем определяется системой уравнений [1, 2]

$$d\ln p + \sum_{i=1}^{3} x_i^{(r)}\, d\ln y_i = 0, \quad T = \text{const}\,(r = 1, 2), \quad (1)$$

где p – общее давление насыщенного пара, обладающего свойствами идеального газа; $x_i^{(r)}$ – мольная доля компонента A_i ($i = 1, 2, 3$) в жидкой фазе C_r ($r = 1, 2$), y_i – мольная доля компонента A_i в паре, T – температура гетерогенной системы.

В уравнениях (1) под знаком дифференциала находятся только переменные p и y_i ($i = 1, 2, 3$). Поэтому для того, чтобы перейти к переменным состава конденсированных фаз, требуется провести отображение дифференциальных равенств (1) в пространство величин $x_i^{(r)}$ ($i = 1, 2, 3$; $r = 1, 2$). Такие операции приводят к соотношениям, где производные представлены в переменных состава жидкостей и потому передают дифференциальную характеристику изотермической бинодали (величину угла наклона касательных к ней) на треугольнике концентраций. Наиболее распространенный способ осуществить такой переход состоит в применении преобразования Лежандра [3 - 8]. В некоторых случаях это преобразование дает возможность установить новые количественные закономерности. Преимущество такого преобразования в его применении к равенствам вида (1) состоит еще и в том, что при этом получаем производные в переменных состава жидкостей, представленные в явном виде функциями только составов сосуществующих фаз. Следовательно, с помощью преобразования Лежандра можно избежать таких неудобных в интерпретации и практике величин, как активности компонентов системы или их коэффициенты активности, особенно в тех случаях, когда удается исключить также еще и функцию, вводимую в связи с этим преобразованием.

Рассмотрим функцию $\Omega^{(r)}$, определяемую следующим тождеством:

$$\Omega^{(r)} \equiv \ln p + \sum_{i=1}^{3} x_i^{(r)} \ln y_i \quad (2)$$

(по поводу слагаемых вида $\ln p$ существуют небезосновательные замечания [9 - 11], которые отпадают после дифференцирования таких элементов). Из (1), (2), применяя преобразование Лежандра, находим, что

$$d\Omega^{(r)} = \sum_{i=1}^{3} \ln y_i dx_i^{(r)}, \quad T = \text{const}. \quad (3)$$

Учитывая тождества

$$\sum_{i=1}^{3} dx_i^{(r)} = 0, \quad (r = 1, 2), \quad (4)$$

соотношение (3) можно представить в виде

$$d\Omega^{(r)} = \sum_{i=1}^{2} \ln\frac{y_i}{y_3} dx_i^{(r)}, \quad T = \text{const}, \quad (5)$$

исключив из него переменные $x_3^{(r)}$. Вследствие моновариантности рассматриваемой гетерогенной системы A_1–A_2–A_3 равенство (5) допускает преобразование к следующему виду:

$$d\Omega^{(r)} = \left[\ln\frac{y_1}{y_3} + \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(r)} \left(\ln\frac{y_2}{y_3}\right)\right] dx_1^{(r)}, \quad (r = 1, 2). \quad (6)$$

Таким образом, в качестве независимой переменной состава фазы C_r выбрана величина $x_1^{(r)}$.

Пусть в рассматриваемой тройной системе A_1–A_2–A_3 (рис. 1) имеется область расслоения трехкомпонентной жидкости, нигде не выходящая на стороны треугольника составов, так что все образующие ее бинарные системы по отношению к жидкости являются гомогенными. Вследствие этого на замкнутой изотермической бинодали $K_1N_2K_2N_1K_1$ существуют две критические точки K_1 и K_2 (рис. 1). Если интегрировать соотношения (6) от K_1 до K_2 по соответствующим различным ветвям бинодали, то при этом согласно определению (2) разность значений функции $\Omega^{(r)}$ в критических точках будет одинаковой для обеих жидких фаз системы. Поэтому, выбрав независимой переменной состояния системы в целом величину $x_1^{(1)}$, в результате интегрирования (6) после соответствующих преобразований получим

$$\int_{K_1}^{K_2}\left\{\left(\ln\frac{y_1}{y_3}+\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(1)}\ln\frac{y_2}{y_3}\right)-\right.$$

$$\left.-\left[\ln\frac{y_1}{y_3}+\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(2)}\ln\frac{y_2}{y_3}\right]\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_T\right\}dx_1^{(1)}=0 \quad (7)$$

(интеграл (7) может оказаться несобственным, но сходящимся по определению).

Полагая, что на всей бинодали, за возможным исключением только конечных критических точек (что не влияет на вывод), функции вида $x_i^{(r)}$ $(x_1^{(r)})$ вместе с отвечающими им изотермическими производными гладкие, из (7) находим, что согласно первой интегральной теореме о среднем внутри интервала от K_1 до K_2 всегда существует такая точка или нода жидкость–жидкость, для которой выполняется равенство

$$\ln\frac{y_1}{y_3}+\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(1)}\ln\frac{y_2}{y_3}=$$

$$=\left[\ln\frac{y_1}{y_3}+\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(2)}\ln\frac{y_2}{y_3}\right]\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_T. \quad (8)$$

Из предшествующего следует, что производные dx_i/dx_1 в (6) - (8) отвечают смещению фигуративной точки именно по линии трехфазного равновесия.

Покажем, что формула (8) допускает представление в более симметричном виде. Введем функцию θ, задаваемую следующим равенством:

$$\theta\equiv\sum_{i=1}^{3}(x_i^{(1)}-x_i^{(2)})\ln y_i. \quad (9)$$

Из (9) следует, что

$$d\theta=\sum_{i=1}^{3}(x_i^{(1)}-x_i^{(2)})\,d\ln y_i+$$

$$+\sum_{i=1}^{3}\ln y_i d(x_i^{(1)}-x_i^{(2)}). \quad (10)$$

Первая группа слагаемых в правой части (10) в аспекте фазовых равновесий при постоянной температуре, т.е. согласно системе (1), есть тождественный нуль. Следовательно,

$$d\theta=\sum_{i=1}^{3}\ln y_i d(x_i^{(1)}-x_i^{(2)}),\ T=\text{const} \quad (11)$$

(преобразование Лежандра). С помощью тождеств (4) соотношение (11) можно представить в виде

$$d\theta=\sum_{i=1}^{2}\ln\frac{y_i}{y_3}d(x_i^{(1)}-x_i^{(2)}),\ T=\text{const}. \quad (12)$$

Из определений (2) и (9) следует, что $\theta\equiv\Omega^{(1)}-\Omega^{(2)}$.

В соответствии с тождеством (9), функция θ в критических точках равна нулю (при этом $0>\ln y_i>-\infty$). Поэтому согласно теореме Ролля в ее применении к функции θ (9) внутри интервала от K_1 до K_2 найдется по крайней мере одна такая точка, где $d\theta=0$. В ней с соответствии с (12) выполняется следующее равенство:

$$\left[\frac{d(x_2^{(1)}-x_2^{(2)})}{d(x_1^{(1)}-x_1^{(2)})}\right]_T=-\ln\frac{y_1}{y_3}/\ln\frac{y_2}{y_3}. \quad (13)$$

Следовательно, в случае замкнутой бинодали тройной системы в условиях постоянства температуры внутри интервала между конечными кри-

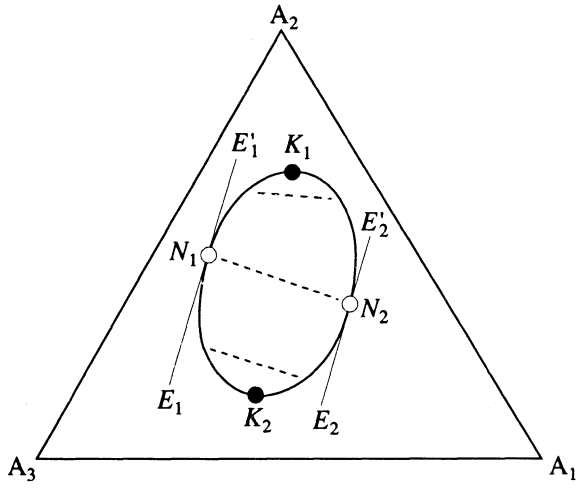


Рис. 1.

тическими точками всегда существует такая нода жидкость–жидкость, для которой выполняется соотношение (13).

Путем тождественных преобразований можно показать, что равенства (8) и (13) идентичны. Это свидетельствует о том, что значения аргументов, определяемые теоремой Ролля и интегральной теоремой о среднем (в ее частном случае), отвечают одной и той же точке двух взаимосвязанных, но различных функций, что впрочем следует уже из простейших общих выкладок. Очевидно и естественно, что равенства (8) и (13) не относятся к критическим точкам в системе, как следует уже из применения теорем, где эти точки являются только граничными точками интервала. Равенства (8) и (13) интересны тем, что они определяют прямую взаимосвязь между дифференциальными свойствами бинодали, выражаемыми производными от переменных $x_i^{(r)}$, и составом равновесного пара. Эти соотношения в некотором смысле можно рассматривать также как локальные (точечные) интегралы исходных уравнений (6) и (12), полученные путем применения теорем математического анализа.

Положим теперь, что на плоскости треугольника составов бинодаль системы при постоянной температуре представляет отображение всюду гладкой функции, т.е. что она является гладкой кривой, и потому углы наклоны касательных к бинодали меняются вдоль нее непрерывным образом, в том числе и в окрестности критических точек. Тогда бинодали замкнутого типа ($K_1N_2K_2N_1K_1$, рис. 1) обладают интересным свойством: внутри них всегда существуют такие ноды (N_1N_2, на рис. 1 пунктирными линиями изображены некоторые ноды жидкость–жидкость), для которых касательные в граничных точках к обеим ветвям бинодали параллельны ($E_1N_1E_1' \parallel E_2N_2E_2'$). Их присутствие доказывается путем следующего рассуждения.

Внутри бинодали овалообразной, всюду выпуклой формы всегда есть такие, в общем случае не совпадающие с нодами, хорды (диаметры), у которых касательные к бинодали в их конечных точках параллельны (это следует из принятого условия непрерывности в изменении величины углов наклона касательных к бинодали). Выберем такую хорду за начало отсчета. Если она идентична ноде, то такой случай совпадает с доказываемым. Если же выбранная хорда отлична от ноды жидкость–жидкость, то возможно непрерывное вращение (перемещение) хорды с сохранением параллельности касательных до тех пор, пока она не вернется в исходное положение, совершив оборот на угол в 2π радиан. Вследствие гладкости бинодали всегда возможно перемещать (вращать) хорду так, что касательные к бинодали остаются параллельными. Действительно, в общем случае для каждой точки на концах хорды величина угла наклона касательной к выпуклой бинодали в одном направлении смещения этих точек растет, а в другом – падает. Поэтому по непрерывности процесса смещения на бинодали всегда отыщется такая нода, которая совпадет с одной из перемещающихся хорд. Для этой ноды по ее определению выполняется, например, такое равенство:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(1)} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(2)}, \qquad (14)$$

причем производные в (14) отвечают условию фазового равновесия.

По отношению к бинарным системам жидкость–жидкость с двумя критическими точками на политермической бинодали такое же рассуждение приводит к аналогичному результату, но выражаемому только в других переменных:

$$\left(\frac{dT}{dx_i^{(1)}}\right)_p = \left(\frac{dT}{dx_i^{(2)}}\right)_p, \qquad (15)$$

который также определяет ноду, где касательные к бинодали параллельны в плоскости $T - x_i^{(r)}$.

Условие ноды с параллельными касательными к бинодали (14) связано с некоторыми свойствами функции $\Omega^{(r)}$ (2) и может быть выражено посредством их. Действительно, исходя из (14), нетрудно показать, что в такой точке (ноде) согласно (6) выполняется следующее равенство:

$$\left(\frac{d\Omega}{dx_1}\right)_T^{(1)} = \left(\frac{d\Omega}{dx_1}\right)_T^{(2)}. \qquad (16)$$

И обратно, – исходя из (16), с учетом (6) можно получить условие (14). Следовательно, равенство (16) также является необходимым и достаточным условием параллельности касательных к бинодали на выделенной ноде.

Согласно (6) соотношения (14) и (16) по их смыслу должны выполняться не только для нод конечной протяженности, но и в конечной критической точке тройных систем жидкость–жидкость–пар при условии непрерывности в изменении угла наклона касательной к бинодали в критической точке и ее окрестности, так как в этом случае, т.е. для ноды нулевой длины, соблюдается условие предельной параллельности (слияния) обеих касательных.

Термодинамический анализ химически неоднородных систем в его приложении к исследованию в них фазовых равновесий особенно эффективен в том случае, когда одной из фаз является газ или пар, обладающие свойствами идеального газа. Здесь выражения для химических потенциалов или их дифференциалов следует определять именно только через переменные состава паро-

вой фазы (вследствие условий равновесия данные выражения инвариантны относительно фазы). Это позволяет обойтись без таких достаточно неудобных в практическом (аналитическом) смысле переменных, как активность или коэффициент активности, которые обычно входят в равенства для конденсированных фаз гетерогенных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van der Waals J.D.* // Arch. Neerl. Sci. Exact. Natur. 1902. Ser. 2. T. 7. P. 343.
2. *Schreinemakers F.A.H.* // Z. Phys. Chem. 1913. B. 82. H. 1. S. 56.
3. *Арнольд В.И.* Математические методы классической механики. 3-е изд. М.: Наука, 1989. 472 с.
4. *Тер Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968. 219 с.
5. *Blinder S.M.* // J. Chem. Educ. 1966. V. 43. N. 2. P. 85.
6. *Маделунг Э.* Математический аппарат физики. Справ. руководство. 2-е изд. М.: Наука, 1968. 618 с.
7. *Лурье А.И.* Аналитическая механика. М.: Физматгиз, 1961. 824 с.
8. *Эпштейн П.С.* Курс термодинамики. М.; Л.: Гостехиздат, 1948. 419 с.
9. *Краснов К.С.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 534.
10. *Boggs J.E.* // J. Chem. Educ. 1958. V. 35. N. 1. P. 30.
11. *Hückel E.* // Z. Elektrochem. 1936. B. 42. N. 10. S. 753.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Y_2BaCuO_5

© 1993 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева, Ю. Я. Сколис, Л. А. Тифлова, О. В. Болталина, М. А. Быков

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

Поступила в редакцию 25.11.92 г.

Энтальпия образования Y_2BaCuO_5 ($\Delta_f H^\circ_{298.15} = -2689 \pm 6$ кДж/моль) найдена методом калориметрии растворения. Образцы Y_2BaCuO_5 получены путем твердофазного синтеза из оксида меди(II), оксида иттрия(III) и карбоната бария с отжигом на воздухе.

В настоящей работе, являющейся очередным этапом систематического исследования термохимических свойств соединений в системе $YO_{1.5}$–BaO–CuO [1], измерены при 298.15 K энтальпии реакции Y_2BaCuO_5 и металлического иттрия в 2.19 н. соляной и 0.88 н. хлорной кислотах и по полученным данным с привлечением литературных рассчитана стандартная энтальпия образования Y_2BaCuO_5. (Имеющиеся в литературе данные по энтальпии образования Y_2BaCuO_5 [2 - 5] появились в печати в ходе выполнения настоящего исследования.)

Однофазные поликристаллические образцы Y_2BaCuO_5 были получены методом твердофазного синтеза из CuO ("ос. ч."), Y_2O_3 (99.99%) и $BaCO_3$ ("ч. д. а."). Взвешенное с точностью до 0.01% количество предварительно прокаленных исходных веществ ($BaCO_3$ – при 400°C, CuO, Y_2O_3 – при 700°C) помещалось в механическую ступку и перемешивалось в диэтиловом эфире или спирте до полного испарения растворителя. Полученная смесь спрессовывалась в таблетки диаметром 10 мм. Таблетки подвергались отжигу на воздухе сначала при 800°C в течение 24 ч, затем образцы (без следов подплавления таблеток) снова перетирались, спрессовывались в таблетки и отжигались при 900°C. Для ускорения твердофазного синтеза проводилось двухкратное промежуточное перетирание образцов; общее время прокаливания при 900°C составляло ~150 ч.

В работе использовались три независимо синтезированных образца Y_2BaCuO_5. Рентгенофазовый анализ и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) полученных образцов показал отсутствие в них исходных фаз. Исследуемый образец металлического иттрия содержал примеси (масс. %): H – 0.0001; N – 0.12; O – 0.25; C – 0.023 (вакуумное плавление); Al – 0.006; Si – 0.002; Cl – 0.0001; Ti – 0.0001; Fe – 0.005; Ni – 0.0003; Cu – 0.007; As – 0.002; Nb – 0.0004; La – 0.001; Ce – 0.0004; Pr – 0.0004; Nd – 0.0007; Gd – 0.003; Tb – 0.0009; Er – 0.0003; Ta – 0.05; содержание других элементов составляло менее 0.0001 (искровая масс-спектрометрия).

Измерения энтальпий реакций Y_2BaCuO_5 и металлического иттрия с кислотами проводили при 298.15 K в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой [6, 7]. Калориметрический сосуд (V = 80 см^3) и устройство для разбивания ампул изготовлены из титана. Подъем температуры в опыте измерялся медным термометром сопротивления (R_{298} = 234.96 Ом), термометрическая чувствительность схемы 2.5×10^{-5} K на 1 мм шкалы записывающего прибора КСП-4.

Тепловое значение калориметра (W) определялось электрическим способом. Мощность тока, подаваемого в нагреватель, измерялась потенциометром Р-363-2 (класс точности 0.002), время пропускания тока через нагреватель – частотомером-хронометром Ф-5080 с точностью 0.001 с.

Результаты измерения энтальпий реакций металлического иттрия и Y_2BaCuO_5 в исследуемых кислотах приведены в табл. 1 и 2, где приняты обозначения: $g_{обр}$ – масса образца исследуемого вещества; g_Y – масса иттрия; ΔR – исправленный подъем температуры в опыте; Q – тепловой эффект за счет реакции исследуемого вещества с кислотой; Q' – тепловой эффект с учетом поправки на примеси в металле; ΔU и ΔH – изменения внутренней энергии и энтальпии соответственно.

При расчете количества теплоты, измеренной в опыте в реакции металла с кислотой, были введены поправки на содержание в образце иттрия других элементов. При этом предполагалось, что примеси металлов присутствовали в образце в виде свободных элементов, а кислород, азот, углерод и водород – в виде соединений Y_2O_3, YN, YC_2 и YH_3 соответственно. Необходимые для расчета поправочных величин значения энтальпий реакций были взяты нами из [8]. При расчете погрешности энтальпии реакции металлического иттрия с кислотами была учтена погрешность исходных данных анализа, погрешность оцененных нами величин энтальпий реакции по литературным

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии реакции металлического иттрия в соляной и хлорной кислотах при 298.15 K

$g_{обр}$, г	g_Y, г	ΔR, Ом	Q, Дж	Q', Дж	$-\Delta U$	$-\Delta H$
					кДж/моль	
			в 2.19 н. HCl			
0.03535	0.03459	1.07656	287.64	286.37	736.04	732.32
0.02680	0.02622	0.81553	217.89	216.93	735.55	731.83
0.03320	0.03248	1.01192	270.36	269.17	736.78	733.06
					среднее	732.40 ± 1.55
			в 0.88 н. $HClO_4$			
0.03284	0.03213	0.96076	266.52	265.52	734.70	730.98
0.03243	0.03173	0.95717	265.53	264.36	740.72	737.00
0.03224	0.03155	0.95120	263.87	262.70	740.26	736.54
0.03499	0.03424	1.02897	285.45	284.18	737.88	734.16
0.02730	0.02671	0.79219	219.76	218.79	728.25	724.53
					среднее	732.6 ± 6.5

данным. Поправки на теплоту растворения водорода в конечном растворе в реакции иттрия с кислотой, на изменение внутренней энергии водорода с давлением $(\partial U/\partial p)_T$, на тепловой эффект испарения воды в свободный объем, на теплоту разбивания калориметрических ампул, на приведение величин энтальпий реакций к 298.15 K были пренебрежимо малы и не вводились.

Расчет стандартной энтальпии образования Y_2BaCuO_5 проводился с использованием приведенных ниже термохимических циклов I и II.

Цикл I

1. Y_2BaCuO_5(кр.) + 10HCl(р-р) = $2YCl_3$(р-р) + + $BaCl_2$(р-р) + $CuCl_2$(р-р) + $5H_2O$(р-р)

$\Delta H_1 = -665.1 \pm 3.5$, -668.7 ± 2.2 и $-664.0 \pm \pm 2.8$ кДж/моль для I, II, III образцов,

2. Y(кр.) + 3HCl(р-р) = YCl_3(р-р) + $3/2H_2$(г)

$\Delta H_2 = -732.40 \pm 5$ кДж/моль,

3. Ba(кр.) + Cl_2(г) + [HCl(р-р)] = $BaCl_2$(р-р)

$\Delta H_3 = -863.58 \pm 1.6$ кДж/моль [9],

4. Cu(кр.) + Cl_2(г) + [HCl(р-р)] = $CuCl_2$(р-р)

$\Delta H_4 = -250.20 \pm 2.93$ кДж/моль [9, 10],

5. H_2(г) + $1/2O_2$(г) + [HCl(р-р)] = H_2O(р-р)

$\Delta H_5 = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль [8],

6. $1/2H_2$(г) + $1/2Cl_2$(г) + [H_2O] = HCl(р-р)

$\Delta H_6 = -164.09 \pm 0.21$ кДж/моль [8],

Цикл II

1. Y_2BaCuO_5(кр.) + $10HClO_4$(р-р) = = $2Y(ClO_4)_3$(р-р) + $Ba(ClO_4)_2$(р-р) + $Cu(ClO_4)_2$(р-р) + + $5H_2O$(р-р)

$\Delta H_1 = -660.2 \pm 5.9$ кДж/моль,

2. Y(кр.) + $3HClO_4$(р-р) = $Y(ClO_4)_3$(р-р) + $3/2H_2$(г)

$\Delta H_2 = -732.6 \pm 10$ кДж/моль,

3. Ba(кр.) + Cl_2(г) + $5.5O_2$(г) + $3H_2$(г) = = $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$(кр.)

$\Delta H_3 = -1692 \pm 3$ кДж/моль [9],

4. $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$(кр.) + [$HClO_4$(р-р)] = = $Ba(ClO_4)_2$(р-р) + $3H_2O$(р-р)

$\Delta H_4 = 32.1 \pm 5.0$ кДж/моль [11],

5. Cu(кр.) + Cl_2(г) + $7O_2$(г) + $6H_2$(г) = = $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(кр.)

$\Delta H_5 = -1928.4 \pm 1$ кДж/моль [9],

6. $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(кр.) + [$HClO_4$(р-р)] = = $Cu(ClO_4)_2$(р-р) + $6H_2O$(р-р)

$\Delta H_6 = 20.1 \pm 0.2$ кДж/моль [12],

7. H_2(г) + $1/2O_2$(г) + [$HClO_4$(р-р)] = H_2O(р-р)

$\Delta H_7 = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль [8],

8. $1/2H_2$(г) + $1/2Cl_2$(г) + $2O_2$(г) + [H_2O(р-р)] = = $HClO_4$(р-р)

$\Delta H_8 = -129.41 \pm 0.71$ кДж/моль [9],

---

7. 2Y(кр.) + Ba(кр.) + Cu(кр.) + $5/2O_2$(г) = = Y_2BaCuO_5(кр.)

$\Delta H_7 = \Delta_f H°(Y_2BaCuO_5, 298.15\ K) = -\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + + \Delta H_3 + \Delta H_4 + 5\Delta H_5 - 4\Delta H_6$.

(Погрешность для ΔH_2 увеличена до 5 кДж/моль за счет погрешности поправки на примеси.)

9. 2Y(кр.) + Ba(кр.) + Cu(кр.) + $5/2O_2$(г) = = Y_2BaCuO_5(кр.)

$\Delta H_9 = \Delta_f H°(Y_2BaCuO_5, 298.15\ K) = -\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 - 4\Delta H_7 - 4\Delta H_8$.

(Погрешность для ΔH_2 увеличена до 10 кДж/моль за счет погрешности поправки на примеси.)

Заметим, что выбор литературных данных, необходимых для расчета, основывался на том же материале и на тех же допущениях, что и при определении энтальпии образования $BaCuO_2$ [1].

Найденные нами значения стандартной энтальпии образования Y_2BaCuO_5 при использовании трех независимо синтезированных образцов этого соединения в 2.19 н. HCl составили −2686, −2683 и −2687 ± 11 кДж/моль соответственно для I, II и III образцов, для третьего образца в 0.88 н. $HClO_4$ получено −2712 ± 22 кДж/моль. Полученные в разных определениях значения энтальпии образования Y_2BaCuO_5 совпадают в пределах погрешности. Поэтому в качестве рекомендованной целесообразно принять в расчетах среднюю взвешенную величину из четырех определений, а именно $\Delta_f H°(Y_2BaCuO_5, 298.15\ K) = -2689 \pm 6$ кДж/моль.

По полученным данным была рассчитана также величина энтальпии реакции

$$BaO(кр.) + CuO(крупнозерн.) + Y_2O_3(кр.) = Y_2BaCuO_5(кр.), \quad (1)$$

равная −59 ± 7 кДж/моль. В расчете использовались литературные данные по энтальпии образования:

Вещество	BaO[13]	CuO[14]	Y_2O_3[15]
$-\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	548.0 ± 2.0	161.7 ± 1.2	1919.4 ± 2.8

Заметим, что использованная нами в расчетах величина $\Delta_f H°(Y_2O_3, 298\ K)$ из [15], которая представляется нам наиболее надежной, существенно отличается от значения −1905.6 ± 2.3 кДж/моль, найденного ранее в [16].

Сравнение результатов определения $\Delta_f H°(Y_2BaCuO_5, 298.15\ K)$ кДж/моль, полученных в настоящей работе, с известными нам литературными данными выявило следующее. Во-первых, следует отметить хорошую сходимость полученных нами результатов с данными [4]. Правда, при сравнении мы использовали не величину −2707 ± 9 кДж/моль, собственно приведенную в [4], а значение −2703 ± 9 кДж/моль, полученное нами в результате пересчета экспериментальных данных из [4]. Необходимость этого пересчета была обусловлена тем, что авторами [4] использовалось значение $\Delta_f H°(Y_2O_3, 298.15\ K) = -1905.6$ кДж/моль [16], отличное от выбранного в нашей работе в качестве базового. Кроме того, авторами [4], как и ранее в другой их работе [11], была допущена досадная ошибка, связанная с размерностью величины ΔH растворения $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в хлорной кислоте. В термохимическом цикле при расчете энтальпии образования Y_2BaCuO_5 авторы [4] использовали значение ΔH растворения, равное 5.7 × 0.2 кДж/моль вместо (5.7 ± 0.2) × 4.184 = 23.8 ± 0.8 кДж/моль. Во-вторых, наши данные удовлетворительно согласуются и с результатами работы [5] (−2713 ± ± 22 кДж/моль), однако провести более детальный анализ в этом случае не представилось возможным из-за отсутствия в работе [5] каких-либо сведений об эксперименте.

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии реакции Y_2BaCuO_5 в соляной и хлорной кислотах при 298.15 K

$g_{обр}$, г	ΔR, Ом	Q, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
Образец I в 2.19 н. HCl			
0.16328	0.88964	237.69	667.73
0.12119	0.65602	175.28	663.42
0.19236	1.04247	278.53	664.17
0.13484	0.73383	196.06	666.95
		среднее	665.1 ± 3.5
Образец II в 2.19 н. HCl			
0.19814	1.08230	289.17	669.43
0.19894	1.08740	290.53	669.87
0.23873	1.30252	348.01	668.66
0.25102	1.36611	364.99	666.95
		среднее	668.7 ± 2.2
Образец III в 2.19 н. HCl			
0.10621	0.57710	154.17	665.82
0.12001	0.64937	173.50	663.14
0.14724	0.79531	212.49	661.96
0.04780	0.25941	69.309	665.10
		среднее	664.0 ± 2.8
Образец III в 0.88 н. $HClO_4$			
0.05781	0.30091	83.475	662.33
0.04329	0.22373	62.065	657.63
0.06643	0.34487	95.670	660.59
		среднее	660.2 ± 5.9

Примечание: R_{298} = 234.96 Ом, 1 Ом = 1.06 K, W = 267.18 ± ± 5.9 Дж/Ом (при заполнении сосуда 55.000 ± 0.003 г 2.19 н. HCl), W = 277.41 ± 0.11 Дж/Ом (при заполнении сосуда тем же количеством 0.88 н. $HClO_4$).

В заключение отметим, что полученная нами величина энтальпии реакции (1) совпадает в пределах погрешности с данными работы [3] (−48.4 ± ± 11.9 кДж/моль). Величина энтальпии реакции в работе [2] приводится без указания погрешности (−78.3 кДж/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 5. С. 955.

2. *Грунин В.С., Пивоваров М.М., Патрина И.Г. и др.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 143.

3. *Пашин С.Ф., Антипов Е.В., Ковба М.А., Сколис Ю.Я.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т. 2. № 7. С. 102.

4. *Morss L.R., Dorris S.E.* // Eur. J. Solid Stat. Inorg. Chem. 1990. V. 27. P. 327.

5. *Garzon F.H., Raistrick I.D., Ginley D.S., Halloran W.* // J. Material Res. 1991. V. 6. N. 5. P. 885.

6. *Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 922.

7. *Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.

8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965 - 1982. В. 1 - 10.

9. *Parker V.B.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties: Tables for the Alkaline Earth Elements. Washington: NBS Technical Note, 1971. 270 - 6.

10. *Шукарев С.А., Лилич Л.С.* // Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. С. 273.

11. *Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thom R.I.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. N. 12. P. 2106.

12. *Шукарев С.А., Орлова Г.М., Борисова З.У.* // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 7. С. 2097.

13. *Fitzgibbon G.C., Huber E.I., Holley C.E.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. N. 4. P. 577.

14. *Nunez L., Pilcher C., Skinner H.A.* // Ibid. 1969. V. 1. N. 1. P. 31.

15. *Lavut E.G., Chelovskaya N.V.* // Ibid. 1990. V. 22. N. 9. P. 817.

16. *Huber E.I., Head E.L., Holley C.E.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 497.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 668.815:543.42:541.11

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФО- И КАРБОКСИПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ

© 1993 г. В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, Ю. Г. Василисков, Г. А. Ананьева

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 02.12.92 г.

С помощью дифференциального адиабатного сканирующего микрокалориметра DASM-4 определены теплоемкости 1 и 3%-ных водно-аммиачных растворов сульфо- и карбоксипроизводных фталоцианинов меди. Определены также энтальпии растворения веществ в указанных растворителях. Для 3%-ного раствора тетракарбоксифталоцианина меди обнаружены два фазовых перехода, отвечающих наличию лиотропной жидкокристаллической фазы, и определена энергетика этих превращений.

Металлосодержащие комплексы фталоцианинов способны формировать в щелочных водных растворах лиотропные жидкокристаллические фазы [1]. В частности, тетракарбоксифталоцианин меди при содержаниях от 3 до 30 масс. % образует в водно-аммиачных растворителях при pH 10 - 12 мезофазу [2]. Однако интерес представляет и изучение разбавленных растворов производных фталоцианина, особенно их термодинамических свойств (влияние заместителей различной природы, концентрации фталоцианина и температуры на термодинамику образования лиотропной жидкокристаллической фазы и связь указанных факторов со структурой мезогена).

С этой целью нами были экспериментально определены теплоемкости водно-аммиачных растворов сульфо- и карбоксипроизводных фталоцианинов меди с содержанием 1 и 3 масс. %: $CuФц(4\text{-}SO_3H)_4$ и $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ при pH 10 в интервале температур 293 - 353 K. Из этих данных рассчитаны теплоты растворения комлексов в указанных растворителях. Для раствора $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ с содержанием 3 масс. % обнаружены также фазовые переходы, соответствующие наличию жидкокристаллической фазы в растворе, и определены их теплоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез веществ проведен по методу Уайлера [3]. Исследования проводились на высокочувствительном дифференциальном сканирующем адиабатном микрокалориметре DASM-4, предназначенном для работы с разбавленными растворами [4]. Объем ячеек 0.5 мм^3; чувствительность составляла 0.625 мкВт (по тепловой мощности), скорость сканирования в режиме нагрева 1 K/мин, в режиме охлаждения 0.5 K/мин. Воспроизводимость базовой линии не хуже 1 мкВт во всем температурном диапазоне. Площади под температурными кривыми теплоемкости, соответствующие фазовым переходам, обсчитывались автоматическим интегратором И-02 (с включенным блоком запоминания). В каждом опыте проводилась калибровка калориметра подачей строго дозированной тепловой мощности. В некоторых случаях часть выделяемой в опытах тепловой мощности приходилось компенсировать. Во всех опытах в следящую ячейку заправлялась дистиллированная вода.

Таким образом, на выходном приборе записывалась разностная тепловая мощность, выделяемая в рабочей и следящей ячейках. Теплоемкость определялась по формуле

$$C_p = C_в - \frac{h_p}{h_к}\frac{P}{vm_p},$$

где P – выделяемая при калибровке мощность, v – скорость нагрева, m_p – масса раствора, C_p и $C_в$ – удельные теплоемкости раствора и дистиллированной воды, $h_к$ – высота калибровочной метки, h_p – расстояние между базовой линией и линией рабочего опыта при данной температуре.

Проверка прибора проводилась по теплоемкости водного раствора KCl моляльности 0.05 при 298 K, для которого имеются надежные данные. Предварительно препарат марки "х. ч." просушивался при 673 K. Прецизионные данные [5] для этих условий: C_p = 4.16737 кДж/(кг K); наши результаты (данные рассчитаны на 1 кг раствора): C_p = 4.16749 ± 0.00012 кДж/(кг K) (среднее арифметическое с дисперсией из пяти параллельных опытов). Данные по теплоемкости воды брали из таблиц [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены температурные кривые теплоемкости водно-аммиачных растворов

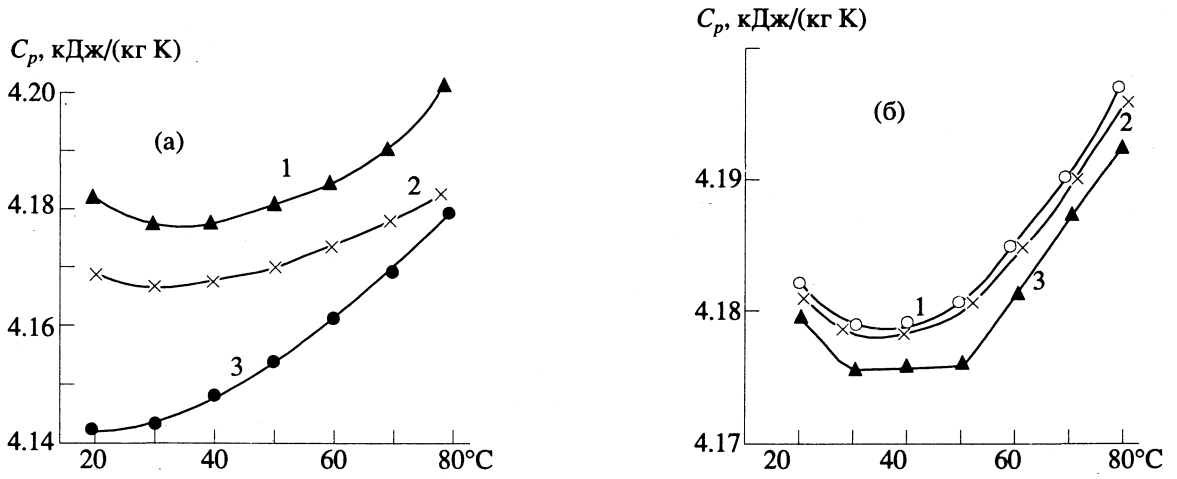


Рис. 1. *Температурные кривые теплоемкости при pH = 10, c = 3 (а) и 1 масс. % (б); 1 – H_2O, 2 – $CuФц(4\text{-}SO_3H)_4$–NH_4OH–H_2O, 3 – $CuФц(4\text{-}COOH)_4$–NH_4OH–H_2O.*

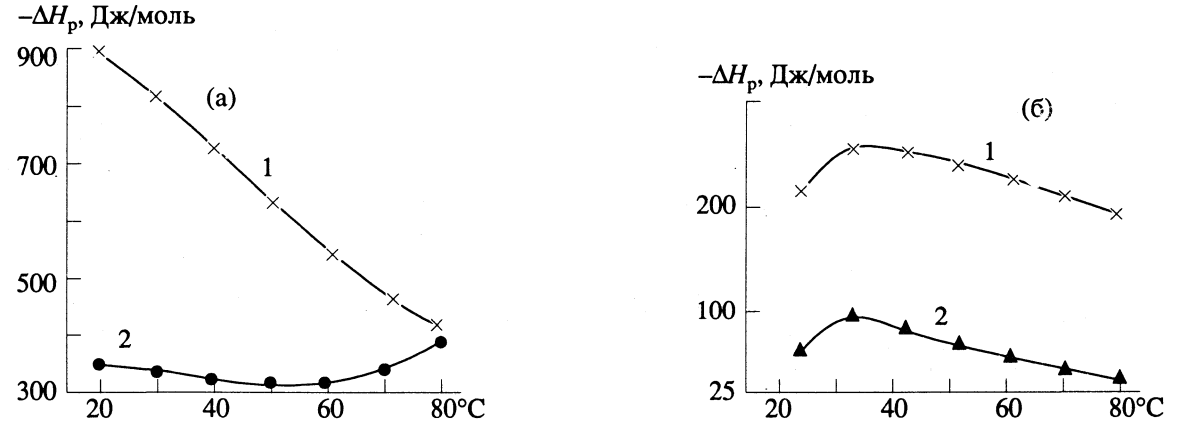


Рис. 2. *Интегральные теплоты растворения при pH = 10, c = 3 (а) и 1 масс. % (б); 1 – $CuФц(4\text{-}COOH)_4$–NH_4OH–H_2O, 2 –$CuФц(4\text{-}SO_3H)_4$–NH_4OH–H_2O.*

$CuФц(4\text{-}SO_3H)_4$ и $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ (pH 10) (для сравнения приведены температурные кривые для воды), на рис. 2 – их теплоты растворения $\Delta H_р(t)$, которые получали интегрированием температурных кривых теплоемкостей растворов и растворителей. Во всех случаях теплоемкости растворов ниже теплоемкости воды, что, согласно современным воззрениям, можно объяснить стабилизирующим действием растворенных веществ на структуру воды и, как следствие, уменьшением степеней свободы молекул и их агрегатов. Для растворов с концентрацией 1 масс. % кривые повторяют ход кривой теплоемкости воды, для раствора $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ с концентрацией 3 масс. % получена более крутая характеристика, что, по-видимому, свидетельствует о большей способности карбоксипроизводных фталоцианина (по сравнению с сульфопроизводными) к образованию водородных связей и их разрушении с температурой. На это же указывает и ход кривых энтальпий растворения $\Delta H_р(t)$. У растворов с концентрацией 3 масс. % характеристики $\Delta H_р(t)$ для $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ и $CuФц(4\text{-}SO_3H)_4$ сближаются к 353 K точно так же, как и соответствующие кривые теплоемкостей.

В растворе $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ с концентрацией 3 масс. % обнаружен переход из нематической фазы в изотропную жидкость, что подтвердили и непосредственные поляризационно-оптические наблюдения. Тепловой эффект хорошо воспроизводится: $\Delta H = 25.47 \pm 0.21$ Дж/моль (результат пересчитан на моль растворенного вещества). Переход этот наблюдается при 338 ± 5 K. Довольно значительный разброс температуры перехода $N \rightarrow I$ в различных опытах может быть связан со многими факторами: наличием примесей в исходном препарате, изменением pH, возможным ориентирующим влиянием стенок контейнера калориметра и др.

Если сравнить с термотропными жидкими кристаллами, то переходам $N \rightarrow I$ может соответствовать энергия от десятков до сотен Дж/моль [7]. В растворе же взаимодействие между молекулами мезогена может быть частично блокировано

молекулами растворителя, да и расстояние между ними значительно увеличивается. При этом короткодействующие дисперсионные силы (энергия которых $\sim r^{-6}$) ослабевают, и, как следствие, энергия разрыва связей уменьшается. Поэтому экспериментальный результат $\Delta H_1 = 25.5$ Дж/моль, несколько меньше, чем для переходов в *n*-метоксибензилиденбутиланилине, *n*-азоксианизоле и других веществах, дающих нематическую фазу.

Теоретически корректно связать термодинамические характеристики со структурными для фазового перехода в лиотропной среде по вполне понятным причинам крайне затруднительно. Теории, используемые для термотропных жидких кристаллов, могут быть применены только с допущениями и большим числом дополнительных данных.

Если же проводить сравнение с термотропными жидкими кристаллами качественно, то полученная величина изменения энтальпии перехода $\Delta H_1 = 25.5$ Дж/моль кажется отвечающей переходу $N \rightarrow I$ (переход I рода). Для того же раствора при 313 ± 278 K обнаружен термотропный переход с очень небольшим выделением энергии: $\Delta H_2 = -10.46 \pm 0.19$ Дж/моль.

Интересно, что разность температур фазовых переходов остается постоянной во всех опытах, несмотря на изменение каждой из них. Возможно, этот переход связан с некоторыми "критическими" условиями в растворе – концентрацией и температурой, когда формирование единиц лиомезофазы – столбчатых агрегатов, образующихся по принципу обратимой полимеризации [2], происходит наиболее интенсивно. По крайней мере, об этом свидетельствует знак теплового эффекта.

Охлаждение раствора $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ с концентрацией 3 масс. % при скорости 0.5 K/мин дали очень растянутый переход, со значительным термическим гистерезисом. По-видимому, это переход $I \rightarrow N$, но сильно "смазанный" термической предысторией раствора. Обработка данной термограммы пока не представляется возможной.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о большей возможности формирования водородных связей в водных системах производными $CuФц(4\text{-}COOH)_4$ по сравнению с $CuФц(4\text{-}SO_3H)_4$. Данный механизм может быть одной из причин существенных различий концентрационных зависимостей возникновения лиомезофаз у этих производных медного комплекса фталоцианина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Usoltseva N.V., Bykova V.V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1992. V. 215. P. 89.
2. *Scheibe G.* // Angew. Chem. 1939. B. 52. N. 42. S. 631.
3. Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатамарана. Л.: Химия, 1977. Т. 5. С. 211 - 273.
4. *Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. Теория и практика (пер. с англ.). М.: Химия, 1989. С. 93.
5. *Колкер А.М., Клопов В.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2155.
6. *Вукалович М.П., Рывкин С.Л., Александров А.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969.
7. *Капустин А.П.* Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. С. 104.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КУПРАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 1993 г. Л. Форни*, Ч. Олива*, Ф. П. Ватти*, Н. А. Синицына**, С. В. Сорочкин**, А. В. Моев**, А. В. Вишняков**

*Миланский университет

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 14.02.92 г.

Купраты Ca и Sr, полученные методом золь–гель, исследованы с помощью инжекционного реактора, как возможные катализаторы реакций окисления углеводородов и разложения NO. Установлено, что каталитическая активность для приведенных реакций находится в прямой зависимости от наличия слоистых кристаллических структур; она реализуется когда кислород связывает соседние ионы Cu^{2+}, образуя сильно взаимодействующие дипольные системы.

Известно, что оксиды переходных металлов могут катализировать частичное окисление или аммоокисление олефиновых и алкилароматических углеводородов в альдегиды или нитрилы. В частности оксид меди(II) может катализировать окисление пропилена до акролеина, однако малое время жизни такого катализатора делает его непригодным для практического применения. Интерпретация такого поведения основывается на идее о наличии на поверхности твердого тела изолированных мест с ослабленной связью Me–O [1 - 4].

Для увеличения продолжительности действия оксида меди(II), как мягкого окислительного катализатора, предпринимались попытки промотировать его посредством других оксидов так, чтобы изменить содержание кислорода в активной фазе. В последнее время этот эффект стали изучать на объектах, обладающих сверхпроводящими свойствами. Например, для соединений типа $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ было найдено, что их каталитическая активность в реакции окисления метанола в формальдегид существенно зависит от величины x [5]. На схожих оксидных композициях было исследовано еще несколько реакций, среди которых следует отметить селективное аммоокисление толуола в бензонитрил [6, 7] и разложение NO [8].

Сверхпроводящие свойства материалов системы Y–Ba–Cu–O, по-видимому, зависят от присутствия ионов Cu^{3+} в твердой фазе. Вместе с этим оксид меди как катализатор характеризуется способностью ионов Cu^{2+} восстанавливаться в ионы Cu^{+}, которые в свою очередь могут быть окислены до состояния Cu^{2+}. Тогда поведение катализаторов Y–Ba–Cu–O можно объяснить присутствием структурно изолированных слоев меди и наличием подвижного, слабо связанного кислорода [9, 10]. После удаления кислорода слои ионов Cu^{+} имеют возможность вновь адсорбировать кислород, повышая тем самым нуклеофильность кислородных образований, принимающих участие в селективном окислении [11, 12].

Способность ионов меди Cu^{+} встраиваться в кристаллическую решетку фаз, содержащих ионы Cu^{2+}, зависит от зарядности и ионных радиусов катионов кристалла-хозяина.

В случае системы Y–Ba–Cu–O стабилизация ионов Cu^{+} особенно благоприятна, так как величина радиуса иона Y^{2+} (0.93 Å) очень близка к радиусу иона Cu^{+} (0.96 Å). Можно предположить, что похожими свойствами должны обладать перовскит-подобные структуры, включающие ионы Ca^{2+} и Sr^{2+}, радиусы которых равны 0.99 и 1.13 Å соответственно. В связи с этим целью настоящей работы было приготовление композиций Ca–Cu–O, Sr–Cu–O и Ca–Sr–Cu–O с целью изучения их как возможных катализаторов для мягкого окисления толуола в бензальдегид и разложения NO, а также для возможно более широкой характеристики этих веществ с помощью различных методик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $SrCuO_{2+\delta}$ (в тексте 1), $Sr_3Cu_5O_{8+\delta}$ (2), $Ca_2CuO_{3+\delta}$ (3) и $(Ca_{0.55}Sr_{0.45})_3Cu_5O_{8+\delta}$ (4) получали с использованием золь–гель-технологии. Для этого водные растворы нитратов Ca, Sr и Cu смешивали с 30%-ным водным раствором полиакриловой кислоты (ПАК). Мольное соотношение между ПАК (M = 50000) и нитратами составляло более 50. Полученный гель высушивали при 473 - 523 K и прокаливали на воздухе при 773 - 973 K. Окончательная 50-часовая термическая обработка проходила двумя разными путями: прокаливание в вакууме (остаточное давление 10 Па, индекс в) или на воздухе (индекс к). В обоих случаях температура прокаливания была 1143 K.

Химический анализ (иодометрическое титрование) показал отличие индекса у кислорода от

стехиометрического. Эта разность составила для образцов 1к - 4к соответственно: 0.1; 0.15; 0.01 и 0.4. Далее, для простоты, ссылки на образцы будут даваться только символами (1в и т.д.) или стехиометрическими формулами, без учета величины δ.

Выбор режима высокотемпературной обработки был обоснован использованием этих препаратов как катализаторов для вышеуказанных реакций. Поскольку разложение NO происходит непосредственно в потоке газа из выхлопной трубы электрических станций, то катализатор должен быть устойчивым к температурным флуктуациям.

Рентгенографический фазовый анализ (метод порошка, излучение CuK_α, Ni-фильтр) проводили на дифрактометре "SIEMENS D-500". Морфологию порошков анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Cambridg Stereoscan 150" при различных увеличениях. Концентрацию катионов на поверхности определяли с помощью локального анализа на аппарате "EPMA LINK, mod. 860" с интеграцией счета при различном положении образцов и изменяемых увеличениях. Площадь поверхности и пористость измеряли путем исследования сорбции–десорбции азота при температуре жидкого азота с помощью установки "SOPROMATIC 1800 ERBA".

Сорбцию, десорбцию и каталитическую активность анализировали с помощью описанного ранее аппарата ТПД–ТПР, оборудованного UTI-100 с детектирующим устройством в виде квадрупольного масс-спектрометра [13]. В качестве газа-носителя использовали гелий. Присутствие адсорбированных радикалов, так же как и природу парамагнитных центров, включающих медь, исследовали с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на аппарате "VARIAN E-line Century Series", оснащенном приспособлением для регистрации спектров при различных температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сканирующая микроскопия и локальный анализ. Независимо от условий прокаливания образцов, можно отметить несколько общих характерных признаков, а именно наличие очень высокой степени спекания. Развитие процесса спекания приводит к невысоким величинам удельной поверхности (1 $м^2/г$ по БЭТ) и пористости (0.05 $см^3/г$).

Локальный анализ не выявил значительных различий в соотношении катионов при изменении положения или ширины анализируемой зоны образца. Это показывает высокую гомогенность каждого препарата.

Рентгенофазовый анализ. На дифрактограммах препаратов присутствуют четкие и хорошо различимые отражения, показывающие ярко выраженную кристалличность материалов. Рентгенограммы образцов Ca_2CuO_3 (3в, 3к), $SrCuO_2$ (1в), $Sr_3Cu_5O_8$ (2в, 2к) и $(Ca_{0.55}Sr_{0.45})_3Cu_5O_8$ (4в, 4к) согласовывались с литературными данными [14 - 16]. Образец $SrCuO_2$ (1в) содержит дополнительные отражения, свидетельствующие либо о наличии других фаз, либо об изменении структуры.

Электронный парамагнитный резонанс. Образец 1в при комнатной температуре дает спектр ЭПР, образованный единичной линией шириной 800 Гс при $g = 2.058$ и линией, отвечающей запрещенному переходу $\Delta M_s = +2$ (рис. 1а). Она присутствует также, когда образец 1в приготовлен на воздухе. В то же время линия $\Delta M_s = \pm 1$ расположена около $g = 2.079$, т.е. при более высокой величине g, чем в образце 1в (рис. 1д). Это показывает, что кислородный орбитальный магнитный момент вносит заметный вклад в энергию неспаренного электрона $3d^9$ ионов Cu^{2+}. Кроме того, для образца 1к линия ЭПР более интенсивна и имеет ширину только 600 Гс. Наблюдаемые эффекты указывают, что взаимодействие с кислородом способствует спин-спин-обмену между неспаренными электронами, принадлежащими различным ионам Cu^{2+}. Это в свою очередь подтверждается тем фактом, что после нескольких месяцев ЭПР-линия сужается, вероятно, потому, что небольшое количество кислорода адсорбируется на поверхности образца. Этот эффект более очевиден для образца 1в, чем для образца 1к, в котором некоторое количество кислорода уже присутствует.

Аналогично поведение величины g-фактора для образца $Sr_3Cu_5O_8$. Здесь она немного больше у образца 2к, чем у 2в (см. табл. 1). Этот эффект, однако, не сопровождается сужением ЭПР-линии, которая в обоих случаях у́же, чем у образца $SrCuO_2$. Образец 2в был исследован при понижении температуры до 143 K. Ожидаемого расширения линии обнаружено не было. В действительности было отмечено сужение линии от 236 ± 2 Гс при 293 K до 157 ± 5 Гс при 243 K с линейным наклоном 1.56 ± 0.08 Гс/K (см. рис. 2). При наиболее низкой температуре линия разрешалась на различные компоненты.

При частичном замещении стронция кальцием (образец 4в, рис. 1г) сужение линии наблюдалось при низкой температуре. Однако в этом случае ширина больше и единичная линия наблюдается вплоть до 143 K без какого бы то ни было рас-

Таблица 1. Значения g-фактора и ширины линий ΔW сигналов ЭПР исследованных соединений

Образец	g	ΔW, Гс	Образец	g	ΔW, Гс
1в	2.058	800	2к	2.073	420
1к	2.079	600	4в	2.070	1030
2в	2.064	420	4к	2.070	1030

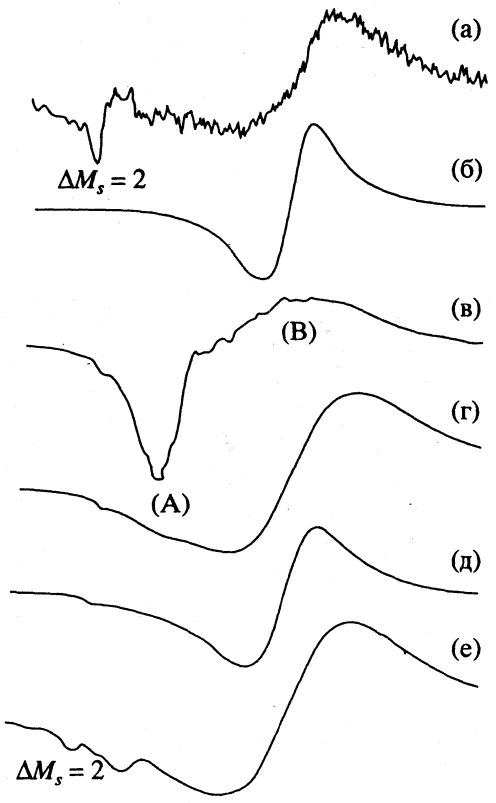


Рис. 1. *ЭПР-спектры образцов, приготовленных в вакууме (а - г – для 1в - 4в соответственно) и кислороде (д, е – для 1к и 4к).*

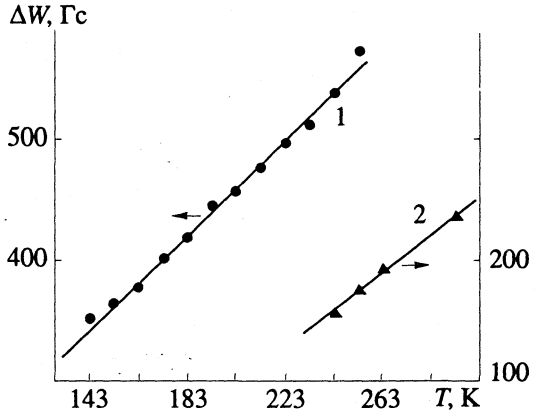


Рис. 2. *Температурные зависимости уширения линии ЭПР образцов 4в (1) и 2в (2).*

щепления на компоненты. Ширина линии и температурный наклон немного больше в этом случае, чем для образца 2в (1.97 ± 0.07 Гс/К, см. рис. 2).

Неожиданное сужение линии при низкой температуре, отмеченное у образцов 2в и 4в, напоминает поведение исследованного ранее образца $BaCuO_2$ [17], который давал линию (шириной 4000 Гс при 180 К), быстро сужающуюся с понижением температуры и достигающую менее чем 600 Гс при 14 К (с наклоном 24 Гс/К). Схожие эффекты были отмечены для монокристаллов солей, включающих фрагменты CuX_4^{2-} (X = Cl, Br), в основе структуры которых – ферромагнитные слои ионов Cu^{2+} ($s = 1/2$) [18 - 20]. Наклоны $b = dH/dT$ находятся в интервале 0.240 - 0.109 для хлоридных солей и 1.45 - 2.10 – для бромидных.

Результаты, полученные нами для образцов 2в и 4в, соответствуют литературным данным для второго интервала. Насколько нам известно, первым примером уширения линии подобного типа является соединение $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ [21, 22]. Это соединение обладает кристаллической структурой, отличающейся заметным сверхобменным взаимодействием (антиферромагнетизм) и также низкой симметрией. Таким образом, слоистые кристаллы приближаются по свойствам к антиферромагнетику с сильным сверхобменом между ионами Cu^{2+}, принадлежащими одному слою. Действительно, линия слабого поля, возможно, уже присутствовавшая с очень низкой интенсивностью у образца 4в, становится интенсивнее у образца 4к и располагается приблизительно при 2060 Гс (см. рис. 1), показывая, что в этом случае существует сильное диполь-дипольное взаимодействие (СДДВ) между неспаренными электронами соседствующих ионов Cu^{2+}. Этот эффект, однако, не может длительно наблюдаться на воздухе.

Спектры ЭПР, полученные для образцов 3к и 3в, складываются из двух различных картин (рис. 1в). Самая важная черта (А-линия) – это широкая асимметричная линия при 2103 Гс, регистрируемая при комнатной температуре. Эта же линия наблюдается, но при немного более слабом магнитном поле (2100 Гс) в случае, когда образец прокален на воздухе (3к). Вторая разновидность ЭПР-спектра (В-область в спектре, рис. 1в) является суперпозицией, образованной посредством большого числа линий меньшей интенсивности, чем А-линия, и располагающихся при более сильных полях. Они, возможно, могут быть отнесены к слабо взаимодействующим диполям, образующим триплетное состояние [23].

При комнатной температуре А-линия появляется между 1900 и 2400 Гс у Ca_2CuO_3 в вакууме и на воздухе (образцы 3к и 3в), а также у $(Ca_{0.55}Sr_{0.45})_3Cu_5O_8$ (образец 4к), но только после прокаливания на воздухе. Эта линия подобна описанной в литературе для триплетного состояния димерных медных комплексов 2,2'-дипиридила (расстояние Cu–Cu составляет 2.85 - 2.89 Å) [24], калиевого трицианокупрата [25] и для других кластерных соединений основного типа $(Cu_4OX_{10-n}L_n)^{n-4}$ (расстояние Cu–Cu равно 3.13 Å), где X – хлорид-, бромид-ионы и L – льюисовский лиганд основного типа [26]. Это возможно и в нашем случае, когда расстояние между двумя соседними ионами Cu^{2+} в Ca_2CuO_3 составляет только 3.25 Å [27, 28]. В указанных выше литературных

источниках было показано, что формирование особенно сильно взаимодействующих электронных диполей соответствует таким своеобразным ЭПР-линиям при слабом поле вследствие образования медных димеров или кластеров, связанных кислородными атомами или другими лигандами [29].

Исследование каталитической активности. 1) *Окисление толуола.* Каталитическая активность синтезированных оксидных композиций была исследована с помощью инжекционного реактора и ТПД–ТПР-эксперимента. Первой среди рассмотренных была реакция мягкого окисления толуола. Эксперименты были проведены в каждом случае с 300 мг катализатора и постоянным потоком гелия (15 $см^3$/мин) как газа-носителя. Инъекции реагента (или реагентов) проводились либо при относительно низкой (373 K), либо при высокой (673 K) температуре. Во всех случаях наиболее значимые фрагменты масс, поступающих из реактора, регистрировали на протяжении всего эксперимента по следующим величинам *m/e*: 18 (H_2O); 30 (CO); 32 (O_2); 44 (CO_2); 92 (толуол) и 106 (бензальдегид) [30, 31]. Несмотря на низкую интенсивность пика с *m/e* = 30 (0.2% от пика с *m/e* = 28), соответствующего фрагменту CO, мы предпочли детектировать CO по *m/e* = 30, а не 28, что соответствует молекулярному азоту.

Серия ТПД-опытов проводилась при инъекциях толуола 0.5 мкл, начиная с изотермы 373 K, с последующим повышением температуры со скоростью 20 K/мин до изотермы при 823 K. Все катализаторы, кроме образцов 4в и 4к, показали неспособность адсорбировать значительные количества толуола. Как следствие, только образцы 4в и 4к проявляли каталитическую активность при окислении толуола. Наиболее интересные результаты были получены с катализатором 4в. Выделение бензальдегида, а также CO, CO_2, H_2O (*m/e* = 30, 44, 18 соответственно) наблюдалось синхронно с инжекцией толуола, воздуха или обоих реагентов одновременно (рис. 3).

Наиболее важные наблюдения, касающиеся окисления толуола в присутствии образца 4в, могут быть суммированы следующим образом.

а) Образование альдегида на свежем катализаторе (первые две инъекции толуола) происходит благодаря наличию относительно свободного активного кислорода в образце.

б) По крайней мере часть толуола адсорбируется на центрах, не способных активировать его в желаемой реакции. Действительно, эта часть толуола десорбируется в неизменной форме при последующих введениях кислорода (см. три инъекции воздуха) без образования новых количеств альдегида.

в) Другая часть толуола полностью сгорает до CO, CO_2 и H_2O, возможно, после адсорбции на высокоэнергетических центрах при условии присутствия значительных количеств кислорода в катализаторе.

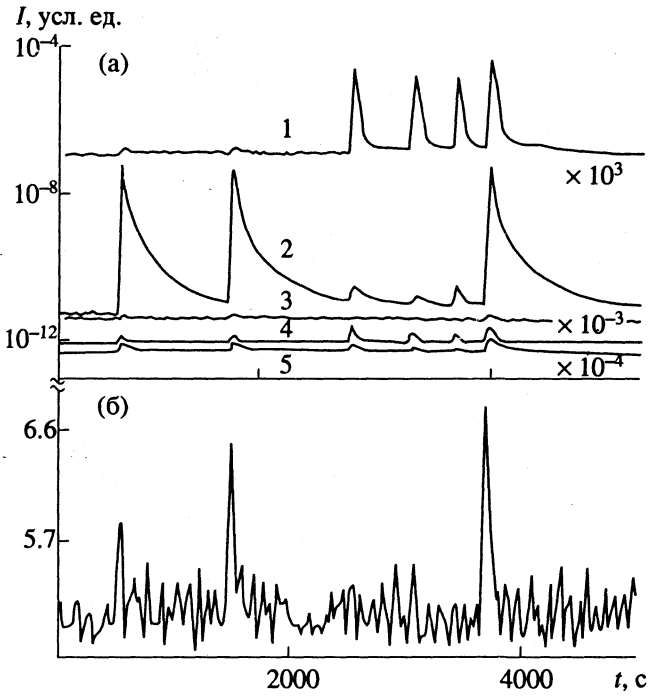


Рис. 3. *Кинетические кривые окисления толуола на катализаторе 4в при различных величинах m/e: 1 – 32, 2 – 92, 3 – 106, 4 – 44, 5 – 18 (а) и выделения бензальдегида (б) при m/e = 106 (масштаб увеличен).*

2) *Разложение* NO. Более интересные результаты были получены при применении данных катализаторов для разложения NO до N_2 и O_2. Эксперимент проводился на той же установке посредством серии инъекций, обычно 1 $см^3$ 100 *ppm* NO в смеси с N_2, т.е. смеси, близкой по составу выбросам продуктов сгорания тепловых электростанций. Для контроля были выбраны следующие величины *m/e*: 30 (NO), 32 (O_2), 46 (NO_2) [30, 31]. Большой фон азота не позволил контролировать выделение N_2O.

ТПД-эксперимент проводили, начиная с изотерм от 333 - 373 K при последующем повышении температуры со скоростью 10 K/мин до 673 K с шагом 100 K. Повышение температуры всегда заканчивали изотермической экспозицией при 823 K в течение 20 мин. Были проанализированы все образцы серии в и 3к.

$(Ca_{0.55}Sr_{0.45})_3Cu_5O_8$. Первые эксперименты с образцом 4в показали образование O_2, означающее разложение монооксида азота, которое происходило при достаточно низкой температуре (≤373 K) (рис. 4). Значительное количество NO при этом остается адсорбированным (рис. 4). При более высокой температуре (473 K) разложение монооксида не обнаружено, так как сигнал *m/e* = 32 не изменяется во времени. При дальнейшем повышении температуры до 573 K катализатор про-

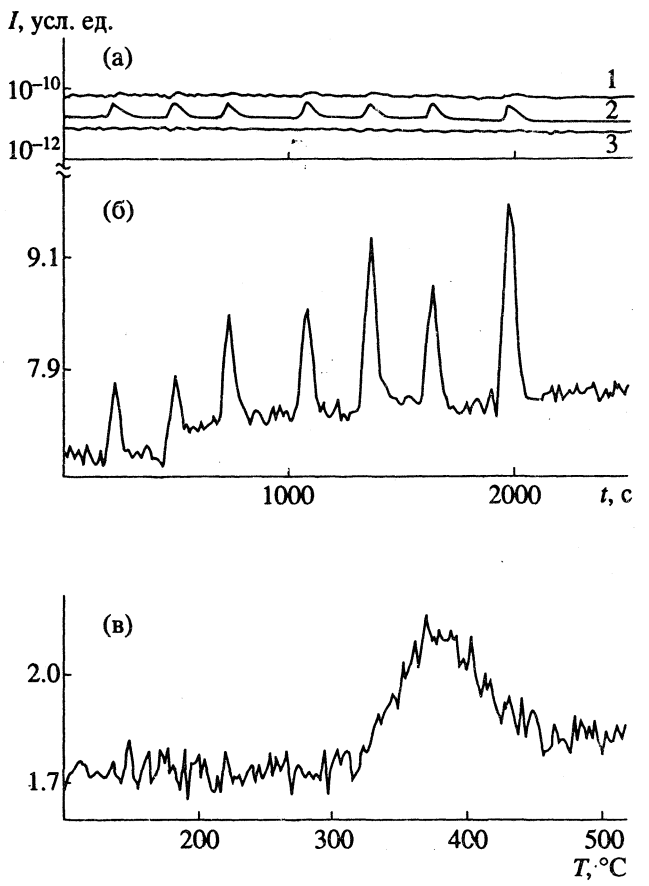


Рис. 4. *Кинетические кривые разложения NO в присутствии образца 4в (236 мг) при 373 K и различных величинах m/e: 1 – 32, 2 – 30, 3 – 46 (а), выделения кислорода (масштаб увеличен) при m/e = 32 (б) и выделения NO (m/e = 30) при десорбции (в).*

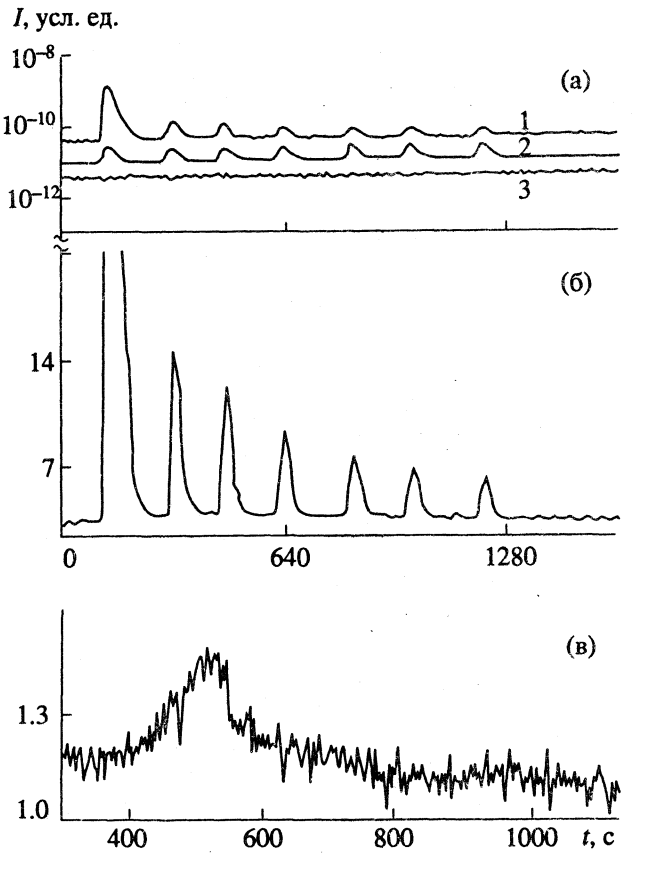


Рис. 5. *Кинетические кривые разложения NO (1 - 3 – см. рис. 4) в присутствии образца 2в (343 мг) при 473 K (а), выделения кислорода (масштаб увеличен) при m/e = 32 (б) и выделения NO (m/e = 30) при десорбции (в).*

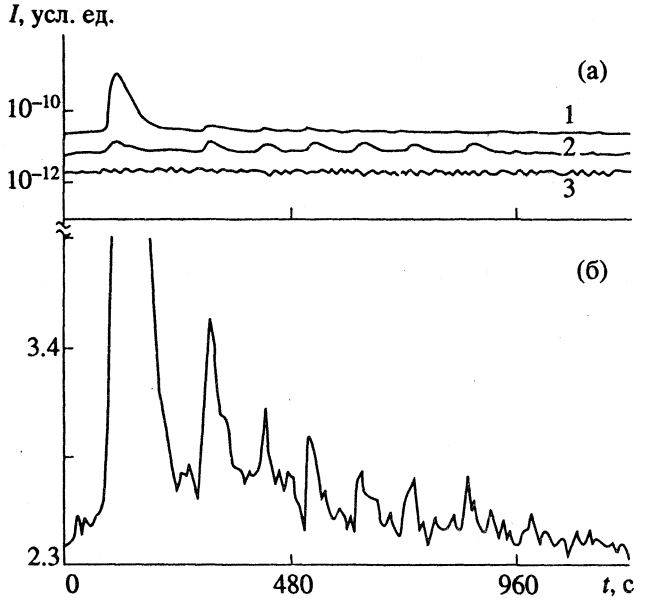


Рис. 6. *Кинетические кривые разложения NO (1 - 3 – см. рис. 4) в присутствии образца 3в (276 мг) при 373 K (а) и выделения кислорода (масштаб увеличен) при m/e = 32 (б).*

должает быть неактивным без образования NO_2 и с адсорбцией небольшого количества NO.

$SrCuO_2$. Все эксперименты, проведенные аналогично с описанными выше для образца 1в, показали отсутствие адсорбции NO, а также его разложения в присутствии данного катализатора.

$Sr_3Cu_5O_8$. Для образца 2в активность катализатора в реакции разложения NO достаточно высока вплоть до 573 K и проходит через максимум при 473 K (рис. 5). Следует также отметить, что "свежий" катализатор экстремально активен, хотя активность его падает с увеличением числа напусков смеси NO, NO_2 (см. рис. 5). Далее, как и для всех активных катализаторов, значительные количества монооксида адсорбируются на поверхности катализатора вплоть до температуры 573 K, при которой еще обнаруживается каталитическая активность. Десорбция NO регистрируется в цикле термодесорбции (рис. 5). Следует также отметить, что десорбция кислорода из образца имеет место при более высокой температуре, чем та, которая соответствует десорбции NO.

Ca_2CuO_3. Этот катализатор показал значительные различия в поведении по сравнению с другими. Для обоих образцов (3к и 3в) была отмечена едва заметная активность при $T \leq 473$ K с быстрым загрязнением поверхности при повышении числа напусков NO. Активность проходила через максимум при 373 K. Как и прежде, было отмечено выделение больших количеств образовавшегося кислорода во время первой инъекции монооксида на свежий катализатор. Типичный пример диаграммы в этом случае приведен на рис. 6.

Во время десорбции после каждой серии напусков NO не было зарегистрировано ни выделения NO, ни O_2, тогда как диоксид азота десорбировался в значительных количествах при температурах более 350°C.

Корреляция между каталитической активностью и ЭПР-структурой. Образцы 1 и 3 являются плохими катализаторами для разложения NO и окисления толуола. ЭПР-спектр этих образцов, приготовленных на воздухе, уже (см. рис. 1д для образца 1к), и это показывает, что кислород способствует более быстрому электронному спин-спиновому обмену между различными ионами Cu^{2+}. Схожий эффект сужения ширины линии наблюдался у образцов после реакции. В противоположность этому, оба образца 2 и 4 были активными и селективными катализаторами в реакции диссоциации NO, причем образец 4 был более долговечен, чем образец 2, и катализировал также реакцию окисления толуола. Эти два образца являются единственными, обладающими слоистой структурой, схожей с двуразмерными антиферромагнетиками, как это следовало из температурной зависимости ширины ЭПР-линии [18, 20, 22].

Можно предположить, что каталитическая активность связана именно с этим типом кристаллической структуры. Это подтверждается тем фактом, что образец 4 является наилучшим катализатором и единственным веществом, сохраняющим слоистую структуру во всем температурном диапазоне (143 - 333 K), тогда как образец 2 менее активен как катализатор и не обладает подобной структурой при температурах ниже 243 K.

Необходимо отметить также другое существенное отличие ЭПР-спектров у двух этих образцов. Кислород, присутствующий во время окисления толуола или появляющийся при разложении NO, сужает линию для образца 2в, как это происходит на воздухе с образцом 2к. В отличие от этого кислород изменяет также значительно ЭПР-спектр образца 4 за счет появления СДДВ-линии (слабого поля) ЭПР-спектра (см. рис. 7), что очень похоже на эффект, наблюдаемый у образца, приготовленного на воздухе (см. рис. 1е). Это означает, что кислород, присутствующий во время окисления толуола или возникающий во время разложения монооксида азота, связывает вместе соседние ионы Cu^{2+}, образуя СДДВ-системы. Последние существуют благодаря кислородным атомам, адсорбированным на катализаторе. Как следствие, эти обменные эффекты, проявляющиеся на свежих образцах 1к и 3к или на образцах 1в, 3в после реакции, уже не наблюдаются у образцов 4к и 4в в тех же условиях.

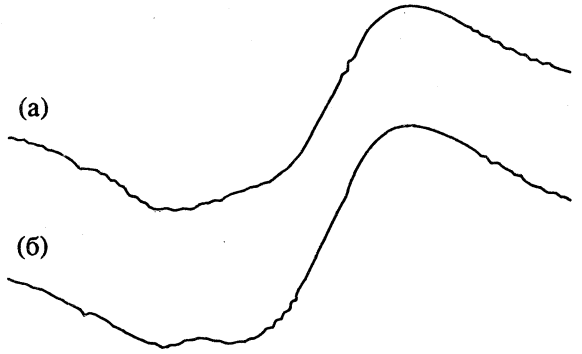


Рис. 7. *ЭПР-спектры образца 4в после окисления толуола (а) и разложения NO (б).*

В заключение следует также отметить, что в противоположность этому кислородная адсорбция, проходящая через стадию образования медных димеров или кластеров, не наблюдается в случае образца 3. Действительно, в этом образце все ионы Cu^{2+} уже связаны с кислородом даже перед реакцией [27, 28], и высокая концентрация систем сильно взаимодействующих диполей имеет место даже у свежего катализатора, приготовленного в вакууме (А-линия на рис. 1в). Никакие другие димерные медные центры не могут быть образованы в этом случае, и данное вещество не может катализировать реакции по рассмотренному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grasselli R.K.* // Advan. Catalysis. 1981. V. 30. P. 133.
2. *Wu K.K., Ashwurn J.R.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908.
3. *Cava R.J., Batlogg B.* // Ibid. 1987. V. 58. P. 1676.
4. *Farneth W.E., Bordia R.K.* // Solid State Commun. 1988. V. 66. P. 953.
5. *Klissurski B., Pesheva J.* // New Developments in Selective Oxidation. 1989. P. F31.
6. *Otamiri J., Anderson A.* // Ibid. 1989. P. E4.
7. *Hansen S., Otamiri J.* // Nature. 1988. V. 334. P. 143.
8. *Лурье Б.А., Серегин В.В.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 231.
9. *Manthiram A., Swinnea J.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6667.
10. *Keeffe M.O., Hansen S.* // Ibid. 1988. V. 110. P. 1506.
11. *Haber J.* Surface Properties and Catalysis by Non-Metals. Dordreht: Reidel, 1983. P. 1.

12. *Grasselli R.K., Brazdil J.F.* // Proc. 8th. Int. Cong. on Catalysis Weinheim: Verlag Chemie, 1984. V. 5. P. 369.
13. *Forni L., Toscano M.* // J. Catal. 1991. V. 130. P. 392.
14. Selected Powder Diffraction Data. JCPDS. Swarthmore. PA, 1974. DBM 1 - 23 and PD 15 - 39 i RB.
15. *Журавлев В.Д., Великородный Ю.А., Кристаллов Л.В.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 3060.
16. *Liang J., Chen Z.* // XV Congr. Intern. Union. Cryst. Coll. Abstr. France, July 1990. P. C336.
17. *Genossar J., Shaltiel D.* // J. Phys. Condens. Matter. I. 1989. P. 9471.
18. *Drumheller J.E., Dickey D.H.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 5. P. 4631.
19. *Soos Z.S., McGregor K.T.* // Ibid. 1977. V. 16. P. 3036.
20. *Willet R.D., Wong R.G.* // J. Magnetic Reson. 1981. V. 42. P. 446.
21. *Seehra M.S., Castner T.G.* // Phys. Condens. Mat. 1968. V. 7. P. 185.
22. *Castner T.G., Seehra M.S.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 39.
23. *Wasserman E., Snyder L.C.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 1763.
24. *Barnes J.A., Hongson D.J.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 144.
25. *Kohout J., Liska M.* // Inorg. Chim. Acta. 1977. V. 25. P. L71.
26. *Dickinson R.C., Helm F.T.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1530.
27. *Teeske L., Muller-Buschbaim* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1970. B. 379. S. 234.
28. *Weller M.T., Lines D.R.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 82. P. 21.
29. *Wasson G.R., Shyr C.I.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 469.
30. *Heller S.R., Milne G.M.A.* EPA–NIH Mass-Spectral Data Base (National Bureau of Standards). US Government Printing Office. V. 1, 5. Washington D.C. 1978.
31. *Craid R.D., Herden E.N.* // Vacuum. 1966. V. 16. P. 67.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 531.3:546.765:546.775

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАКАРБОНИЛОВ ХРОМА И МОЛИБДЕНА

© 1993 г. А. К. Баев

Белорусский технологический институт, Минск

Поступила в редакцию 10.11.92 г.

Изучена кинетика разложения системы гексакарбонилов хрома и молибдена на дифференциально-проточной установке в квазистационарных условиях. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием афинного преобразования с учетом моделей, отвечающих развитию процесса. Определена величина энергии активации разложения системы с содержанием 50 мол. % $Cr(CO)_6$. Рассмотрен характер изменения энергий активации в системе $Cr(CO)_6$–$Mo(CO)_6$.

Исследования термического разложения карбонилов на различных металлических поверхностях обосновало их каталитическое влияние и возможность получения биметаллических пленок [1 - 3]. Изучение двойных систем гексакарбонилов металлов указало на образование комплекса со связями металл–металл [4 - 6] и испарение различных составов без обеднения по легколетучему компоненту. Это предполагает одновременное разложение присутствующих в газовой фазе карбонилов металлов и взаимное влияние металлов на кинетические свойства процесса разложения.

Цель данной работы – установление кинетических характеристик терморазпада гексакарбонилов хрома и молибдена при совместном присутствии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложению подвергали навески с содержанием 50 мол. % $Cr(CO)_6$. Исходные карбонилы хрома и молибдена марки "х. ч." предварительно очищали дистилляцией в вакууме. Навески заданного состава готовили в вакууме с использованием конденсации предварительно сублимированных $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$. Терморазпад проводили в трубчатом реакторе дифференциально-проточной установки с регистрацией теплопроводности газовой фазы в атмосфере водорода и азота [7]. Исходные составы карбонилов брались в количествах из расчета, что вещество не будет обедняться по более легколетучему компоненту $Cr(CO)_6$ за время эксперимента. Скорость газа-носителя определяли на выходе катарометра с точностью до 1%, температуру в зоне реактора и сублиматора поддерживали постоянной в течение эксперимента с точностью ±0.2 K. Чувствительность катарометра по оксиду углерода при использовании в качестве газа-носителя водорода составляла 3×10^{-2} об. %.

Степень превращения определяли по измерению площади, ограниченной с одной стороны "нулевой" линией, с другой – кинетической кривой через равные промежутки времени. В соответствии с требованиями безградиентности реактора, степень превращения карбонила в реакторе на превышала 6%. Воспроизводимость результатов на установке составляла для степени превращения α_{max} в момент максимума скорости процесса не более 1% степени превращения для максимальной скорости терморазпада W_{max} и времени ее достижения t_{max} не более 3 - 5 отн. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных проведен на основании общекинетических представлений, развитых в работах [8, 9] и использованных нами при исследовании кинетики разложения гексакарбонилов металлов [7, 10, 11]. Кинетические кривые термического разложения системы $Cr(CO)_6$–$Mo(CO)_6$ имеют форму, характерную для гетерогенных реакций (рис. 1) и наблюдаемую при разложении индивидуальных соединений $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$. В самом начале процесса скорость разложения незначительна, затем она растет, проходит через максимум и снижается (рис. 2). С повышением температуры максимум

Таблица 1. Значения параметра максимума скорости разложения системы $Cr(CO)_6$–$Mo(CO)_6$ при содержании 50 мол. % $Cr(CO)_6$

T, K	$W_{max} \times 10^2$, c^{-1}	t_{max}, c	α_{max}, %
509	3.537	26	48
515	4.178	22.7	49
541	5.752	17.2	49.6
543	5.887	16.4	48
555	6.820	15	52

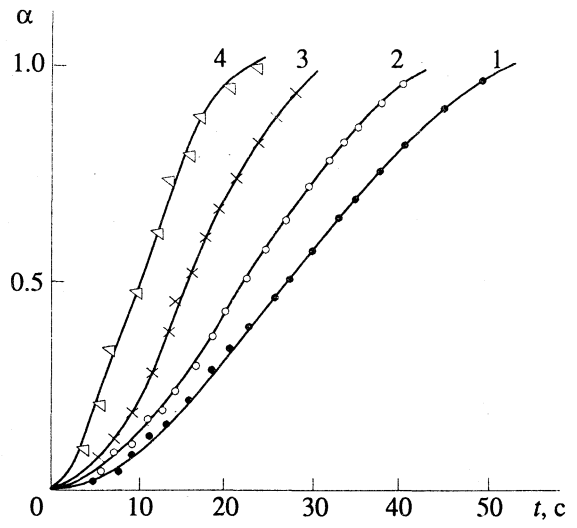


Рис. 1. *Зависимости степени разложения от времени процесса терморазпада смеси карбонилов хрома и молибдена (50 мол. % $Cr(CO)_6$) при: 1 – 509, 2 – 515, 3 – 541, 4 – 555 K.*

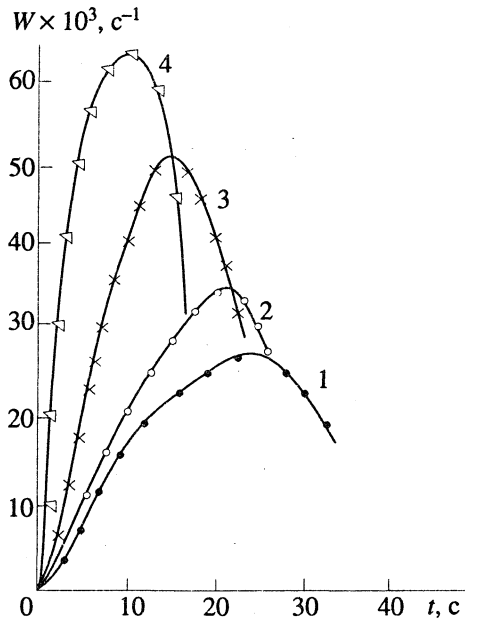


Рис. 2. *Зависимости $W = f(t)$ разложения смеси карбонилов хрома и молибдена: 1 - 4 – см. рис. 1.*

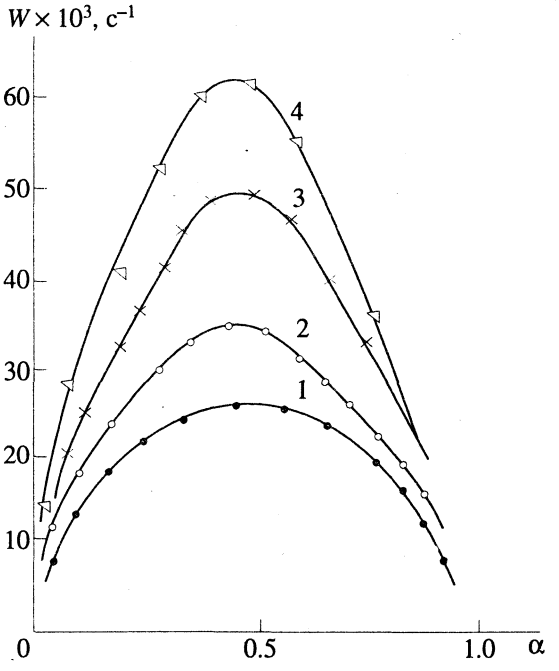


Рис. 3. *Зависимости $W = f(\alpha)$ разложения смеси карбонилов хрома и молибдена: 1 - 4 – см. рис. 1.*

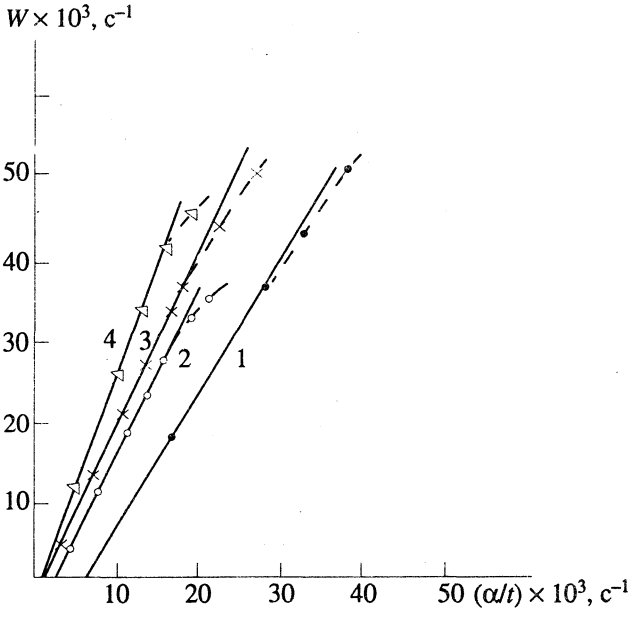


Рис. 4. *Зависимости $W = f(\alpha/t)$ разложения смеси карбонилов хрома и молибдена: 1 - 4 – см. рис. 1.*

становится все более резким и смещается в сторону меньших времен.

Количественные выводы вытекают из данных табл. 1, относящихся к моменту достижения максимальной скорости терморазпада. В интервале 509 - 555 K максимальная скорость и время ее достижения отличаются в 1.9 раза при сохранении постоянной степени разложения. Следует отметить, что степени разложения при максимальной скорости имеют более высокие значения по сравнению с величинами, полученными при терморазпаде индивидуальных карбонилов $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ [10, 11]. Данный факт обусловлен взаимным влиянием хрома и молибдена на разложение соответственно $Mo(CO)_6$ и $Cr(CO)_6$.

Представленные на рис. 3 данные серии опытов указывают на то, что одинаковым степеням превращения отвечают одни и те же фазы развития реакции. Таким образом, с изменением температуры форма ядер твердого продукта реакции

и их количество остаются постоянными, а ядра фазы представляют объемные образования, а не локализованы в поверхностном слое. Применение афинного преобразования указало на то, что во всем диапазоне температур кинетические кривые трансформируются друг в друга по оси времен и степеней превращения с погрешностью, не превышающей 5 отн. %. Следовательно, не происходит изменения макрокинетических условий протекания реакций.

Ранее было показано, что в этих условиях разложение $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ протекает в кинетических условиях. На рис. 4 приведены графические зависимости для определения формы закона образования ядер образующего сплава хром–молибден. Наличие прямых линий в координатах $W - \alpha/t$ отражает подчинение образования ядер степенному закону.

Значения коэффициента q этого уравнения находятся в пределах $1.66 \le q \le 2.01$. Низкие значения параметра q являются следствием того, что основное количество ядер образуется в начальный момент реакции и их число во времени мало меняется. В связи с этим удельные скорости термораспада системы $Cr(CO)_6$–$Mo(CO)_6$ на начальном участке кинетической кривой описываются уравнением

$$W_{уд} = \frac{2q\alpha_{max}}{\pi_g S_g t_{max}}, \quad (1)$$

где g – количество образующегося металла, S_g – удельная поверхность металла. Величину $W_{уд}$ можно определить также по уравнению

$$W_{уд} = 2W_{max}/\pi_g S_g. \quad (2)$$

Отклонения от линейной зависимости (рис. 4), наблюдающиеся вблизи максимума скорости реакции, связаны с отсутствием учета перекрывания ядер. После достижения максимальной скорости быстро развиваются процессы слияния и перекрывания ядер, поэтому для определения удельной скорости проверено выполнение линейной зависимости $\alpha = f(\Sigma h)$, в которой параметр h отвечает плотности упаковки ядер, т.е. числу ядер, касающихся и перекрывающихся с отдельным ядром.

Прямолинейная зависимость выполняется в случае касания четырех ядер (рис. 5). Если обозначить угловой коэффициент данной зависимости через φ, то для расчета удельной скорости применимо также уравнение

$$W_{уд} = 6t_{max}^2\varphi/\pi_g S_g. \quad (3)$$

Для рассматриваемого процесса линейная зависимость в координатах $\alpha = f(\Sigma h)$ характерна для одновременного касания четырех ядер. Аналогичная зависимость была получена для индивидуальных $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ [10, 11]. Удельные скорости термораспада с учетом перекрывания ядер

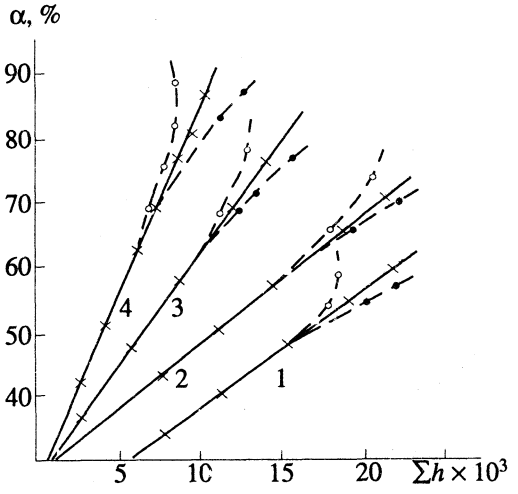


Рис. 5. *Зависимости $\alpha = f(\Sigma h)$ разложения смеси карбонилов хрома и молибдена: 1 - 4 – см. рис. 1.*

до максимума скорости [12] определяются по уравнению

$$W_{уд} = 2\kappa\alpha^2/\pi_g S_g, \quad (4)$$

где κ – параметр функции распределения, расчет которого осуществлен по составленной программе [7]. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Согласно представленным данным, величины удельных скоростей разложения системы $Cr(CO)_6$–$Mo(CO)_6$, содержащей 50 мол. % $Cr(CO)_6$, рассчитанные по различным уравнениям, отличаются не более чем на 15%. Таким образом, расчет удельных скоростей, выполненный по различным участкам кинетической кривой, приводит к близким значениям. Величины энергий активации ($E_{акт}$), найденные из трех серий определения удельных скоростей по уравнению Аррениуса соответственно равны 33.2 ± 1.4; 34.5 ± 1.5 и 34.3 ± 1.4 кДж/моль. Средняя величина $E_{акт}$ равна 34.0 ± 1.4 кДж/моль. Эта величина $E_{акт}$ ниже энергий активации разложения индивидуальных $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ (рис. 6), что является закономерным, поскольку в данной системе в парах образуется комплекс $CrMo(CO)_{12}$ со связью металл–металл [5, 6].

Таблица 2. Значения удельных скоростей разложения $W_{уд}$ системы $Cr(CO)_6$–$Mo(CO)_6$ при содержании 50 мол. % $Cr(CO)_6$, определенные по уравнениям (1), (2), (3)

T, K	(1)	(2)	(3)
509	19.73	22.76	18.57
515	22.00	26.88	20.83
541	31.90	37.01	30.47
543	33.61	37.88	31.00
555	38.49	43.88	36.73

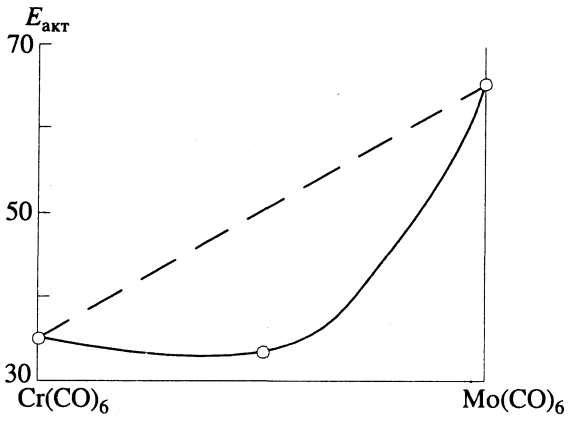


Рис. 6. *Изменение энергии активации ($E_{акт}$, кДж/моль) разложения гексакарбонилов в зависимости от состава системы $Cr(CO)_6$–$Mo(CO)_6$.*

Образование прочных связей металл–металл при адсорбции $Cr(CO)_6$ на молибдене и $Mo(CO)_6$ на хроме приводит к появлению активных комплексов Mo–$Cr(CO)_6$ и Cr–$Mo(CO)_6$. Стабилизация в этих комплексах гетеросвязи металл–металл дестабилизирует связь Cr–CO и соответственно Mo–CO. В результате повышается скорость разложения и снижается энергия активации. Характер кривой на рис. 6 отражает не равнозначное влияние хрома и молибдена на термораспад соответствующих карбонилов. Роль хрома проявляется более отчетливо. Стабилизация гетеросвязи [13] наблюдается также на интерметаллических молекулах, для которых справедливо неравенство (D – энергия диссоциации)

$$2.12 = D_{Cr-Mo} < \frac{1}{2}(D_{Cr_2} + D_{Mo_2}) = 238 \text{ кДж/моль}$$

при D_{Cr_2} = 151 и D_{Mo_2} = 262 кДж/моль. Однако энергия диссоциации гетеросвязи Cr–Mo меньше полусуммы.

Эксперимент выполнен совместно с В.И. Блудилиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баев А.К., Киселевич В.П., Подопригора В.И.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3097.
2. *Подопригора В.И., Баев А.К.* // Там же. 1991. Т. 65. № 11. С. 2910.
3. *Подопригора В.И., Баев А.К.* // V Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Улан-Удэ, 1983. С. 107.
4. *Баев А.К., Блудилина В.И., Гайдым И.Б.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 338.
5. *Баев А.К., Блудилина В.И.* // IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Ташкент, 1980. С. 115.
6. *Баев А.К., Блудилина В.И.* // IV Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1982. С. 46.
7. *Подопригора В.И., Баев А.К.* Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М.: Наука, 1986. С. 76 - 83.
8. *Розовский А.Я.* Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.
9. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 339 с.
10. *Киселевич В.П., Подопригора В.И., Баев А.К.* // Весці АН Беларусі. Серыя хім. навук. 1992. № 1. С. 59.
11. *Подопригора В.И., Баев А.К.* Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий. Горький, 1983. С. 194.
12. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. 245 с.
13. *Баев А.К.* Структура и энергетика карбонилов металлов. Минск: Высш. шк., 1986. 144 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.18+541.81

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 1993 г. Д. А. Суслов, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 21.02.92 г.

Методом статического газохроматографического анализа равновесного пара определены коэффициенты распределения (*P*) *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов, *о*-, *м*-, *п*-дихлорбензолов, фенола, анилина, бензальдегида, бензонитрила и нитробензола между водной и мицеллярной фазами додецилсульфата натрия (ДДС) и бромида додецилтриметиламмония (ДТАБ). Для всех соединений рассчитаны свободные энергии солюбилизации. Показано, что дипольный момент молекулы солюбилизата не оказывает существенного влияния на свободную энергию солюбилизации. Предложен способ оценки свободной энергии специфического взаимодействия солюбилизата А с мицеллой. На основании примерного соответствия этих величин с величинами свободной энергии специфического взаимодействия с водой сделан вывод, что молекулы солюбилизата специфически взаимодействуют с молекулами воды, входящими в состав мицеллы.

Повышенная растворимость органических неэлектролитов в водно-мицеллярных системах по сравнению с водой обусловлена внедрением гидрофобных молекул в мицеллу. Этот процесс, называемый солюбилизацией, представляет собой растворение органических неэлектролитов в мицелле [1]. Среди факторов, определяющих процесс солюбилизации, выделяют такие как поляризуемость, дипольный момент, гидрофобность молекул солюбилизата, а также местоположение солюбилизата в мицелле [2].

Солюбилизацию можно рассматривать как процесс сольватации в "сложном" растворителе, состоящем из углеводородной части, полярных групп молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) и воды, которая может присутствовать не только в виде гидратной оболочки поверхностного слоя мицеллы, но и в некоторой степени заполнять область между углеводородными радикалами ПАВ. Согласно существующей классификации сил межмолекулярного взаимодействия (А – солюбилизат) свободную энергию солюбилизации ($\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}}$) можно представить в виде суммы энергий неспецифической сольватации ($\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}}$ (несп)) и специфического взаимодействия ($\Delta G_{(\text{сп.вз.})}^{\text{А/миц}}$):

$$\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}} = \Delta G_{\text{сольв}}^{\text{А/миц}}(\text{несп}) + \Delta G_{(\text{сп.вз.})}^{\text{А/миц}}. \qquad (1)$$

Первая составляющая связана с такими свойствами как полярность и поляризуемость молекул солюбилизата, вторая отражает способность солюбилизата к образованию водородных связей с молекулами воды либо, если это возможно, с полярными заряженными группами молекул ПАВ.

Существуют различные подходы к выделению и анализу вкладов неспецифической и специфической сольватации в термодинамические параметры сольватации органических неэлектролитов [3, 4]. Один из них основан на сопоставлении термодинамических параметров сольватации соединений с их электронной поляризуемостью [3]. Так, было установлено, что свободная энергия и энтальпия сольватации соединений в алкане находятся в линейной зависимости от их электронной поляризуемости [3]. Аналогичные зависимости были найдены и для других растворителей, но в пределах одного структурного типа растворяемых соединений [3]. Проведенное нами исследование по термодинамике солюбилизации ароматических углеводородов и их галогенпроизводных в водных растворах додецилсульфата натрия (ДДС) и бромида додецилтриметиламмония (ДТАБ) показало, что свободная энергия сольватации этих соединений в мицеллярной фазе находится в линейной зависимости от их электронной поляризуемости [5].

Данная работа посвящена изучению влияния полярности молекул солюбилизата на свободную энергию солюбилизации, а также выделению составляющей специфической сольватации солюбилизата в водных мицеллярных растворах ДДС и ДТАБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коэффициенты распределения органических соединений в водных растворах ПАВ определяли статическим газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы. При 298 K измеряли давление насыщенного пара солюбилизата (p) и над раствором ПАВ (p_0). Для этой цели использовали парофазный дозатор, конструкция которого описана в работе [6].

Величина коэффициента распределения солюбилизата A между водной и мицеллярной фазами определяется соотношением

$$P = x_{\text{миц}}/x_{\text{вод}}, \qquad (2)$$

где $x_{\text{миц}}$ и $x_{\text{вод}}$ – мольные доли солюбилизата в мицеллярной и водной фазах соответственно. Содержание солюбилизата в обеих фазах рассчитывали по методике, приведенной в [5], используя данные по давлению пара p и p_0.

Свободная энергия переноса солюбилизата из водной фазы в мицеллярную определяется соотношением:

$$\Delta G_{\text{п}}^{\text{A}} = -RT\ln P. \qquad (3)$$

В работе исследовали случай предельного разбавления, когда, с учетом степени агрегации ДДС и ДТАБ [7], исключаются взаимодействия между молекулами солюбилизата в мицеллярной фазе. Концентрация солюбилизата в мицеллярных растворах имела величину порядка 10^{-4} моль/л. Коэффициенты распределения измерялись при двух концентрациях ПАВ (0.1 и 0.2 моль/л) для трех параллельно приготовленных растворов одинаковой концентрации. Ошибка эксперимента, которая составляет 10% для летучих соединений, возрастает в случае малолетучих растворенных веществ и достигает 20%. Значения коэффициентов распределения, приведенные в работе, представляют собой средние значения по всем измерениям.

Очистку растворяемых соединений, а также контроль их чистоты осуществляли по методикам, описанным в работе [8]. Содержание основного вещества в каждом случае составляло не менее 99 мол. %.

Додецилсульфат натрия – продукт фирмы "Serva" (Research Grade) перед использованием высушивали в вакууме в течение 20 ч при $t = 60$°C. Бромид додецилтриметиламмония ("Sigma", Research Grade) использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Свободные энергии переноса органических неэлектролитов из водной в мицеллярные фазы ДДС и ДТАБ и свободные энергии солюбилизации (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta G_{\text{п}}^{\text{A}}$		$-\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/миц}}$	
	ДДС	ДТАБ	ДДС	ДТАБ
цис-Дихлорэтилен	19.7	19.1	4.8	4.1
транс-Дихлорэтилен	17.2	16.9	2.6	2.3
о-Дихлорбензол	25.2	24.8	13.6	13.2
м-Дихлорбензол	25.5	25.1	12.4	12.0
п-Дихлорбензол	26.3	26.5	13.9	14.2
Фенол	15.5	17.6	23.9	26.0
Анилин	12.8	15.9	17.9	21.0
Бензонитрил	14.1	14.4	13.4	13.7
Бензальдегид	15.1	14.4	14.1	13.4
Нитробензол	13.0	13.5	12.4	12.9

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В серии работ [3, 8, 9] было показано, что ни дипольный момент молекулы в целом, ни дипольный момент отдельных связей в молекуле, ни приведенный дипольный момент не оказывают существенного влияния на термодинамику сольватации и гидратации органических неэлектролитов. Кроме того, на примере изучения энтальпии сольватации *о*-, *м*- и *п*-дихлорбензолов в серии растворителей было показано, что отсутствие влияния дипольного момента на термодинамику сольватации изомеров не является результатом компенсации дипольных и квадрупольных взаимодействий молекул со средой, а обусловлено малостью величин вкладов этих взаимодействий в энтальпию сольватации [10]. Поэтому вряд ли следовало ожидать, что полярность солюбилизата будет оказывать существенное влияние на термодинамику солюбилизации. Однако следует учесть, что в силу наличия в мицелле заряженных центров следует ожидать проявления ион-дипольных взаимодействий, величина которых намного превосходит диполь-дипольные взаимодействия [11].

В качестве объектов исследования нами были выбраны *цис*- и *транс*-дихлорэтилены и *о*-, *м*- и *п*-дихлорбензолы, дипольные моменты молекул которых различаются на 2.5D. Полученные в работе данные по свободным энергиям переноса $\Delta G_{\text{п}}^{\text{A}}$ всех исследованных в работе соединений из водной в мицеллярные фазы ПАВ представлены в табл. 1.

Свободные энергии солюбилизации ($\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/миц}}$) рассчитаны по уравнению

$$\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/миц}} = \Delta G_{\text{п}}^{\text{A}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{\text{A}}. \qquad (4)$$

Результаты приведены в табл. 1. Данные по свободным энергиям гидратации $\Delta G_{\text{гидр}}^{\text{A}}$ взяты из работы [12]. Нами были сопоставлены разности свободных энергий переноса *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов из гексадекана (S_0) в мицеллы

ДДС (−1.7 кДж/моль) и ДТАБ (−1.3 кДж/моль), рассчитанные по уравнению:

$$\delta\Delta G_{\text{п}}^{\text{A}} = (\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{цис/миц}} - \Delta G_{\text{сольв}}^{\text{цис/S}_0}) - (\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{тр/миц}} - \Delta G_{\text{сольв}}^{\text{тр/S}_0}). \quad (5)$$

Как показал расчет, величины $\delta\Delta G_{\text{п}}^{\text{A}}$ невелики по своим значениям. Аналогичный факт наблюдался нами ранее при исследовании сольватации этих соединений в неводных растворителях [13], где было показано, что наблюдаемый "полярный" эффект не связан с различиями в дипольных моментах изомеров. Отсутствует какая-либо связь между свободной энергией сольватации в мицелле *о*-, *м*- и *п*-дихлорбензолов и величиной их дипольного момента. Аналогичные результаты были получены нами и для энтальпии сольватации этих соединений в других растворителях [10]. Таким образом, имеет место, по крайней мере для изученных соединений, отсутствие влияния дипольного момента растворенного вещества на свободную энергию солюбилизации. Этот факт обусловлен, по-видимому, тем, что ион-дипольное взаимодействие между молекулами изомеров и заряженными группами ПАВ затруднено из-за наличия значительной гидратной оболочки вокруг заряженных центров.

Согласно уравнению (1), для того, чтобы выделить вклад специфической солюбилизации, нужно оценить величину свободной энергии неспецифической сольватации. Существует достаточно много различных методов выделения вкладов энергии специфической сольватации [3], среди них наиболее употребительным является метод чистого основания [4], согласно которому свободная энергия специфического взаимодействия солюбилизата с мицеллой может быть определена по уравнению:

$$\Delta G_{(\text{сп. вз.})}^{\text{A/миц}} = (\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/миц}} - \Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/S}_i}) - (\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{M/миц}} - \Delta G_{\text{сольв}}^{\text{M/S}_i}), \quad (6)$$

где $\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/S}_i}$ и $\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{M/S}_i}$ – свободные энергии сольватации солюбилизата A, способного к специфическому взаимодействию и его модели M в инертном, с точки зрения специфической сольватации, растворителе S_i.

В работе были определены свободные энергии солюбилизации фенола, анилина, бензонитрила и бензальдегида в мицелле. Результаты приведены в табл. 1. Для определения вклада специфической сольватации солюбилизата по уравнению (6) в качестве модельного соединения M был взят нитробензол. Можно привести несколько аргументов в пользу выбора этой модели. Во-первых, выбор нитробензола в качестве соединения, моделирующего неспецифическую сольватацию фенола и анилина, оказался успешным при определении энтальпии водородной связи этих соединений с различными протоноакцепторами [14]. Во-вторых, если нитробензол и образует водородные связи с водой, то очень слабые [15]. Еще один довод в пользу этой модели вытекает из результатов настоящей работы следующим образом. Величину свободной энергии солюбилизации можно представить в виде суммы

$$\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/миц}} = \Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/У}} + \Delta G'_{\text{сольв}}, \quad (7)$$

где $\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/У}}$ – свободная энергия сольватации соединения A в алкане. Величина $\Delta G'_{\text{сольв}}$ показывает степень близости мицеллярной фазы к алкану. Последний параметр, кроме структурных различий между ядром мицеллярной фазы и алканом-растворителем, включает в себя все виды сольватационных взаимодействий растворенного вещества с полярными группами ПАВ и водой, которая находится либо в виде гидратной оболочки поверхностного слоя мицеллы, либо в области между алкильными радикалами ПАВ. В табл. 2 приведены значения $\Delta G'_{\text{сольв}}$ для ряда соединений, рассчитанные из уравнения (7). Свободные энергии сольватации в насыщенном углеводороде У, в качестве которого взят додекан, рассчитаны из соотношения

$$\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/У}} = RT\ln\gamma_{\text{A/У}} + RT\ln(p_0/101325\ \text{Па}). \quad (8)$$

Предельные коэффициенты активности исследуемых соединений в додекане $\gamma_{\text{A/У}}$ определены методом анализа равновесного пара ГЖХ по методике, описанной в [9], и равны 28.2 для фенола, 9.2 для анилина, 8.5 для бензонитрила, 5.7 для бензальдегида и 9.5 для нитробензола. Небольшая положительная величина $\Delta G'_{\text{сольв}}$ для нитробензола свидетельствует, на наш взгляд, об отсутствии

Таблица 2. Свободные энергии сольватации в додекане, величины $\Delta G'_{\text{сольв}}$, свободные энергии специфического взаимодействия с мицеллами ДДС, ДТАБ и водой органических неэлектролитов (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{A/C}_{12}\text{H}_{26}}$	$-\Delta G'_{\text{сольв}}$		$-\Delta G_{(\text{сп. вз.})}^{\text{A/миц}}$		$-\Delta G_{(\text{сп. вз.})}^{\text{A/(H}_2\text{O)}}$
		ДДС	ДТАБ	ДДС	ДТАБ	
Фенол	10.9	13.0	15.1	14.7	16.3	12.2
Анилин	12.1	5.9	9.0	7.5	10.1	7.7
Бензонитрил	11.6	1.8	2.1	3.5	3.3	2.4
Бензальдегид	11.5	2.5	1.8	4.2	3.0	2.2
Нитробензол	14.1	1.8	1.3	0	0	0

специфических взаимодействий нитробензола с мицеллой.

В табл. 2 приведены величины специфического взаимодействия солюбилизатов, рассчитанные по уравнению (6). В качестве инертного растворителя S_i взят додекан. Для выяснения природы этого специфического взаимодействия представляется полезным сопоставить полученные результаты с данными по свободным энергиям специфического взаимодействия солюбилизата с водой, которые можно рассчитать, подставив значения $\Delta G^{A}_{\text{гидр}}$ в уравнение (6) вместо свободных энергий солюбилизации. Результаты по определению величин $\Delta G^{A/H_2O}_{(\text{сп. вз.})}$ приведены в табл. 2.

Из сопоставления значений $\Delta G^{A/\text{миц}}_{(\text{сп. вз.})}$ и $\Delta G^{A/H_2O}_{(\text{сп. вз.})}$ следует, что результаты весьма близки, хотя по абсолютному значению свободные энергии специфического взаимодействия солюбилизата с мицеллой несколько больше. Это может быть связано с тем, что в процессе гидратации при образовании водородных связей между молекулами растворенного вещества и молекулами воды затрачивается энергия на реорганизацию молекул растворителя, связанную с разрывом водородных связей между ними [16]. В случае же солюбилизации образование водородных связей возможно как с участием молекул воды, находящихся в гидратной оболочке поверхностного слоя мицеллы, так и с молекулами воды, находящимися между углеводородными радикалами ПАВ. В этом смысле вода, входящая в состав мицеллы, является менее ассоциированной, чем в чистой жидкости. Как следствие этого, энергетические затраты на реорганизацию молекул воды будут меньше и водородная связь молекул солюбилизата с молекулами воды будет более прочная.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molyneux P., Phodes C.T.* // Kolloid. Z. und Z. Polym. 1972. B. 250. N. 8. S. 886.
2. *Lee B.H., Christian S.D., Tucker E.E., Scamehorn J.F.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N. 1. P. 360.
3. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
4. *Горбачук В.В., Смирнов С.А., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 7. С. 1441.
5. *Суслов Д.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 757.
6. *Kolb B., Pospisil P., Borath T., Auer M.* // J. HRC and CC. 1979. V. 2. N. 6. P. 283.
7. *Rao I.V., Ruckenstein E.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 119. N. 1. P. 211.
8. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1622.
9. *Горбачук В.В., Смирнов С.А., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Там же. 1990. Т. 60. № 6. С. 1200.
10. *Соломонов Б.Н., Чумаков Ф.В., Борисовер М.Д.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1287.
11. *Энтелис С.Г., Тигер Р.Т.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. С. 56.
12. *Abraham M.H., Whiting G.S.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 2. 1990. P. 291 - 300.
13. *Горбачук В.В., Смирнов С.А., Суслов Д.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3262.
14. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1889.
15. *Борисовер М.Д., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Там же. 1988. Т. 58. № 8. С. 1893.
16. *Борисовер М.Д., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Там же. 1991. Т. 61. № 2. С. 329.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 537.226.1/2:541.123.22

ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧКАХ ИОНОВ И ШИРОКОПОЛОСНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1993 г. А. К. Лященко*, Т. А. Новскова**, А. С. Лилеев*, А. Ю. Засецкий*, В. И. Гайдук**

Российская академия наук,

**Институт общей и неорганической химии,*

***Институт радиотехники и электроники,*

Москва

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Предложена модель вращательных движений молекул воды в гидратных оболочках ионов. На ее основе дано описание широкополосных спектров поглощения $\alpha(\nu)$ ($0 < \nu < 400$ см$^{-1}$) и спектров комплексной диэлектрической проницаемости концентрированных растворов электролитов. Показано, что для расчета спектров применима модель ограниченных ротаторов/обобщенной диффузии (ОР/ОД), которая раньше применялась к жидкой воде. Выделены характерные особенности ионов с гидрофильной и гидрофобной гидратацией и отличия гидратных оболочек ионов с отрицательной и положительной гидратацией. Предложен новый способ изучения молекулярной природы этих явлений на уровне элементарных процессов. Показано, что гидратные оболочки ионов 1 : 1-электролитов описываются с помощью модели двух состояний молекул воды, отличающихся своими структурными и молекулярно-кинетическими характеристиками.

Переориентации полярных молекул H_2O с дипольным моментом μ и моментом инерции I приводят к диэлектрической релаксации жидкой воды в диапазоне частот ν до 1000 см$^{-1}$. Частотная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ в воде в отличие от неассоциированных жидкостей содержит не один, а два пика поглощения α_R и α_L (на частотах $\nu_R \sim 200$ см$^{-1}$ и $\nu_L \sim 670$ см$^{-1}$) [1 - 3]. В дебаевской области, где $\nu < 20$ см$^{-1}$, обычно выделяют один релаксационный процесс, имеющий время релаксации $\tau_D \sim 10$ пс, а в дальней ИК-(ДИК) области спектра наблюдаются немонотонные зависимости $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$; в интервале частот 150 - 1000 см$^{-1}$ каждая из компонент диэлектрической проницаемости имеет два экстремума на частотной зависимости, соответствующих названным пикам поглощения α_R и α_L.

Особенности диэлектрического (т.е. релаксационного и в ДИК-области) спектра воды были описаны [4, 5] на основе микроскопической модели ограниченных ротаторов/обобщенной диффузии (ОР/ОД), исходя из представления о наличии в воде двух фракций молекул – L и R. К фракции L относятся либрирующие молекулы H_2O, связанные нормальными водородными связями, а к фракции R – молекулы H_2O с ослабленными Н-связями или без них, совершающие повороты на большие углы. Модель ОР описывает периодические колебания диполя в течение времени τ_L в секторе качаний с углом 2β, имеющем упруго отражающие стенки, а модель ОД – свободное вращение диполя в течение времени τ_R. В модели ОР/ОД независимыми параметрами являются также доля r молекул фракции R и величина дипольного момента μ молекулы воды H_2O в растворе [6]:

$$\mu = \mu_0 k_\mu (n_\infty^2 + 2)/3,$$

где k_μ – подбираемая константа, μ_0 – дипольный момент изолированной молекулы, n_∞ – показатель преломления на краю ДИК-диапазона (определяется "деформациями" молекул и атомов H_2O). При $k_\mu = 1$ выражение для μ совпадает с часто употребляемой формулой Онсагера–Фрелиха.

Как показывают экспериментальные данные [1, 7 - 14], диэлектрические спектры водных растворов солей (в первую очередь, 1 : 1-электролитов) имеют сходные черты со спектром воды. В сантиметровом диапазоне длин волн зависимость мнимой части проницаемости ε_d'' от действительной ε' соответствует диаграммам Дебая или Коула–Коула. В этом частотном диапазоне не появляется новых областей релаксации. Статическая диэлектрическая проницаемость (ε_s), параметр распределения времен релаксации $1 - \gamma$ и амплитуда дисперсии ε_d монотонно изменяются при переходе от воды к концентрированным растворам солей. В ДИК-области спектра при частотах 100 - 1000 см$^{-1}$ для многих растворов солей [7] имеются два максимума поглощения $\alpha(\nu)$ при частотах ν_R и ν_L, близких к пикам для воды. В случае растворов NaCl спектр сходен со спект-

ром воды, для других же растворов он может рассматриваться как производный от спектра воды.

Цель настоящей работы состоит в разработке структурной модели молекулярных движений в гидратных оболочках ионов и в описании диэлектрических спектров поглощения водных растворов электролитов на основе аналитической модели ОР/ОД.

Характерные спектральные зависимости для растворов солей можно связать с изменениями вращательных и либрационных движений молекул воды в гидратных оболочках ионов, так как ионы не могут вносить вклада в спектры $\alpha(\nu)$ и $\varepsilon(\nu)$ в ДИК-диапазоне вследствие своей инерционности (здесь не рассматривается релаксация сложных ионных группировок, появление которых возможно в концентрированных растворах). Концентрации солей в растворах, для которых в работе [7] в дипазоне частот 100 - 400 $см^{-1}$ был измерен коэффициент поглощения α, достаточно велики. В большинстве случаев здесь отсутствует объемная структурированная вода, сходная с чистой водой, для которой были объяснены диэлектрические спектры [4 - 6]. В то же время модель молекулярных движений для гидратных оболочек ионов может быть развита с использованием представленного выше подхода на основе молекулярной модели ОР/ОД. При этом структурные конфигурации молекул воды в гидратных оболочках рассматриваются как производные от исходных тетраэдрических конфигураций, которые характерны для чистой воды.

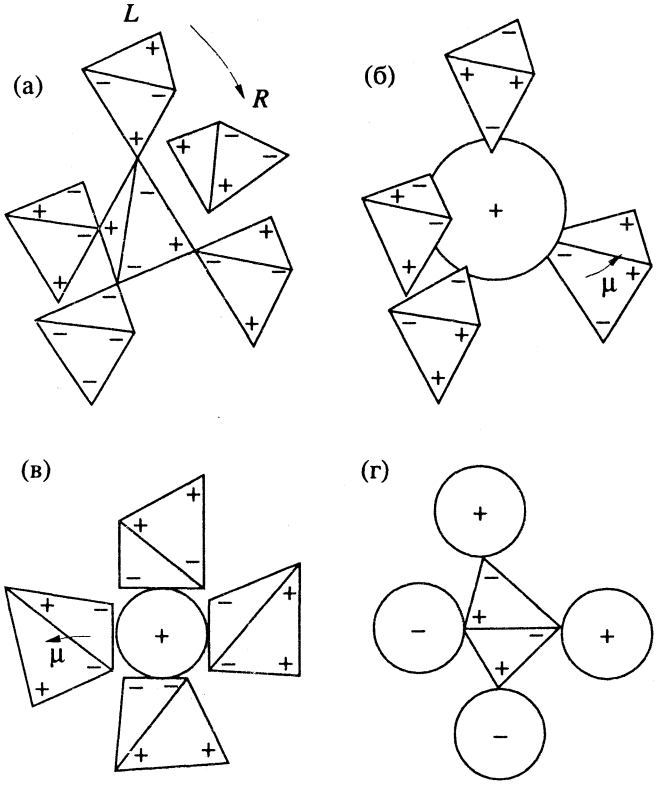


Рис. 1. *Фрагмент тетраэдрической сетки Н-связей из пяти L-молекул воды, R-молекула H_2O находится в междоузлии (а); строение гидратной оболочки катиона при реализации его тетраэдрического окружения из молекул воды (б); размещения молекул воды, при которых их вращательные движения оказываются "вымороженными": при ориентации молекул воды к иону по оси диполя (в); при образовании разделенных ионных пар или в водных расплавах солей (г).*

Основу для такого подхода создают результаты структурных исследований воды и растворов. Модель ОР/ОД жидкой воды можно связать с характеристиками локальной колебательно-усредненной *V*-структуры жидкой воды, которая отвечает позициям глубоких минимумов на поверхности потенциальной энергии системы. В модели [15] для тетраэдрической *V*-структуры воды позиции молекул воды в узлах сетки Н-связей и ее междоузлиях (квазидефекты) могут быть разделены (рис. 1а). Соответственно, молекулы воды в узлах тетраэдрической сетки связей составляют фракцию *L*, а в междоузлиях – фракцию *R*. Эта трактовка определенным образом конкретизирует представление [5] об *R*-молекулах как о фракции "дефектов" структуры воды и является производной от модели Самойлова [16].

Так же как и в воде, в растворах электролитов могут использоваться представления о локальных *V*-структурах для гидратных оболочек ионов и объемной воды [17]. В единой водно-электролитной сетке направленных связей такие конфигурации достаточно ажурны. Поэтому позиции молекул воды в узлах сетки и ее междоузлиях также могут быть разделены. В предельном случае на рис. 1б окружение ионов сходно с тетраэдрическим окружением молекул воды в воде. Такой вариант образования гидратной оболочки является принципиально возможным. Для ионов 1 : 1-электролитов, в частности галогенидов щелочных металлов, поверхностная плотность заряда невелика. Указанные ионы не образуют долгоживущих гидратных комплексов в растворе [16], для которых характерны структурные конфигурации, отличные от конфигураций в воде. Хотя координационные числа (к. ч.) слабогидратированных ионов пока не могут быть однозначно определены прямыми физическими методами, их оценки [18, 19] показывают, что во всех рассмотренных случаях гидратные оболочки ионов 1 : 1-электролитов не соответствуют плотному экранированию зарядов диполями молекул воды, т.е. они достаточно ажурны.

Согласно модели [20, 21], ионы или комплексы могут встраиваться в тетраэдрические конфигурации воды с образованием структур замещения и внедрения на основе матрицы воды. Для образования единой сетки связей в данной системе необходима значительная доля тетраэдрически ориентированных молекул воды в первой сфере инов. Отсутствие плотной упаковки молекул

воды в гидратных оболочках слабогидратирующихся ионов, тетраэдрическая ориентация молекул воды к иону и совместные тетраэдрические конфигурации молекул воды и ионов видны в кристаллических структурах (клатратные соединения тетраалкиламмониевых солей с различными анионами, твердые растворы NH_4F во льду, кристаллогидраты типа $HCl \cdot H_2O$ [22 - 24] и др.). Для локальных конфигураций из ионов и молекул воды при отсутствии дальнего порядка в расположении частиц такие образования еще более вероятны.

Из имеющихся экспериментальных данных об ориентациях молекул воды в первой сфере ионов [1, 19, 25, 26] следует, что молекулы H_2O могут быть ориентированы к иону либо диполем, либо по одной из вершин тетраэдра (рис. 1б, 1в). При этом в гидратных оболочках ионов выделяются два принципиально разных вида движений молекул воды, в которых осуществляется переориентация их дипольного момента. Для первого типа изменение эффективного дипольного момента системы в процессе установления равновесия при включении внешнего поля может происходить практически без изменения взаимодействия ион–вода. Для второго – при поворотах молекул воды должна сильно меняться энергия взаимодействия ион–вода, и потенциальные барьеры при переориентациях становятся очень высокими. При разных ориентациях молекул воды к иону (рис. 1б, 1в) возможность осуществления тех и других движений существенно различна. В первом случае практически все молекулы воды могут участвовать в релаксации дипольного момента системы. Во втором случае (рис. 1в) они оказываются как бы "вымороженными" в дебаевской области (при $\nu < 20$ см$^{-1}$). Такие состояния молекул могут быть охарактеризованы с выделением Z-фракции "вымороженных" молекул H_2O, не участвующих в процессе релаксации в рассматриваемом диапазоне частот. Для либрационных движений молекул воды в первой сфере ионов также можно предположить два предельных варианта (частоты колебаний как в воде или "вымерожены" в некоторой области спектра).

В случае, когда в растворах электролитов со слабогидратирующимися ионами реализуются ажурные конфигурации в совместной сетке связей (рис. 1), можно допустить, что трансляционные движения молекул воды в гидратных оболочках осуществляются, как и в воде, через свободный объем междоузлий. В промежуточных позициях междоузлий появляется новое состояние с отличающимися ориентационными параметрами молекул, которые находятся в поле соседнего иона. В этом случае для молекул воды первой сферы ионов можно выделить две фракции молекул воды (R и L), которые связаны с узлами и междоузлиями совместной сетки связей, наряду с фракцией Z вымороженных молекул воды вблизи катиона и аниона. Соответственно в гидратных оболочках ионов параметры τ_L, τ_R, β, r, k_μ модели ОР/ОД жидкой воды трансформируются в параметры τ_L^i, τ_R^i, β^i, r^i. Тогда так же, как и в воде, в растворах может быть использована модель ОР/ОД для каждого компонента системы.

Как и в работах [5, 6], теоретические соотношения удобно записать для безразмерных параметров: частоты поля $x = \omega\eta$, частот столкновений $y_R = \eta/\tau_R$ и $y_L = \eta/\tau_L$, $G = \mu^2 N/3k_Б T$. Здесь $\eta = (F/2k_Б T)^{1/2}$, $k_Б$ – постоянная Больцмана, T – температура. В растворе электролита для N используется выражение $N = N_A\rho^*/M$, где N_A – число Авогадро, ρ^* – эффективная плотность, задаваемая на основе данных эксперимента [7], M – молекулярная масса. В модели ОР/ОД комплексная восприимчивость $\chi^* = \chi' + i\chi''$, обусловленная переориентациями молекул воды, находится из соотношения:

$$\chi^* = gG\frac{rz_R L_R(z_R) + (1-r)z_L L_L(z_L)}{gx + iy_R L_R(z_R) + iy_L L_L(z_L)}, \qquad (1)$$

где $z_R = x + iy_R$, $z_L = x + iy_L$ – комплексные частоты, $*$ – символ комплексного сопряжения ($\chi^* = \chi' + i\chi''$), g – фактор корреляции Кирквуда–Фрелиха,

$$g = \frac{\varepsilon_s - n_\infty^2}{4\pi G}\frac{\varepsilon_s + 2n_\infty^2}{3\varepsilon_s},$$

ε_s – статическая проницаемость, L_R и L_L – спектральные функции, описывающие вклад периодического вращательного движения молекул в величину χ^*:

$$L_R = 1 + z_R^2 \exp(-z_R^2) E_1(-z_R^2),$$

$$L_L = \sum_{n=1}^{\infty} s_n [1 + z_n^2 \exp(-z_n^2) E_1(-z_n^2)],$$

$$z_n = z_L f/n, \quad f = 2\beta/\pi,$$

$$s_n = 8\left(\frac{f}{\pi}\right)^2 \sin^2\left[\frac{\pi}{2}(n-f)\right] / (n^2 - f^2)^2,$$

$$E_1(u) = \int_u^{\infty} \exp(-t)\, t^{-1} dt.$$

Частотная зависимость функций L_R и L_L существенна лишь в ДИК-области спектра. Для описания релаксационного спектра $L_R(z_R)$ и $L_L(z_L)$ достаточно заменить на $L_R^0 = L_R(iy_R)$ и $L_L^0 = L_L(iy_L)$. В результате (1) сводится к формуле Дебая:

$$\chi^*(\omega) = \chi_\infty + (\chi_s - \chi_\infty)(1 - i\omega\tau_D)^{-1}, \qquad (2)$$

в которой диаграмма $\chi''(\chi')$ представляет собою окружность, а χ_∞, χ_s и τ_D выражаются че-

рез параметры модели ОР/ОД следующим образом:

$$\chi_s = gG, \quad \chi_\infty = G\,[rL_R^0 + (1-r)\,L_L^0], \qquad \tau_D = \eta g / [ry_R L_R^0 + (1-r)\,y_L L_L^0]. \tag{3}$$

Комплексная проницаемость $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ на основании подхода, разработанного в [6], связывается с χ^*:

$$\frac{\varepsilon^* - n_\infty^2}{4\pi}\,\frac{\varepsilon^* - 2n_\infty^2}{3\varepsilon^*} = \chi^*. \tag{4}$$

С другой стороны, коэффициент поглощения определяется через ε^*:

$$\alpha = 4\pi\nu \mathrm{Im}\ \varepsilon^{*1/2}. \tag{5}$$

В общем случае для описания состояния молекул в растворе необходима трехкомпонентная модель, включающая объемную воду и гидратные оболочки катиона и аниона. Однако в упрощенном виде достаточно последовательная модель молекулярно-кинетических изменений в гидратных оболочках ионов может быть сформулирована на основе концепции "пограничного" иона, для которого структурные параметры окружения, а также трансляционные, вращательные и либрационные движения молекул воды первой сферы оказываются такими же, как и для аналогичного фрагмента из молекул воды в воде (рис. 1). О.Я. Самойловым ранее было введено представление о положительной и отрицательной молекулярно-кинетической гидратации ионов и ее границе, на которой трансляционная подвижность молекул вблизи ионов такая же, как и для молекул воды в структуре воды [16, 27]. В более общем подходе пограничного иона, учитывающем весь набор молекулярно-кинетических движений в гидратной оболочке, должны быть близки времена жизни молекул во временных положениях равновесия в воде и растворе ($\tau_T^i \simeq \simeq \tau_T^{H_2O}$ для трансляционных движений, $\tau_B^i \simeq \tau_B^{H_2O}$ для вращательных диффузионных движений), а также должно быть $\tau_L^{H_2O} \simeq \tau_L^i$, $\tau_R^{H_2O} \simeq \tau_R^i$, $\beta^{H_2O} \simeq \simeq \beta^i$, $r^{H_2O} \simeq r^i$, $k_\mu^{H_2O} \simeq k_\mu^i$; доля фракции Z – мала и в предельном рассмотрении $N_Z \to 0$, координационные числа ионов к. ч.$^i \approx$ к. ч.^{H_2O}. В этом случае можно ожидать, что $\tau_D^{K+} \approx \tau_D^{A-}$. Появляющиеся в других случаях отличия новых элементарных ячеек водно-электролитной сетки можно охарактеризовать через изменение перечисленных выше параметров и через их отличающиеся сочетания для гидратных оболочек различных ионов. В то же время все они могут рассматриваться как производные от того варианта, который задается пограничным ионом. Для расчета ε', ε'' и α использовались формулы (1), (4) и (5); в дебаевской области можно ограничиться соотношениями (2) - (4).

Задача анализа модели молекулярного движения состояла в подборе указанных выше параметров, при которых расчетная величина $\alpha(\nu)$ была бы близкой к экспериментальной [7], а положение расчетного максимума диэлектрических потерь $\varepsilon_d''(\omega)$ по частоте совпадало бы с экспериментальной величиной $\omega_D = 1/\tau_D$. В силу неточности литературных данных для некоторых растворов параметры релаксационного спектра были найдены нами экспериментально по описанной ранее методике диэлектрического стерженька в волноводе [9, 28].

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости ε' и ε'' растворов в области частот 7 - 25 ГГц были проведены при 25°С. Была измерена удельная электропроводность (σ), необходимая для учета ионной составляющей потерь. Анализ частотной зависимости собственных экспериментальных значений ε' и ε_d'' и литературных данных [9, 11 - 14] выполнен с использованием соотношений Коула–Коула [1]. В табл. 1 приведены значения τ_D и τ_s, рассчитанные по нашим экспериментальным и в сочетании с литературными данными ε' и ε_d''.

Как следует из рис. 2, 3 и аналогичных результатов для других систем, можно получить достаточно удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных зависимостей $\alpha(\nu)$ и $\varepsilon''(\varepsilon')$ в широкой области частот (до 400 см$^{-1}$). Для некоторых систем, например NaI и KI соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей $\alpha(\nu)$ получается несколько хуже, чем для NaCl. Использованные при расчетах характеристики растворов и подобранные параметры модели ОР/ОД для систем, расмотренных в работе, также представлены в табл. 1. При этом отличия параметров β, τ и r в воде и растворах характеризуют суммарные (или разностные) эффекты воздействия катионов и анионов на воду. Заметим, что теория [4 - 6] дает диаграмму $\varepsilon_d''(\varepsilon')$, близкую к дебаевской окружности. В то же время экспериментальная зависимость $\varepsilon_d''(\varepsilon')$ имеет вид диаграммы Коула–Коула. В некоторых растворах параметр распределения времени релаксации достаточно велик. Например, для растворов LiCl значение $1 - \gamma = 0.55$, для KCl в одном из вариантов расчета – 0.27. Эти особенности могли бы быть описаны при учете различий диффузионных вращательных движений в гидратной сфере катионов и анионов (т.е., когда $\tau_D^{K+} \neq \tau_D^{A-}$). В настоящем варианте $\tau_D^{K+} \approx \tau_D^{A-}$, что, несомненно, является грубым приближением. Для последовательного учета более тонких различий спектров в

растворах электролитов необходимо использовать трехкомпонентную теоретическую схему, где параметры β, τ и r конкретизированы для координационных сфер катионов, анионов и объемной воды. Кроме того, различные концентрации растворов, для которых имеются экспериментальные зависимости $\alpha(\nu)$, не позволяют установить корреляции β, τ_R, τ_L и r в рядах систем с ионами разного заряда и радиуса.

Рассчитанные спектры в рассматриваемом интервале частот малочувствительны к изменениям τ_L. Было рассмотрено несколько вариантов: $\tau_L = \tau_R$, $\tau_L \approx \tau_{H_2O}$, $\tau_L \neq \tau_R$. Все они могут быть использованы при расчете спектров. При этом другие параметры (β и r) меняются слабо.

В используемой концепции единой водно-электролитной сетки связей предполагается, что частицы R и L находятся в непосредственном соседстве в одной и той же ячейке, отвечающей достаточно жесткой V-конфигурации из молекул воды. Поэтому значения τ_L и τ_R, вообще говоря, должны быть связаны друг с другом, а изменение трансляционных, вращательных движений и либраций молекул в узлах сетки должно влиять и на состояние молекул воды в соседнем междоузлии. Тогда "время жизни" τ_R молекулы R, которая находится в окружении m частиц фракции L, задается временем τ_L, в течение которого либрационные движения L-частиц остаются невозмущенными. Так как движение R-частицы будет меняться при изменении состояния любой из соседних L-молекул, то приближенное соотношение для времени жизни в стационарном R-состоянии может быть представлено в виде $\tau_R = \tau_L/m$, где m – число частиц в узлах, окружающих молекулу воды в междоузлиях на минимальных расстояниях от нее. Из данных о структурах из молекул воды [2] следует, что для льдоподобных конфигураций $m = 6$ (плюс еще 6 на более дальних расстояниях), для центро-симметричных конфигураций $m = 12$ и т.д. Рассматриваемую модель движений в единичной ячейке назовем моделью междоузлия-клетки. Она может использоваться для анализа молекулярных движений в воде и растворах. Оценки τ_L в табл. 1 даны на основе такого приближения при $m = 6$.

На рис. 4 дано сравнение значений параметров модели ОР/ОД для изученных растворов. Как видно из рис. 4 и табл. 1, вследствие различия экспериментальных величин ε_s и τ_D значения рассматриваемых параметров гидратной оболочки и их относительное расположение в рядах систем несколько изменяются. Однако, общий характер изменений по сравнению с водой сохраняется для ионов с отрицательной и положительной гидратацией. В целом, то, что параметры τ, β, r для воды и растворов оказываются одного порядка, показывает, что гидратные оболочки слабогидратирующихся ионов мало отличаются по своим молекулярно-кинетическим характеристикам от молекул воды в воде, т.е. при рассмотрении вращательных движений подтверждается идея Самойлова о близком характере динамики молекул воды в воде и в растворах слабогидратированных ионов, сформулированная для трансляционных движений молекул воды в первой гидратной сфере ионов [16]. Как видно из рис. 4, изменения рассматриваемых характеристик качественно соответствуют той последовательности, которая должна быть в ряду ионов с отрицательной и положительной гидратацией. При изменении радиуса и заряда

Таблица 1. Характеристики диэлектрической релаксации и параметры молекулярных движений в гидратных оболочках ионов

Вещество	c, М	ε_s	τ_D	Источник	ρ^*	β, град	r, %	τ_R, пс	τ_L, пс	k_μ^2
LiCl	10	22.6	6.8	опыт, [11, 13]	0.71	19.6	8.2	0.798	4.79	1.53
$MgCl_2$	4	42.0	8.95	[11]	0.89	17.5	8.1	0.617	3.7	1.44
Bu_4NBr	1	50.8	18.3	[9]	0.70	20.1	4.4	0.522	3.13	1.60
NaCl	5	33.7	5.2	опыт, [11, 14]	0.9	16.7	7.4	0.388	2.33	1.42
H_2O		78.4	8.25	[1]	1.0	19.9	7.4	0.299	1.79	1.44
KCl	4	43.7	5.35	расчет по [13]	0.87	18.6	7.2	0.307	1.79	1.44
		41.0	6.4	опыт		18.6	6.85	0.380	2.28	1.44
		48.1	7.5	опыт, [13]		18.6	6.85	0.380	2.28	1.44
		59.0	8.5	[11, 13]		18.6	6.65	0.348	2.1	1.44
KBr	4	39.6	6.1	опыт	0.86	19.9	6.05	0.323	1.98	1.44
KI	6	46.0	4.0	[8]	0.72	34.8	6.45	0.132	0.79	1.44
NaI	8	36.9	9.1	опыт, [11]	0.65	26.4	5.24	0.384	2.28	1.43
		37.5	7.5	опыт		26.4	6.5	0.385	2.3	1.43
		37.0	14.7	[11]		26.4	6.1	0.70	1.5	1.44

в рядах ионов наблюдаются эффекты разного знака по сравнению с водой для параметров r (уплотнение системы), β (амплитуда либраций или жесткость клеток сетки), времен τ_L и τ_R.

В рассматриваемых системах выделяются отличия изменений характеристик при гидрофобной и гидрофильной гидратации ионов. Увеличение ажурности системы при сохранении направленности тетраэдрических связей наблюдается в растворах Bu_4NBr, для которых характерна гидрофобная гидратация. В этом случае $\beta_{H_2O} \approx \beta_i$ и $r^i < r^{H_2O}$ (причем это изменение r больше, чем для других ионов). Существенно растут также величины τ_L и τ_R, что отвечает менее подвижным молекулам L и R и более прочным клеткам тетраэдрической сетки связей вблизи ионов с гидрофобной гидратацией.

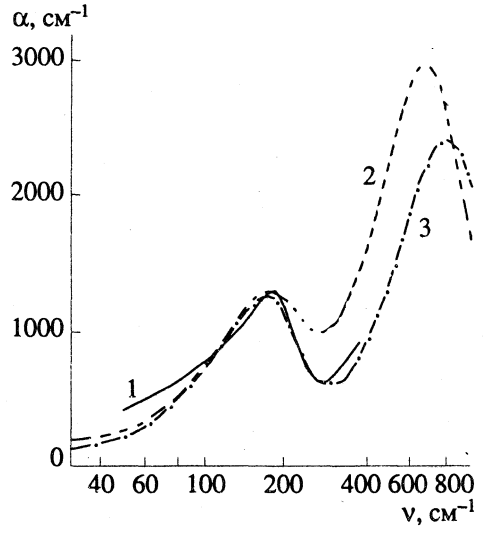


Рис. 2. *Частотные зависимости коэффициента поглощения α(ν) для раствора NaCl: 1 – экспериментальная зависимость [7], 2 – расчет для жидкой воды [6] при эффективной плотности $\rho = \rho^*$, 3 – расчет с помощью модели ОР/ОД.*

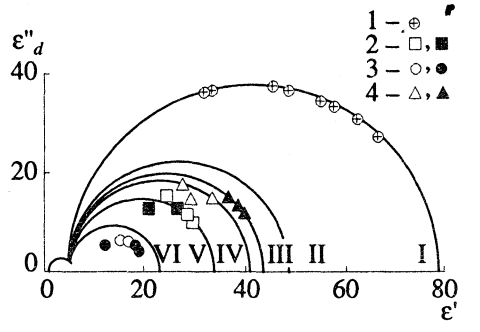


Рис. 3. *Теоретические зависимости $\varepsilon''_d = f(\varepsilon')$, рассчитанные из модели ОД/ОР для воды (I), KCl (II - IV – для разных вариантов расчета параметров диэлектрической релаксации, см. табл. 1, NaCl (V) и LiCl (VI). Точки – экспериментальные значения ε' и ε''_d, (светлые значки – собственные данные, темные значки – литературные [11 - 14]) в интервале частот 3 - 26 ГГц; 1– H_2O, 2 – NaCl, 3 – LiCl, 4 – KCl.*

При гидрофильной гидратации ионов растворы электролитов можно разделить на разные группы по характеру изменений параметров по сравнению с водой. В группе I (LiCl и $MgCl_2$) значение $r^i > r^{H_2O}$, а в группе II (KCl, NaI, KBr, KI), напротив, $r^i < r^{H_2O}$; NaCl занимает промежуточное положение: $r^i \simeq r^{H_2O}$. Увеличение доли подвижных молекул r в первой группе соответствует увеличению (а во второй группе – уменьшению) экранирования поля ионов молекулами воды первой сферы при переходе молекул воды в позиции междоузлий для ионов с высокой (низкой) поверхностной плотностью заряда. Следует отметить относительно небольшой рост r для растворов $MgCl_2$, для которых известно значительное уплотнение системы при образовании гидратных комплексов [29]. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в первой сфере ионов Mg^{2+} лишь часть добавочных молекул H_2O тождественна R-молекулам воды.

Для описания существенно деформированных спектров $\alpha(\nu)$ концентрированных растворов KI, в отличие от других систем, требуется допустить наличие значительной доли молекул воды, не участвующих в процессе релаксации ($Z = 0.72 - 0.74$). Для этих растворов не характерно образование долгоживущих гидратных комплексов [16], где ориентация молекул воды отвечает варианту, представленному на рис. 1в. Можно предположить, что вымораживание молекул воды в этом случае достигается при появлении разделенных ионных пар, перекрывании гидратных сфер катиона и аниона или образовании более сложных ионно-водных группировок (рис. 1г), которые могут появляться в столь концентрированных (8М) растворах соли.

Как уже отмечалось, изменения параметра β характеризуют отличие жесткости клеток водно-электролитной сетки по сравнению с водой. Для растворов $MgCl_2$ и NaCl амплитуды либраций β_i значительно меньше, чем в воде. Для растворов LiCl значение $\beta_i \leq \beta_{H_2O}$. Анализ показывает, что при подборе параметров модели угол либраций β_{KCl} может варьировать в интервале 18.6 - 20.2°, для KBr – в интервале 19.9 - 20.1°, т.е. для этих растворов $\beta_i \approx \beta_{H_2O}$ ($\beta_{H_2O} = 19.9°$).

Значительные отличия противоположного знака появляются в случае растворов KI и NaI. Для ионов этих солей суммарные изменения отвечают случаю, когда $\beta_i \gg \beta_{H_2O}$, т.е. вследствие большей амплитуды либраций молекул воды гид-

ратные оболочки ионов значительно более размыты по сравнению с тетраэдрическими фрагментами в воде. Таким образом, для ионов с положительной и отрицательной гидратацией видны отличия параметров β и r.

Сравнение величин τ_L и τ_R в воде и растворах также показывает характерные отличия действия разных ионов. На примере растворов NaCl, $MgCl_2$ и NaI было показано также, что экспериментальные зависимости можно описать при $\tau_R \neq \neq \tau_L$ и $\tau_L^i \approx \tau_L^{H_2O}$ (в рассматриваемой области частот спектр малочувствителен к изменениям τ_L). При $\tau_L = m\tau_R$, т.е. при скоррелированном изменении τ_L и τ_R (вариант при $m = 6$), имеем $\tau_R^i > \tau_R^{H_2O}$ и $\tau_L^i > \tau_L^{H_2O}$ для растворов $MgCl_2$, LiCl и NaCl (табл. 1, рис. 4). Такой характер зависимости наблюдается в случае определяющего влияния катионов с высокой поверхностной плотностью заряда, для которых характерно замедление трансляционных молекулярных перемещений молекул воды первой сферы ионов (положительная гидратация, где "трансляционное" время $\tau_T^i > \tau_{H_2O}$). Для растворов KI выполняются условия: $\tau_L^i < \tau_L^{H_2O}$ и $\tau_R^i < \tau_R^{H_2O}$ (соответствуют отрицательной гидратации обоих ионов при $\tau_T^i < \tau_{H_2O}$).

Для растворов KCl значение $\tau^i \approx \tau^{H_2O}$ (расчет по разным экспериментальным данным дает разнознаковые изменения небольшой величины). По-видимому, $\tau^i \geq \tau^{H_2O}$ для KBr, так как изменения в этом случае также малы. Для растворов NaI время τ_R несколько велико в некоторых из вариантов расчета в табл. 1. Соответственно при $\tau_L = m\tau_R$ время τ_L также велико. Однако спектральные данные для растворов NaI вполне можно описать и при $\tau_L \approx \tau_L^{H_2O}$ (т.е. велики лишь получаемые значения τ_R). С другой стороны, при иных экспериментальных значениях τ_D и ε_s, которые для концентрированных растворов NaI недостаточно точны, могут быть подобраны параметры, когда $\tau_R^i \approx \tau_R^{H_2O}$.

Таким образом, изменения параметров τ_L, τ_R, r, β_i показывают, что предлагаемая модель гидратных оболочек чувствительна к отличиям гидратации разных ионов и передает ее конкретную специфику. С другой стороны, ясно, что данная предельная схема описывает только общие качественные особенности процессов, поскольку отличия либраций и вращательной диффузии воды вблизи катионов и анионов учитываются неполностью, не рассматриваются образование ионных

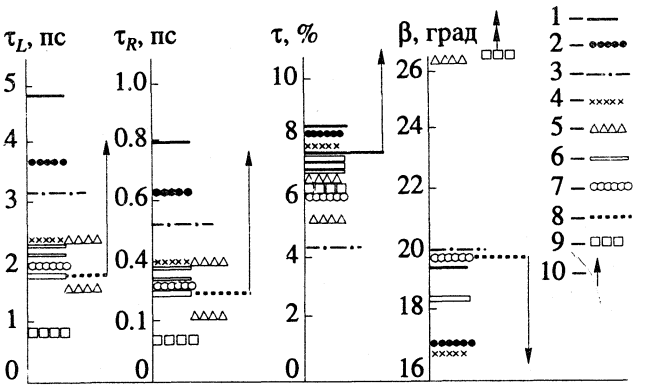


Рис. 4. *Сравнение характеристик, определяющих движения молекул H_2O в гидратных оболочках ионов в растворах и чистой воде; 1 – LiCl, 2 – $MgCl_2$, 3 – Bu_4NBr, 4 – NaCl, 5 – NaI, 6 – KCl, 7 – KBr, 8 – H_2O, 9 – KI, 10 – область положительной гидратации ионов в растворах солей. Для 5, 6 указан интервал возможных значений по различным экспериментальным данным τ_D и ε_s (табл. 1).*

группировок в концентрированных системах и другие конкретные химические особенности растворов. Существенно, однако, что отличия гидратных оболочек при гидрофильной и гидрофобной гидратации или положительной и отрицательной гидратации ионов, как оказывается, можно выделить. В результате структурные характеристики и особенности молекулярного движения молекул H_2O в гидратных оболочках ионов в достаточно общем виде могут быть проанализированы на основе диэлектрических спектральных характеристик в ДИК- и дебаевской областях спектра, что позволяет выявить новые конкретные особенности гидратации в рядах систем на уровне элементарных молекулярных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hasted J.B.* Aqueous dielectrics. L.: Charman & Hall, 1973. P. 49.
2. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 230 с.
3. *Downing H.D., Williams D.* // J. Geophys. Res. 1975. V. 80. N. 12. P. 1656.
4. *Gayduk V.I., Kalmykov Yu. P.* // J. Mol. Liquids. 1987. V. 34. N. 1 - 3. P. 1.
5. *Гайдук В.И., Гуськова В.Д., Новскова Т.А.* // Изв. вузов. Радиофизика. 1988. Т. 31. № 7. С. 799.
6. *Gayduk V.I., Novskova T.A., Brehovskih V.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 559.
7. *Bennouna M., Cachet H., Lestrade J.C., Birch J.R.* // Chem. Phys. 1981. V. 62. N. 3. P. 439.
8. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных жидкостей. М.: Наука, 1977. 399 с.
9. *Pottel A.* // Water. Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Publ. Co., 1974. V. 3. P. 17.

10. *Лилеев А.С., Лященко А.К., Ястремский П.С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1655.
11. *Harris F.E., O'Konski C.T.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 310.
12. *Yan-Zhen Wei. Gridher S.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 2.
13. *Bartel J., Schmithals F.G., Behret H.* // Z. Phys. Chem. 1970. B. 71. S. 115.
14. *Christensen J.M., Smith A.J., Reed R.B.* // Chem. Eng. Data. 1966. V. 11. P. 60.
15. *Лященко А.К.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 2. С. 69.
16. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 180 с.
17. *Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 167.
18. *Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2729.
19. *Гордон Д.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
20. *Лященко А.К.* // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 5. С. 781.
21. *Лященко А.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 12. С. 2631.
22. *McMillan R.K., Jeffrey G.A.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. N. 5. P. 1231.
23. *Лященко А.К., Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 4. С. 724.
24. *Yoon Y.K., Carpenter G.B.* // Acta Cryst. 1959. V. 12. N. 11. P. 17.
25. *Narten A.H., Vaslov F., Levy H.A.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 58. N. 11. P. 5017.
26. *Soper A.K., Neilson G.W., Enderby J.E.* // J. Phys. C; Solid State Phys. 1977. V. 10. N. 11. P. 1793.
27. *Samoilov O.Ya.* // Water and Aqueous Solutions. Ed. by R.A. Horn. N.Y.: Wiley, 1972. P. 597.
28. *Брандт А.А.* Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: ГИФМЛ, 1963. С. 227.
29. *Дорош А.К.* Структура конденсированных систем. Львов: Выща шк., 1981. 174 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ Н-СВЯЗЯМИ

© 1993 г. В. В. Александрийский, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 27.04.92 г.

Дилатометрическим методом исследованы объемные свойства некоторых нематических жидких кристаллов, характеризующихся наличием межмолекулярных водородных связей (*п-н*-алкилоксибензойные кислоты, формилоксимы алкилоксиазобензола и бензилиденанилина). Показано влияние прочности Н-связей на скачки мольных объемов при нематико-изотропном фазовом переходе. Для алкилоксибензойных кислот установлены некоторые закономерности влияния молекулярной структуры и ассоциативного состояния на молекулярную упаковку в смектической и нематической фазах.

Среди большого числа синтезированных и изученных жидкокристаллических соединений [1, 2] особое место занимают мезогены, склонные к специфическим взаимодействиям, в частности, к образованию водородных связей [3, 4]. К этому классу жидких кристаллов (ЖК) относятся в первую очередь производные бензойной и коричной кислот, гидроксилсодержащие соединения, NH-кислоты, а также оксимы [5]. Характер Н-связи (меж- или внутримолекулярная), ее структура (геометрия, направление) и энергия играют определяющую роль в мезоморфных свойствах таких ЖК как в индивидуальном состоянии, так и в многокомпонентных смесях [3]. В первую очередь это относится к таким свойствам как тип мезофазы (известна, например, склонность алкилоксибензойных кислот к образованию смектической фазы [1, 2]) и ее термостабильность [5]. Между тем, очевидно, что и физические характеристики в значительной степени зависят от наличия и прочности Н-связей [3, 6 - 10]. Однако механизм влияния специфических взаимодействий на свойства мезофазы до конца не выяснен.

Цель данной работы – исследование объемных свойств некоторых ЖК с межмолекулярными водородными связями.

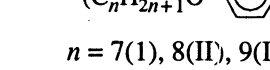
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкие кристаллы подвергали очистке многократной перекристаллизацией из этанола и последующим вакуумированием до постоянства температур фазовых переходов.

Плотность измеряли дилатометрическим методом [10] с погрешностью 5×10^{-4} г/см^3. Точность поддержания температуры 0.1 K. Результаты для *п*-гептилокси- и *п*-октилоксибензойных кислот хорошо согласуются с литературными данными [11], что подтверждает достоверность полученных результатов (см. рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов исследования были выбраны *п-н*-алкилоксибензойные кислоты (*н*-ОБК)



n = 7(I), 8(II), 9(III), и 10(IV),

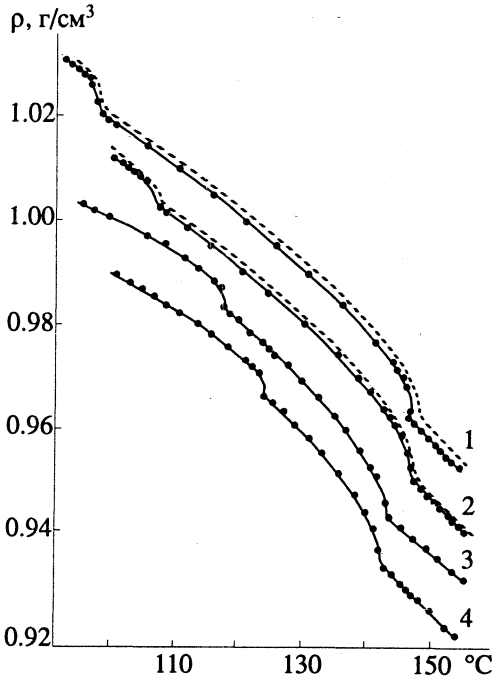


Рис. 1. *Температурные зависимости плотности п-н-алкилоксибензойных кислот (н-ОБК), пунктир – данные работы [11]; п: 1 – 7, 2 – 8, 3 – 9, 4 – 10.*

Таблица 1. Температуры нематико-изотропного перехода, скачки мольных объемов и геометрическая анизотропия жидких кристаллов (ЖК)

ЖК	T_{NI}	$\Delta V_{NI}/V_I$	l/d	ЖК	T_{NI}	$\Delta V_{NI}/V_N$	l/d
I	146.0	0.79	4.24	V	152.0	0.46	3.2
II	147.0	0.89	4.55	VI	147.0	0.48	3.2
III	142.0	0.75	4.86	VII	116.3	0.29	3.0
IV	141.0	0.77	5.17	VIII	97.0	0.13	3.1
				IX	100.9	0.39	3.0

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) для *n*-*н*-алкилоксибензойных кислот в смектической (*S*) нематической (*N*) и изотропно-жидкой (*I*) фазах

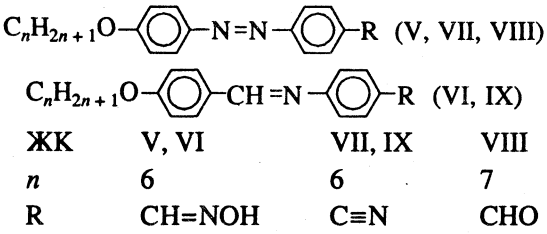
n	Фаза	ρ_0, г/см^3	$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	$\Delta V_{NI}/V_N$, %
7	*S*	1.1216	−0.989	0	
	N	1.1680	−2.841	2.065	0.79
	I	1.1260	−1.121	0	
8	*S*	0.8653	2.739	−0.407	
	N	1.0265	0.420	−0.601	0.89
	I	1.1027	−1.175	0	
9	*S*	0.8954	2.624	−1.569	
	N	0.9526	1.531	−1.084	0.75
	I	1.0841	−0.987	0	
10	*S*	1.0363	−0.171	−0.292	
	N	0.8304	3.294	−1.775	0.77
	I	1.0877	−1.087	0	

Примечание. Относительные погрешности определения: a – 1%; b – 1%; ρ_0 – 0.08%.

Таблица 3. Коэффициенты молекулярной упаковки ($P = V_B/V_m$) *н*-ОБК в различных фазах при температурах смектико-нематического перехода (T_{S-N}) и нематико-изотропного перехода (T_{N-I})

n	T_{S-N}		T_{N-I}	
	S	*N*	*N*	*I*
7	0.635	0.632	0.601	0.596
8	0.629	0.627	0.599	0.594
9	0.623	0.621	0.600	0.595
10	0.617	0.615	0.598	0.594

проявляющие мезоморфные свойства за счет линейных двухцентровых ВС с образованием циклических димеров, отличающихся большой геометрической анизотропией, а также формилоксимы азобензола (V) и бензилиденанилина (VI). Последние характеризуются более слабыми ВС по сравнению с ОБК [5]. Кроме того, для сравнения использованы соединения (4-гексилокси-4'-цианоазобензол (VII), 4-формил-4'-гептилоксиазобензол (VIII) и 4-гексилоксибензилиден-4'-цианоанилин (IX)), не образующие ВС:



ЖК	V, VI	VII, IX	VIII
n	6	6	7
R	CH=NOH	C≡N	CHO

Выбор данных ЖК, имеющих одинаковые отношения длины к толщине молекулы, продиктован стремлением исключить влияние геометрических размеров на объемные свойства мезоморфных веществ [10]. Кроме того, все эти соединения мало отличаются по полярности.

В табл. 1 представлены величины скачков мольных объемов при нематико-изотропном фазовом переходе $\Delta V_{NI}/V_N$, где $\Delta V_{NI} = V_I - V_N$, V_N и V_I – мольные объемы в нематической (*N*) и изотропной (*I*) фазах. Анализ приведенных данных показывает, что скачки мольных объемов формилоксимов V, VI (0.46, 0.48%) значительно выше, чем для соединений VII, VIII, IX (соответственно 0.29, 0.13 и 0.39%). Поскольку геометрическая анизотропия (l/d) указанных соединений близка, то единственная причина увеличения $\Delta V_{NI}/V_N$ – только отличия в характере межмолекулярных взаимодействий, а именно образование межмолекулярных Н-связей с участием альдоксимной группы [5]. Это подтверждается еще более высокими значениями скачков объемов для мезогенных кислот. Например, для 2,4-нонандиенкарбоновой кислоты – 0.47%, 4-метоксикоричной кислоты – 0.73% [10], а для *н*-ОБК 0.75 - 0.89% (табл. 1).

Наибольший интерес вызывают объемные свойства *n*-алкилоксибензойных кислот. На рисунке приведены температурные зависимости плотности *н*-ОБК, которые в пределах нематической и смектической фаз имеют нелинейный характер в отличие от большинства мезогенов [10]. В табл. 2 приведены коэффициенты аппроксимации зависимостей $\rho = f(t)$ уравнениями вида:

$$\rho = \rho_0 + at + bt^2, \qquad (1)$$

где t – температура, °C; ρ_0 – плотность при $t = 0$ °C). Такое поведение зависимостей $\rho = f(t)$, на наш взгляд, объясняется особенным характером молекулярной упаковки димерных ассоциатов ОБК, а именно присутствием так называемых сиботактических групп со смектическим упорядочением. Наличие таких структур было обнаружено для *н*-ОБК при рентгеноструктурном анализе [3, 12], а также в измерениях спин-решеточной релаксации 6-ОБК [9]. Известно, что склонностью к образованию сиботактических групп обладают также мезогены с диполь-дипольной ассоциацией (цианопроизводные ЖК) [13, 14], и именно для подобных соединений были получены нелинейные температурные зависимости плотности [13].

Сделанные предположения подтверждает анализ коэффициентов молекулярной упаковки [15] $P = V_B/V_m$ (где V_B – средний мольный объем рассчитанный по данным [16] для отдельных групп в кристаллическом состоянии, V_m – экспериментальный мольный объем), приведенных в табл. 3. Величины P вблизи фазового перехода смектик (S) → нематик (N) как в смектической, так и в нематической фазе с ростом длины алифатического заместителя падают, тогда как в окрестности нематико-изотропного перехода остаются постоянными. Это свидетельствует о том, что "сиботактическая" упаковка существует при достаточно низких температурах [14] вблизи перехода $S \rightarrow N$, и с ростом температуры происходит ее разрушение. По-видимому, указанные процессы и ответственны за нелинейный характер зависимости $\rho = f(t)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demus D., Zaschke H.* Flussige kristalle in tabellen. Leipzig: Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1974. 356 s.
2. *Demus D.* Flussige kristalle in tabellen. II. Leipzig: Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1984. 468 s.
3. *Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.* Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. 288 с.
4. *Kirov N., Simova P.* Vibrational spectroscopy of liquid crustals. Sofia, 1984. 329 p.
5. *Бурмистров В.А., Кареев В.Ю.* // Жидкие кристаллы. Межвуз. сб. Иваново, 1987. С. 25 - 30.
6. *Адоменас П.В., Гурявичене Ю.А., Ковшик А.П., Томилин М.Г.* // Матер. 3 отрасл. семинара "Оптические свойства жидких кристаллов и их применение". М., апрель 1983 г. Л., 1984. С. 87 - 93.
7. *Болотин Б.М., Студенов В.И.* // Там же. С. 39 - 49.
8. *Бабков Л.М., Головина Н.А., Привалко В.П. и др.* // Матер. VI Всесоюз. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование". Чернигов, 1988. Т. 3. С. 332.
9. *Байса Д.Ф., Овчаренко А.И., Чесноков Е.Д.* // Там же. С. 298.
10. *Bachadur B.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 73. N. 3. P. 255.
11. *Капустин А.П., Быкова Н.Т.* // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 2. С. 345.
12. *Blumstein A., Patel L.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. V. 48. P. 151.
13. *White A.E., Cladis P.E., Torza S.* // Ibid. 1977. V. 43. P. 13.
14. *Бурмистров В.А., Александрийский В.В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 52. № 7. С. 1884.
15. *Demus D.* // Z. Chem. 1986. B. 26. N. 1. S. 6.
16. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183:537.874.2

СТРУКТУРА МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ ГЛИЦЕРИН/НЕПОЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ: ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

© 1993 г. В. А. Зубков

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Поступила в редакцию 28.07.92 г.

Для межфазного слоя в системе глицерин/неполярная жидкость на основе анализа спектральных характеристик отраженного света получены параметры одночастичных функций распределения компонентов в слое. Исследован характер влияния экспериментальных условий и состава системы на определяемые величины. Сделан вывод, что наблюдаемые аномальные свойства слоя связаны со структурными особенностями глицерина.

Переход от простейших модельных систем в теории межфазного слоя жидкостей к более сложным, наметившийся в последнее время в физической химии поверхностных явлений, требует получения все большего количества экспериментальных данных о молекулярной структуре межфазных слоев реальных жидкостей. Существующие результаты свидетельствуют о том, что в некоторых случаях реальные слои обнаруживают свойства, не характерные для простых модельных систем [1]. В частности, на границе глицерин/раствор 9,10-дибромантрацена в гептане нами был обнаружен межфазный слой аномально большой толщины [2]. Некоторая информация о механизме формирования межфазного слоя в этой системе может быть получена при изучении зависимости параметров одночастичных функций распределения компонентов системы в слое от экспериментальных условий и состава граничащих фаз. Проведение этих исследований и составляет предмет настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовалась структура межфазного слоя жидкость/жидкость в исходной системе глицерин/раствор 9,10-дибромантрацена в гептане в интервале температур 250 - 330 K, а также в системах, получаемых из исходной при замене одного из компонентов на более или менее близкий структурный аналог: гептана на гексан, октан или изооктан, 9,10-дибромантрацена на антрацен и глицерина на триэтиленгликоль. Для всех перечисленных систем жидкости имеют малую взаимную растворимость, а 9,10-дибромантрацен (антрацен) растворяется практически только в неполярной фазе.

В дальнейшем будут использованы следующие обозначения: компонент 1 – растворитель, 2 – растворенное вещество, 3 – полярная жидкость; фаза α состоит в основном из компонента 1, фаза β – из компонента 3; нижний скользящий индекс j относится к компоненту системы, а верхний – к соответствующей фазе.

Параметры молекулярных функций распределения компонентов определялись на основе анализа несмещенного когерентного рассеяния (отражения) слоем электромагнитного излучения оптического диапазона. Были измерены частотные зависимости энергетических и поляризационных характеристик световой волны, отраженной исследуемой межфазной границей при падении света со стороны фазы β. Получены данные для ряда углов падения света на слой – 1.241 ± 0.006, 1.283 ± 0.006, 1.317 ± 0.005, 1.352 ± 0.004, $1.387 \pm \pm 0.004$ радиан (критический угол полного внутреннего отражения 1.226 ± 0.001 радиан) и двух состояний поляризации падающей волны – s и p. Регистрация проводилась в спектральной области первой электронной полосы поглощения компонента 2 (22000 - 34000 $см^{-1}$ для 9,10-дибромантрацена и 24000 - 36000 $см^{-1}$ для антрацена).

Глицерин марки "для UV-спектроскопии" (Sigma) подвергали дополнительной очистке и осушке путем перегонки в вакууме (10^{-2} Торр) на колонке с эффективностью 30 теоретических тарелок (т. т.). Остальные жидкости (марки "ч. д. а.") предварительно очищали разгонкой при атмосферном давлении (12 т. т.) с последующей очисткой и осушкой адсорбционным методом на колонке с окисью алюминия, модифицированной ионами серебра [3]. Пáры жидкостей, составляющие исследуемые системы, немедленно отпаивались в ампулах из химически стойкого стекла объемом 70 $см^3$ и выдерживались при заданной температуре до достижения равновесия. Все операции проводили в атмосфере сухого азота (парциальное давление паров воды составляло $\sim 2 \times 10^{-5}$ Торр); конечное содержание воды в образцах составляло менее 10^{-3} мол. %.

Для проведения измерений образец системы с приблизительно равными объемами фаз заключали в герметичную кювету (20 $см^3$) из нержавеющего инвара с кварцевыми окнами; при этом площадь межфазной границы составляла 12 $см^2$. Требуемую температуру устанавливали с точностью ±100 мК, временная нестабильность составляла менее 80 мкК/с, градиенты в пределах образца – менее 10 мкК/см. Фотометрирование осуществляли с погрешностью 0.1% при спектральном разрешении 40 $см^{-1}$, погрешность определения поляризационных характеристик составляла 0.8%. Некоторые подробности применяемой методики изложены в работе [4]. Поскольку данные по влиянию концентрации растворов 9,10-дибромантрацена на структурные параметры слоя были получены нами ранее [2], настоящие исследования велись при постоянной концентрации, обеспечивающей наибольшую точность измерений (около 3.9×10^{-3} М).

В качестве примера на рис. 1 приведена одна из измеренных характеристик – энергетический коэффициент отражения от границы глицерин/раствор 9,10-дибромантрацена в гептане при 290 и 310 К. Хорошо заметно перераспределение интенсивности отраженного излучения между *s*- и *p*-поляризациями при изменении температуры, свидетельствующее о существенных структурных изменениях в слое.

На основе полученных оптических данных была решена обратная задача отражения по методу, предложенному нами ранее [5]. Были рассчитаны профили радиальной части одночастичных функций распределения (профили локальной частичной плотности) $\rho_i(z)$ компонентов системы (ось z совпадает с нормалью к плоскости слоя и имеет положительное направление в сторону фазы α), а также профили нормированных коэффициентов квадрупольного разложения одночастичных функций распределения $S_{ii}(z)$ (i = **a**, **b**, **c** – орты молекулярной системы координат, **a** совпадает с наиболее короткой осью молекулы, **c** – с наиболее длинной, см. [2]).

Анализ результатов решения обратной задачи показывает, что наибольшее влияние на параметры слоя оказывает температура системы. Если для определенности принять за плоскость $z = 0$ положение гиббсовской эквимолярной разделяющей поверхности по компоненту 1, то представление о типичных изменениях профилей локальной частичной плотности компонента 2 с температурой дает рис. 2. Видно, что нагревание системы от 290 К вызывает изменение положения $z_2^м$ максимума локальной плотности в сторону фазы β, увеличение высоты максимума $\rho_2^м$ и рост толщины слоя t_2 (см. также табл. 1). При охлаждении системы наблюдается рост $\rho_2^м$, уменьшается плотность со стороны отрицательных z и, следовательно, толщина слоя. Особенно показательным является температурное поведение характеристической толщины слоя, определяемой по положению точек 10% изменения локальной частичной плотности компонента 2. Суммарная толщина t_2 в целом растет с температурой,

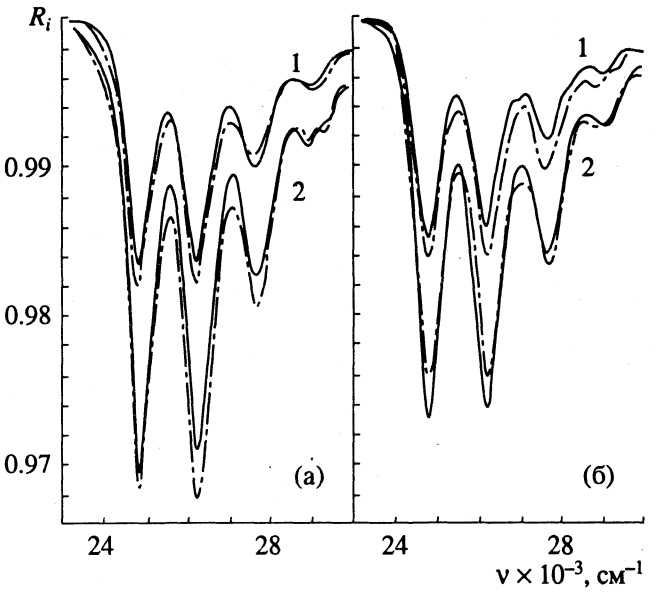


Рис. 1. *Спектры энергетических коэффициентов отражения от границы глицерин/раствор 9,10-дибромантрацена в гептане при 290 (а) и 310 К (б). Углы падения: 1 – 1.283; 2 – 1.241 радиан; поляризация: сплошная линия – s, пунктир – p.*

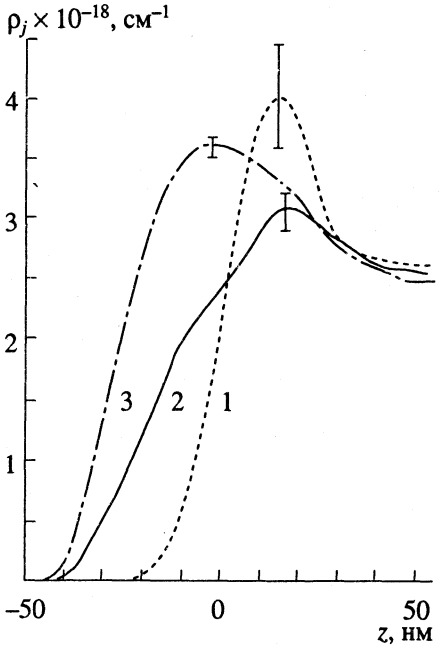


Рис. 2. *Влияние температуры на форму профиля локальной частичной плотности компонента 2 в слое (система глицерин/раствор 9,10-дибромантрацена в гептане): 1 – 270, 2 – 290, 3 – 310 К.*

однако изменения затрагивают лишь толщину t_2^{β} крыла со стороны фазы β, а толщина t_2^{α} остается приблизительно постоянной (табл. 1).

Профили плотности компонентов 1 и 3 при изменении температуры сохраняют сигмоидный вид, типичный для 290 K [2]. Однако характеристические толщины слоя, определяемые по локальной плотности компонентов 1 и 3, оставаясь практически равными друг другу, меняются с температурой достаточно заметно (в табл. 1 приведены величины для профиля компонента 3). Существенно то, что направление изменений противоположно случаю с температурными зависимостями толщин, определяемых по плотности компонента 2. Кроме того, монотонность изменений нарушается вблизи 290 K и данные разбиваются на две группы как по величине t_1, t_3, так и по соотношению толщин t_1, t_3 и t_2 (табл. 1).

Интересно проследить изменения несферической составляющей одночастичной функции распределения. Нарушение трансляционной инвариантности приводит к тому, что коэффициенты квадрупольного разложения одночастичных функций распределения в пределах слоя отличны от нуля (подробнее – см. [2]). К сожалению, величины экспериментальных погрешностей позволяют

Таблица 1. Параметры профилей локальной частичной плотности компонентов системы

Компоненты системы			T, K	$\rho_2^{\alpha} \times 10^{-18}$, см$^{-1}$	$\rho_2^{м} \times 10^{-18}$, см$^{-1}$	$z_2^{м}$, нм	t_2^{α}, нм	t_2^{β}, нм	t_2, нм	t_3^{α}, нм	t_3^{β}, нм	t_3, нм
1	2	3										
Гептан	9,10-дибромантрацен	глицерин	250	2.66	4.18 ± 0.73	16 ± 2	30 ± 2	14 ± 1	44 ± 3	19 ± 2	23 ± 2	42 ± 4
			270	2.60	3.95 ± 0.42	15 ± 3	29 ± 3	15 ± 1	44 ± 4	23 ± 4	20 ± 4	43 ± 8
			290	2.54	3.03 ± 0.17	17 ± 2	31 ± 2	35 ± 2	66 ± 4	24 ± 3	21 ± 3	45 ± 6
			310	2.47	3.59 ± 0.09	−2 ± 1	33 ± 1	40 ± 1	73 ± 2	12 ± 1	14 ± 1	26 ± 2
			330	2.41	4.05 ± 0.05	−6 ± 1	28 ± 1	42 ± 1	70 ± 2	13 ± 1	14 ± 1	27 ± 2
Гексан	9,10-дибромантрацен	глицерин	290	2.33	5.14 ± 0.18	10 ± 2	29 ± 1	33 ± 1	62 ± 2	22 ± 2	18 ± 2	40 ± 4
Гептан			290	2.35	3.12 ± 0.17	16 ± 2	30 ± 2	34 ± 2	64 ± 2	22 ± 3	19 ± 3	41 ± 6
Изооктан			290	2.37	3.90 ± 0.35	15 ± 4	28 ± 3	33 ± 3	61 ± 3	20 ± 4	18 ± 5	38 ± 9
Октан			290	2.32	3.82 ± 0.14	20 ± 2	34 ± 1	40 ± 1	74 ± 1	23 ± 2	21 ± 2	44 ± 4
Гептан	антрацен	глицерин	290	2.35	5.2 ± 1.5	13 ± 5	33 ± 5	42 ± 6	76 ± 11	24 ± 7	21 ± 7	45 ± 14
Гептан	9,10-дибромантрацен	триэтиленгликоль	270	2.36	–	–	2 ± 1	2 ± 1	4 ± 2	2 ± 1	2 ± 1	4 ± 2

Таблица 2. Параметры квадрупольного разложения одночастичной функции распределения компонента 2

Компоненты системы			T, K	$\rho_2^{\alpha} \times 10^{-18}$, см$^{-1}$	S_{aa}^{e}	S_{cc}^{e}	z_{aa}^{e}	z_{cc}^{e}
1	2	3						
Гептан	9,10-дибромантрацен	глицерин	250	2.66	0.050 ± 0.032	0.058 ± 0.038	8 ± 4	8 ± 2
			270	2.60	0.042 ± 0.045	0.043 ± 0.052	9 ± 5	8 ± 4
			290	2.54	0.035 ± 0.025	0.046 ± 0.030	12 ± 5	9 ± 5
			310	2.47	−0.030 ± 0.016	−0.018 ± 0.019	0 ± 2	−1 ± 3
			330	2.41	−0.031 ± 0.010	−0.036 ± 0.012	−6 ± 1	−4 ± 2
Гексан	9,10-дибромантрацен	глицерин	290	2.33	−0.012 ± 0.017	−0.022 ± 0.020	4 ± 3	4 ± 3
Гептан			290	2.35	0.039 ± 0.026	0.028 ± 0.032	10 ± 5	12 ± 6
Изооктан			290	2.37	−0.015 ± 0.043	0.000 ± 0.052	12 ± 7	7 ± 9
Октан			290	2.32	0.050 ± 0.018	0.043 ± 0.022	14 ± 4	12 ± 3

обсуждать только результаты для компонента 2 и то на качественном уровне. Тем не менее, можно утверждать, что профили $S_{ii}(z)$ компонента 2 с температурой меняются очень резко (рис. 3) и вблизи точки 290 K экстремум этой функции, по-видимому, обращает свой знак (табл. 2). С точки зрения самосогласованности данных важно, что там, где позволяет уровень погрешности, отслеживается взаимная связь в изменениях профилей плотности и профилей квадрупольной плотности, например, в положениях экстремумов этих функций, z_2^{ρ} и z_{ii}^{e} (табл. 1, 2).

Обратимся к другой группе экспериментальных результатов, относящейся к замене компонентов исходной системы. Полученные данные свидетельствуют о том, что замена растворителя (компонента 1) на близкий аналог не оказывает принципиального влияния на определяемые молекулярные свойства слоев (табл. 1, 2). Вид функции $\rho_2(z)$ сохраняется, толщины t_2 в ряду систем меняются слабо. Ситуация с профилями ρ_1, ρ_3 полностью аналогична случаю исходной системы; то же, по-видимому, относится и к функциям $S_{ii}(z)$. Сохраняется и характер температурных изменений этих профилей.

В табл. 1 представлены также результаты для системы, в которой в качестве компонента 2 использован антрацен. Приведенные величины имеют меньшую точность, чем данные для исходной системы, так как антрацен в незначительной степени растворим в глицерине и на результатах сказываются большие погрешности определения малой величины ρ_2^{β}. Поэтому, в частности, данные по функции $S_{ii}(z)$ полностью утратили свою информативность и здесь не приводятся. Тем не менее, можно утверждать, что структура слоя в измененной системе мало отличается от исходной и изучаемые молекулярные функции сохраняют свои характерные особенности.

Результаты для системы, образующейся при замене компонента 3 на триэтиленгликоль, также оказались существенно более подвержены экспериментальным погрешностям из-за некоторой растворимости 9,10-дибромантрацена в триэтиленгликоле, приводящей к маскировке отражения света поверхностным слоем поглощением его в фазе β. Тем не менее, оценка характеристических толщин, относящихся к профилям локальной частичной плотности, может быть произведена. В табл. 1 представлены результаты для этой системы, находящейся при температуре 270 K, т.е. в той же окрестности температуры плавления фазы β, что и исходная система при 290 K. Можно с уверенностью утверждать, что столь протяженные межфазные слои, как в системе с глицерином, здесь не образуются. Изменение температуры, как и других параметров системы, не влияет на этот вывод.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Профили плотности компонентов в исследованных системах согласуются с полученными ранее для поверхности глицерин/раствор 9,10-дибромантрацена в гептане [2] и подтверждают сделанный вывод о присутствии на границе глицерина с раствором межфазного слоя аномально большой толщины. Полученные зависимости молекулярных характеристик – профилей локальной частичной плотности и профилей локальной квадрупольной плотности – от параметров изучаемой системы позволяет обсудить возможные причины наблюдаемых структурных особенностей этих слоев.

С этой точки зрения наиболее важным результатом является то, что замена компонентов 1 и 2 системы и изменение концентрации компонента 2 оказывает очень незначительное влияние на структуру слоя; напротив, при замене компонента 3 образуется слой с существенно иными параметрами. Тем самым однозначно подтверждается предположение [2] о том, что образование аномального по характеристической толщине слоя следует связывать со структурными особенностями глицерина.

Вообще говоря, неоднократно указывалось, что глицерин обладает своеобразной структурой на надмолекулярном уровне и в жидком состоянии характеризуется неупорядоченной сеткой водородных связей, приводящей, в частности, к затруднению его кристаллизации [6]. При

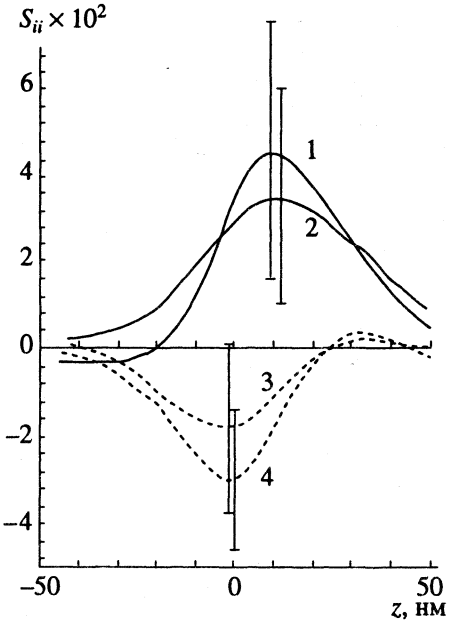


Рис. 3. *Влияние температуры на нормированный коэффициент квадрупольного разложения функции распределения компонента 2 в слое (система глицерин/раствор 9,10-дибромантрацена в гептане): 1, 2 – 290; 3, 4 – 310 K; кривые 1, 3 относятся к оси c молекулы, 2, 4 – к оси a.*

определенных условиях (сопутствующим обстоятельством которых обычно является снижение вязкости системы) в глицерине возможен локальный переход к энергетически более выгодной структуре, задаваемой упорядоченной сеткой водородных связей [6, 7]. Фактически в объеме жидкости образуются квазикристаллические кластеры, количество которых существенно зависит от температуры. Аналогичные процессы могут инициироваться поверхностью [8], поскольку ее наличие изменяет характер и масштабы молекулярных флуктуаций [9] и вызывает локальное уменьшение вязкости [10]. Подобная ситуация могла бы приводить к образованию протяженного структурированного межфазного слоя, тем более что указания на существование аналогичных слоев на поверхности чистой жидкости уже имеются [8, 10].

В такой схеме образования слоя ожидается сильная температурная зависимость его структурных параметров, особенно вблизи температуры плавления глицерина (291.1 K), и эта зависимость действительно проявилась в эксперименте. Профили плотности глицерина при низких температурах являются более протяженными, что можно связать с более развитым процессом структурирования при этих температурах; изменения толщины особенно заметны вблизи 290 K. Рост плотности при структурировании, по-видимому, проявляется в асимметрии профиля $\rho_3(z)$ [2]. С другой стороны, локальное образование упорядоченной сетки водородных связей может препятствовать проникновению 9,10-дибромантрацена (антрацена) в слой, вследствие чего крыло профиля $\rho_2(z)$ со стороны фазы β обрывается более быстро при низких температурах. При этом изменение несферической составляющей функции распределения компонента 2 соответствует распределениям компонентов системы и качественно согласуется с простейшими представлениями теории среднего поля для анизотропных молекул [11]. Далее, становится ясно, что для рассматриваемого механизма замена компонентов 1 и 2 и изменение концентрации растворов принципиальным образом структуру слоя изменить не могут. Напротив, триэтиленгликоль не образует столь прочных сеток водородных связей и самопроизвольно не структурируется. В соответствии с этим в системе с триэтиленгликолем обнаружены межфазные слои с принципиально иными характеристиками: толщина их хоть и достаточно велика по сравнению с поверхностями аргоноподобных жидкостей [1, 9], но аномальной ее назвать нельзя.

Таким образом, проведенные эксперименты в значительной мере указывают на то, что обнаруженные аномальные свойства межфазных слоев в исследованных системах определяются структурными особенностями глицерина.

Автор благодарен А.В. Михайлову за ценное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beaglehole D.* // Fluid Interfacial Phenomena. Chichester: Wiley, 1986. P. 523.
2. *Зубков В.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2088.
3. *Murray E.C., Keller R.N.* // J. Org. Chem. 1969. V. 34. N. 7. P. 2234.
4. *Зубков В.А., Юдович М.Е., Сайдов Г.В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 155.
5. *Зубков В.А.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 3. С. 666.
6. *Root L.J., Stillinger F.H.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N. 2. P. 1200.
7. *Маломуж Н.П., Пелишенко С.Б.* // Укр. физ. журн. 1990. Т. 35. № 3. С. 388.
8. *Кизель В.А.* Отражение света. М.: Наука, 1973. С. 208.
9. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
10. *Byrne D., Earnshaw J.C.* // J. Phys. D. 1979. V. 12. N. 7. P. 1133.
11. *Sluckin T.J.* // Mol. Phys. 1982. V. 47. N. 2. P. 267.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.117+541.15

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА АТОМОВ ВОДОРОДА ОТ ФЛУОРЕНА К АКРИДИНУ

© 1993 г. Л. И. Трахтенберг, В. Ш. Фломенблит

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 19.11.92 г.

Проведено изучение роли ориентационных межмолекулярных колебаний в процессе переноса атома водорода в системе флуорен–акридин. Сопоставление теории с экспериментом показало, что хорошее согласие достигается при реальных значениях параметров системы. Получено выражение с учетом трансляционных и ориентационных колебаний для граничной температуры, ниже которой туннельный механизм превалирует над активационным. Показано, что учет межмолекулярных колебаний приводит к поправке 15 - 20 K.

В последнее время появилось несколько работ, посвященных теоретическому изучению туннельного переноса атома водорода в системе флуорен–акридин [1 - 4], ранее исследованному экспериментально [5, 6]. Внимание, проявляемое к этой системе, связано, по-видимому, с тем, что в отличие от других работ (см., например, [7, 8]), где изучался туннельный переход Н-атомов от молекул матрицы к метильному радикалу, который является дефектом, в данном случае реакция происходит в идеальном кристалле. Именно это было учтено в работах [3, 4], где при вычислении константы скорости принималась во внимание кристаллическая структура и фононный спектр твердого тела. Кроме того, в работах [5, 6] весьма тщательно исследована температурная зависимость константы скорости туннелирования в весьма широком интервале – 33 - 300 K, что потребовало описания не только низкотемпературной, но и активационной части константы скорости перехода [4]. При этом возникает необходимость определить область температур, где происходит смена механизма реакции – туннельного на классический надбарьерный. Вместе с тем представляет интерес выяснение роли ориентационных межмолекулярных колебаний в формировании температурной зависимости константы скорости переноса в системе флуорен–акридин [5, 6], которые наряду с трансляционными оказывают влияние на параметры потенциального барьера, преодолеваемого частицей [9].

Прежде всего оценим граничную температуру T_t, ниже которой превалирует туннельный механизм перехода. Такой критерий был впервые получен в работе [10], однако современные представления о туннелировании атомных частиц [11] приводят к необходимости учитывать, во-первых, что в процессе реакции при низких температурах, атом проходит не через точку перевала, а движется существенно более коротким путем, туннелируя, при фиксированном расстоянии между реагентами, через потенциальный барьер, который оказывается выше, чем значение энергии активации.

Во-вторых, траектория туннелирования будет во многом определяться межмолекулярными движениями, влияющими на величину потенциального барьера, причем степень влияния зависит от температуры. Действительно, чем выше температура, тем больше амплитуда межмолекулярных колебаний, реагенты сблизятся, что как раз и приведет к смещению траектории туннелирования, которая, в свою очередь, сказывается на параметрах барьера.

Граничную температуру можно получить, если приравнять показатели экспонент, описывающих надбарьерный переход и туннелирование с учетом межмолекулярных колебаний. Для параболического потенциального барьера, который достаточно хорошо передает закономерности туннельного переноса в химических реакциях, нетрудно найти выражение для граничной температуры:

$$T_t = \frac{\hbar E_a}{\pi d k_Б}\left(\frac{2}{mU}\right)^{1/2}\left\{1 + E_a \Big/ \left(\frac{\gamma d^2}{2}\right)\right\}. \qquad (1)$$

Здесь E_a – энергия активации, $\hbar$ и $k_Б$ – постоянные Планка и Больцмана, d и U – ширина и высота потенциального барьера, m – масса частицы, совершающей переход, γ – силовая постоянная межмолекулярных колебаний.

Второе слагаемое в фигурных скобках отвечает поправке, связанной с межмолекулярными колебаниями. Поправка равна отношению истинной энергии активации к работе против сил упругости, необходимой на совмещение потенциаль-

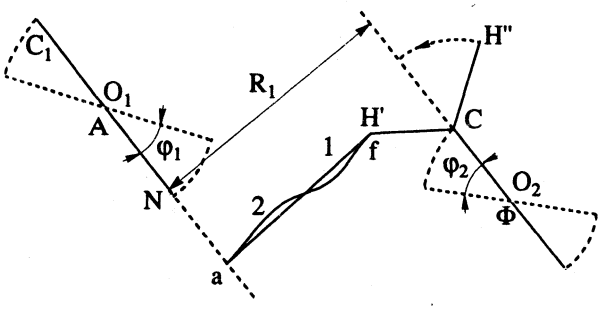


Рис. 1. *Схема реакции флуорена (Ф) с акридином (А); атом водорода перемещается из точки f в точку a: 1 – прямой путь реакции; 2 – путь минимальной энергии; углы φ_1, φ_2 – соответствуют ориентационным колебаниям относительно оси (x), проходящей через точки O_1 и O_2 перпендикулярно плоскости рисунка.*

ных ям, между которыми происходит переход. Нетрудно видеть, что если силовая постоянная γ велика, то межмолекулярные движения не оказывают влияния на процесс переноса и мы возвращаемся к статическому случаю.

Оценка температуры T_t для изучаемой реакции переноса атома водорода от флуорена к акридину может быть получена, если подставить в формулу (1) значения параметров, найденные в работе [4]: E_a = 0.43 эВ, U = 1.8 эВ, d = 1 Å, γ = $=1.26\times10^5$ дин/см. В результате получаем $T_t \cong 145$ K, причем без учета межмолекулярных колебаний граничная температура составила бы лишь 130 K, что на 15 K меньше истинной. Таким образом, согласно нашей оценке, выше 145 K зависимость константы скорости от температуры должна переходить в активационную.

Вместе с тем, для молекул флуорена и акридина, учитывая их геометрические параметры и строение кристаллической решетки, не меньшую роль, наряду с трансляционными, должны играть и ориентационные колебания. Проведем сопоставление экспериментальных и теоретических результатов, полагая ответственными за "приготовление барьера" лишь ориентационные колебания молекул.

Как и в работе [3], для сопоставления теории с экспериментальными данными, с использованием полуэмпирического метода AM1 [12], была построена потенциальная поверхность, на которой происходит перенос атома водорода. Взаимное расположение атомов акридина (А) и флуорена (Ф) в кристаллической решетке флуорена представлено на рис. 1, расстояния имеют следующие значения: R_1 = 3.22 Å, R_{NC} = 3.583 Å.

Для экономии машинного времени флуорен моделируется циклопентадиеном, причем правомерность этого обсуждалась в работе [3]. Перенос атома водорода H' осуществляется по прямой (рис. 1, прямая 1) с одновременным перемещением атома H" в плоскость молекулы Ф. Здесь следует отметить, что мы упрощаем задачу, рассматривая прямой путь реакции. Это оправдано, так как отклонения пути минимальной энергии (рис. 1, кривая 2) от прямой невелики.

Результаты расчета потенциальных кривых для переноса атома водорода в основном (синглетном) и триплетном состояниях квазимолекулы акридин–циклопентадиен даны на рис. 2 (кривые 1, 2). Здесь также представлены потенциальные кривые для переноса атома водорода в триплетном состоянии квазимолекулы при повороте плоскости молекул на различные углы (рис. 2, кривые 3, 4). Величина потенциального барьера для триплетного пути реакции при кристаллографическом расположении молекул равна 2.6 эВ, однако эта величина понижается при повороте плоскостей молекул и составляет только 1.83 эВ уже при повороте плоскостей молекул на 10° (рис. 2, кривая 3) и 1.65 эВ при повороте на 20° (рис. 2, кривая 4).

Для подгонки теоретических результатов к экспериментальным данным воспользуемся зависимостью константы скорости туннелирования от температуры, учитывающей влияние ориентационных межмолекулярных колебаний на параметры барьера, полагая кристалл эйнштейновским [11]

$$K = \frac{2\pi}{\hbar}|V(R_0)|^2\varphi^{-1/2}\exp\left[\sum_{i=1,2}\Phi_i(1-\Phi_i')\right]\times$$
$$\times I_0\left(\sum_{i=1,2}\Phi_i\Phi_i'\right)\rho_f,$$
$$\varphi = \left(1+\frac{\hbar(J_{11}+J_{22})}{4I\Omega}\operatorname{cth}\frac{\hbar\Omega}{4k_БT}\right)\left(1+\right.$$
$$\left.+\frac{\hbar(J_{11}+J_{22})}{4I\Omega}\operatorname{th}\frac{\hbar\Omega}{4k_БT}\right),$$
$$\Phi_i = \frac{\hbar(J_i')^2}{8I\Omega}\left[\operatorname{th}\frac{\hbar\Omega}{4k_БT}+\frac{\hbar J_{ii}}{4I\Omega}\right]^{-1}, \qquad (2)$$
$$\Phi_i' = \frac{\operatorname{sh}(\hbar\Omega/4k_БT)/\operatorname{ch}^3(\hbar\Omega/4k_БT)}{2[\operatorname{th}(\hbar\Omega/4k_БT)+\hbar J_{ii}/4I\Omega]},$$
$$J(R) = \frac{2}{\hbar}\int_{b_1}^{b_2}\{2m[U(R,r)-E(R)]\}^{1/2}dr,$$

$$J_i = J'\frac{\partial R}{\partial\varphi_i}, \quad J_{ii'} = J''\frac{\partial R}{\partial\varphi_i}\frac{\partial R}{\partial\varphi_{i'}}+J'\frac{\partial^2 R}{\partial\varphi_i\partial\varphi_{i'}^2},$$

$$i,i' = 1,2, \quad J' = \frac{\partial J}{\partial R}, \quad J'' = \frac{\partial^2 J}{\partial R^2}, \quad \rho_f = \frac{1}{\hbar\Omega}.$$

Здесь $V(R_0)$ – матричный элемент перехода по электронной и внутримолекулярной подсистемам, Ω – частота ориентационных межмолекулярных колебаний, I – момент инерции молекул относи-

тельно оси x, ρ_f – плотность конечных состояний межмолекулярной подсистемы, $E(r)$ – полная энергия туннелирующей частицы, r и R – внутримолекулярная и межмолекулярная координаты, R_0 – равновесное значение межмолекулярной координаты, φ_i – углы, характеризующие положения молекул. В выражении (2) пренебрегается величиной дефекта энергии внутримолекулярной подсистемы по сравнению с частотой межмолекулярных колебаний.

Взаимное расположение молекул в кристалле отвечает равновесным значениям углов $\varphi_1^0 = 0$ и $\varphi_2^0 = \pi$. Учитывая, что вследствие неравенства $R_0 \gg r_{1,2}$ (см. рис. 1) выполняется условие $J_{i,i'} = 0$ при $i \neq i'$, получаем:

$$(J_i)_{\varphi^\circ_{1,2}} = J' \frac{R_0 r_i}{R_{\varphi^\circ_{1,2}}}, \quad R_{\varphi^\circ_{1,2}} = (R_0^2 + r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2)^{1/2},$$

$$(J_{ii})_{\varphi^\circ_{1,2}} = J'' \left(\frac{R_0 r_i}{R_{\varphi^\circ_{1,2}}}\right)^2 - J' \frac{R^2_{\varphi^\circ_{1,2}} r_1 r_2 + R_0^2 r_i^2}{R^3_{\varphi^\circ_{1,2}}}. \quad (3)$$

Используя построенные потенциальные поверхности, методику, изложенную в работе [13], и подставляя соотношения (3) в формулу (2) проведем сопоставление теории с экспериментальными данными [5, 6]. Аналогично статье [3] введем константу K_0, определяемую экспериментально [5, 6], которая равна сумме величины низкотемпературного предела константы скорости туннелирования (k_0) и константы скорости распада триплетного состояния молекулы акридина ($k_{TG,0}$). Величина $K_0 = 13.88(3)$ с$^{-1}$, а относительно k_0 известно, что она много меньше 1 с$^{-1}$, причем следует иметь в виду, что скорость распада триплетного состояния внутримолекулярного процесса слабо зависит от температуры по сравнению с межмолекулярным переносом атома водорода.

Независимые параметры системы: равновесная координата (R_0'), частота ориентационных межмолекулярных колебаний (Ω) подбираются так, чтобы теоретическое и экспериментальное значения константы скорости переноса совпадали наилучшим образом, а скорость низкотемпературного предела (разность $K_0 - k_{TG,0}$) была существенно меньше 1 с$^{-1}$. Результаты процедуры подгонки представлены на рис. 3, который показывает весьма неплохое согласие теории с экспериментом при следующих значениях параметров:

$$R_0' = 2.07 \pm 0.01 \text{ Å}, \ \Omega = (1.17 \pm 0.15) \times 10^{13} \text{ с}^{-1},$$
$$K_0 - k_0 = 13.65 \text{ с}^{-1}.$$

Указанный интервал изменения подгоночных параметров позволяет получить значение константы скорости туннелирования с точностью до второго знака после запятой.

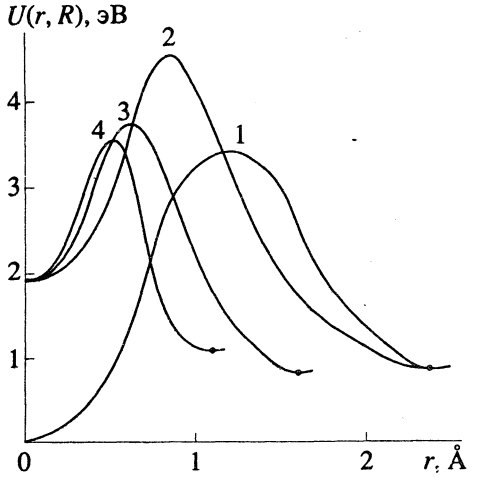


Рис. 2. *Кривые потенциальной энергии для переноса атома водорода в синглетном и триплетном состояниях квазимолекулы при различных углах поворота плоскостей молекул: 1, 2 – синглетный и триплетный перенос при кристаллографическом положении, 3, 4 – триплетный перенос при повороте плоскостей молекул на 10° и 20° соответственно.*

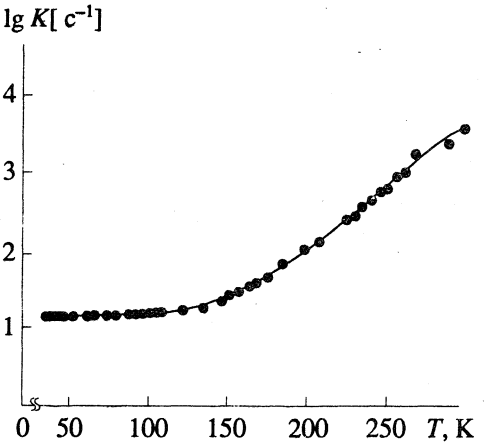


Рис. 3. *Теоретическая и экспериментальная зависимости константы скорости от температуры в интервале 33 - 300 K. Теоретическая кривая построена с учетом ориентационных межмолекулярных колебаний. Эксперимент [5] – точки.*

Подгоночные параметры имеют вполне разумные значения, а согласие теоретических и экспериментальных данных имеет место во всем исследованном интервале температур.

Анализ найденных величин, характеризующих исследуемую систему, по сути совпадает с проведенным в работе [4]. Кроме того значения независимых параметров оказались близкими к полученным при учете трансляционных межмолекулярных колебаний. Следует отметить, что частота ориентационных межмолекулярных колеба-

ний, полученная в данной работе, неплохо согласуется с аналогичными параметрами в молекулярных кристаллах с близким строением.

В заключение мы остановимся на оценке граничной температуры T_t с учетом ориентационных межмолекулярных колебаний. Выражение для T_t нетрудно получить по аналогии с формулой (1), для чего необходимо сделать в ней подстановку:

$$\gamma = I\Omega^2/r_0^2.$$

Здесь r_0 – эффективный радиус молекулы Ф относительно оси x. Используя найденные ранее величины параметров системы: $I = 5.76 \times 10^{-45}$ кг м^2, $r_0 \cong 1$ Å, получим $T_t \cong 150$ K. Поправка, связанная с ориентационными межмолекулярными колебаниями, составляет 20 K. Таким образом, легко видеть, что роль ориентационных движений в процессе туннелирования атомов водорода в исследуемой реакции не меньше, чем трансляционных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chantranupong L., Wildman T.A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1030.
2. *Lavtchieva L., Smedarchina Z.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 184. P. 545.
3. *Фломенблит В.Ш., Михейкин И.Д., Трахтенберг Л.И.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. С. 922.
4. *Фломенблит В.Ш., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. В печати.
5. *Prass B., Colpa J.P., Stehlik D.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 191.
6. *Prass B., Colpa J.P., Stehlik D.* // Chem. Phys. 1989. V. 136. P. 187.
7. *Hudson B.L., Shiotany M., Williams F.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 48. P. 193.
8. *Le Roy R.J., Murai H., Williams F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 102. P. 2325.
9. *Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N.* Tunneling Phenomena in Chem. Phys. N.Y.; L.: Gordon and Breach Science Publ. 1989. 334 p.
10. *Гольданский В.И.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. С. 1261.
11. *Goldanskii V.I., Benderskii V.A., Trakhtenberg L.I.* // Adv. Chem. Phys. 1989. V. 75. P. 349.
12. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902.
13. *Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetskii S.Ya.* // Chem. Phys. 1982. V. 69. P. 121.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И СПЕКТРЫ: ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХЕЛЛЕРА К *N*-УРОВНЕВЫМ СИСТЕМАМ

© 1993 г. А. А. Грановский, В. Б. Павлов-Веревкин

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

Поступила в редакцию 14.12.92 г.

Критически проанализирован подход Хеллера к изучению внутримолекулярных процессов, основанный на связи внутримолекулярной динамики с соответствующими спектрами и рассматривающий внутримолекулярную релаксацию, как процесс исследования фазового пространства (ФП) волновым пакетом. С этой целью формализм применен к изучению динамики большого числа *N*-уровневых систем с хаотическими и регулярными спектрами. Основное внимание уделено выбору эргодической системы сравнения (ЭСС), используемой в формализме Хеллера для определения величины максимального объема ФП, доступного для волнового пакета при ограничениях, налагаемых физикой процесса. Показано, что предложенный Хеллером способ построения ЭСС не пригоден для изучения динамики консервативных систем. Сформулирован минимальный набор требований, которому должны удовлетворять ЭСС с тем, чтобы их можно было использовать для изучения внутримолекулярных процессов. Продемонстрирована возможность применения формализма Хеллера для выделения квантовых эффектов в динамике.

Применимость статистических теорий мономолекулярных реакций предполагает полную эргодичность процесса внутримолекулярной релаксации и его бóльшую скорость по сравнению со скоростью мономолекулярного распада. В связи с этим значительный интерес представляют методы определения степени эргодичности и скоростей различных внутримолекулярных процессов из экспериментальных данных. Одним из сравнительно новых и простых подходов к получению такой информации является подход, основанный на использовании связи между спектрами и динамикой, рассматривающий релаксацию как процесс исследования фазового пространства (ФП) волновым пакетом [1 - 10]. Центральные идеи данного подхода – введение величины, имеющей смысл объема ФП, исследованного волновым пакетом к моменту времени t, и построение модельного волнового пакета, называемого в дальнейшем эргодической системой сравнения (ЭСС), который исследует максимально возможный при налагаемых физикой процесса ограничениях объем ФП.

Рассмотрим для определенности франк-кондоновский переход между двумя электронными состояниями одной молекулы или молекулы и ее положительного иона. Такой переход приводит к образованию в конечном электронном состоянии нестационарного волнового пакета, совпадающего в начальный момент времени $t = 0$ с волновой функцией нижнего колебательного уровня исходного электронного состояния $\Phi(0)$, которую удобно представить в виде

$$\Phi(0) = \sum c_k \psi_k, \qquad (1)$$

где ψ_k – собственные функции колебательного гамильтониана в конечном электронном состоянии. При этом в момент времени t состояние системы будет описываться волновой функцией

$$\Phi(t) = \sum c_k \psi_k \exp(-iE_k t/\hbar). \qquad (2)$$

В качестве меры объема ФП, исследованного волновым пакетом (2), Хеллер с соавт. [1 - 8] предложили использовать величину

$$N_{\text{Н}}(t) = [h^K \mathrm{Tr}\rho_{av}^2(t)]^{-1}, \qquad (3)$$

имеющую смысл числа ячеек ФП, исследованных волновым пакетом к моменту времени t. В выражении (3) K – число степеней свободы изучаемой системы, а $\rho_{av}(t)$ – усредненная матрица плотности, задаваемая выражением

$$\rho_{av}(t) = \frac{1}{t}\int_0^t \rho(\tau)\, d\tau, \qquad (4)$$

в котором $\rho(t)$ – матрица плотности чистого состояния $\Phi(t)$. Матрица плотности $\rho_{av}(t)$ описывает уже не чистое состояние, а так называемый динамический статистический ансамбль, введенный в [9].

Большую роль в обсуждаемом подходе играет величина

$$N_{\text{Н}}(\infty) = \lim_{t\to\infty} N_{\text{Н}}(t) = [\sum p_k^2]^{-1}, \qquad (5)$$

имеющая смысл числа ячеек ФП, которое система исследует за бесконечно долгое время. При

этом величины $p_k = |c_k|^2$, входящие в формулу (5), являются обычными коэффициентами Франка–Кондона.

Если в момент времени $t = 0$ заселено лишь одно собственное состояние системы или с равными вероятностями заселены все N ее собственных состояний, значения N_H равны 1 и N соответственно, что полностью согласуется с физической интуицией. Большим достоинством меры Хеллера N_H является то, что для ее вычисления не требуется знание полностью разрешенных спектров. Как показано в [8], ее значение может быть рассчитано по формуле

$$N_H(t) = \int_0^t (1 - \frac{\tau}{t}) |C(\tau)|^2 d\tau, \qquad (6)$$

в которой

$$C(\tau) = \langle \Phi(0) | \Phi(\tau) \rangle \qquad (7)$$

есть так называемая автокорреляционная функция, сравнительно легко получаемая из спектров низкого разрешения.

Второй важнейший момент в обсуждаемом подходе – выбор ЭСС – системы, которая по своему смыслу является наиболее эргодичной и, следовательно, характеризуется наибольшим возможным значением $N_H(\infty)$. Важность правильного выбора ЭСС обусловлена тем, что сравнение величин $N_H(\infty)$ для изучаемой системы и ЭСС позволяет оценить степень эргодичности соответствующего процесса.

В данной работе обсуждаемый подход в форме, развитой в работах [1 - 10], применен к изучению динамики некоторых модельных N-уровневых систем. Основное внимание уделено прояснению физического смысла получаемых в этом подходе динамических характеристик и критическому анализу способа построения ЭСС.

МЕТОД ХЕЛЛЕРА

В подходе, развитом в основном в работах [1 - 8], предложено характеризовать степень эргодичности квантовой динамики путем сравнения величины $N_H(\infty)$ для изучаемой системы с аналогичной величиной $N_H^*(\infty)$, относящейся к соответствующей ЭСС, а в качестве количественной оценки степени эргодичности использовать отношение

$$\alpha = N_H(\infty)/N_H^*(\infty). \qquad (8)$$

При этом предложенный Хеллером с соавт. подход к построению ЭСС сводится к следующей последовательности шагов. Пусть $S(E)$ – очищенный спектральный контур [11]. Из него по формуле

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(E) \exp(-iEt/\hbar)\, dE \qquad (9)$$

вычислим автокорреляционную функцию $C(t)$ и найдем значение $t = T$, отвечающее первому минимуму функции $F(t) = |C(t)|^2$. Вычислим обрезанное обратное преобразование Фурье функции $C(t)$:

$$S_T(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-T}^{T} C(t) \exp(iEt/\hbar)\, dt. \qquad (10)$$

При этом получается некоторый сглаженный спектральный контур $S_T(E)$, который согласно Хеллеру, и является спектральным контуром искомой ЭСС. Используя его, по формуле

$$p_k^* = S_T(E_k)/\Sigma S_T(E_k) \qquad (11)$$

можно легко рассчитать значения p_k^* для ЭСС и, подставив их в формулу (5), получить искомую величину $N_H^*(\infty)$.

ПРИМЕНЕНИЕ К N-УРОВНЕВЫМ СИСТЕМАМ

Мы применили подход Хеллера к изучению динамики большого числа модельных N-уровневых систем двух различных типов с максимальным числом уровней ~1000. Модели первого типа описывают волновые пакеты, получающиеся в результате франк-кондоновского перехода между двумя электронными состояниями, потенциальные поверхности которых аппроксимируются одинаковыми смещенными друг относительно друга двумерными гармоническими осцилляторами с частотами ω_x, ω_y. При этом рассматривались переходы лишь из основного колебательного уровня нижнего электронного состояния. Такие модели назовем регулярными, так как они получаются из систем, интегрируемых в классическом пределе. Модели второго типа, называемые в дальнейшем нерегулярными, описывают поведение систем с хаотической в классическом пределе динамикой. Их спектры характеризуются распределением Вигнера для расстояния между соседними уровнями энергии и распределением χ^2 для интенсивностей [12].

В данной работе мы проиллюстрируем типичные результаты, полученные для таких моделей на двух примерах. В качестве модели первого типа мы рассмотрим регулярную модель с частотами $\omega_x = 4.22$, $\omega_y = 1.00$ и относительными смещениями $\Delta x = 0.3$, $\Delta y = 3.0$, включающую 52 уровня энергии (модель 1). Здесь все величины выражены для простоты в некоторых условных единицах, выбранных так, чтобы коэффициенты при кинетической и потенциальной энергии гармони-

ческих осцилляторов равнялись 0.5 и $0.5\omega^2$ соответственно. Для удобства сопоставления в качестве модели второго типа (модель 2) мы рассмотрим нерегулярную модель, содержащую такое же число уровней энергии, что и модель 1. При этом спектры обеих моделей начинаются с одной и той же энергии и характеризуются одной и той же средней энергией. Кроме того, для иллюстрации одного из недостатков подхода Хеллера целесообразно рассмотреть модель 3, состоящую из 52 эквидистантных и равно заселенных уровней энергии.

Для лучшего понимания предложенного Хеллером подхода к построению ЭСС полезно рассмотреть ЭСС, получаемые друг из друга путем последовательного применения процедуры, описанной выше. Мы будем использовать верхний индекс (n) для обозначения величин, относящихся к ЭСС n-го порядка, полученной в результате n-кратного применения процедуры Хеллера к исходной системе. Так, построенная Хеллером ЭСС является ЭСС первого порядка и характеризуется средней энергией $E_{av}^{(1)}$, спектральным контуром $S^{(1)}(E)$ и набором коэффициентов Франка–Кондона $\{p_k^{(1)}\}$. При этом исходной системе отвечает индекс $n = 0$.

На основании проведенных нами расчетов, частично отраженных на рис. 1, 2 и в табл. 1, можно сделать следующие выводы.

1. Введенная выше величина α характеризует степень эргодичности изучаемого процесса, а не тип его динамики (регулярный или хаотический).

2. Предложенная в работах [1 - 8] процедура построения ЭСС обладает следующими существенными недостатками:

(а) Как видно из табл. 1, средняя энергия ЭСС по Хеллеру отличается от средней энергии исходной системы, что делает проблематичным ее использование для изучения динамики консервативных систем.

(б) В работах [1 - 8] спектральный контур использован как дополнительная априорная информация, которую следует учитывать при построении ЭСС. При этом неявно предполагалось, что спектральный контур характеризует не одну, а целый класс систем и, что спектральные контуры исходной системы и соответствующей ЭСС совпадают. Однако, как видно из рис. 1, на котором приведены спектральные контуры последовательных ЭСС для модели 1, спектральные контуры разных порядков не совпадают. Это делает сомнительной саму идею использования спектрального контура для построения ЭСС, так как любой разумный способ ее построения должен удовлетворять условию самосогласованности, что вытекает из самого определения ЭСС.

(в) По смыслу ЭСС для любых систем должно выполняться неравенство $N_H^*(\infty) \geq N_H(\infty)$. В то же время, как видно из табл. 1, для модели 3 это условие не выполняется.

(г) Серьезным недостатком процедуры Хеллера является и то, что она может приводить к ЭСС, для которых некоторые из p_k^* отрицательны (см. рис. 1). Как правило, это наблюдается в тех случаях, когда энергия системы близка к своему минимальному или максимальному значению. К счастью, в изученных к настоящему времени реальных системах [9] отрицательные p_k^* оказались достаточно малыми по абсолютной величине, чтобы их можно было без ущерба отбросить при расчете $N_H^*(\infty)$. Однако, среди изученных нами модельных систем попадались и такие,

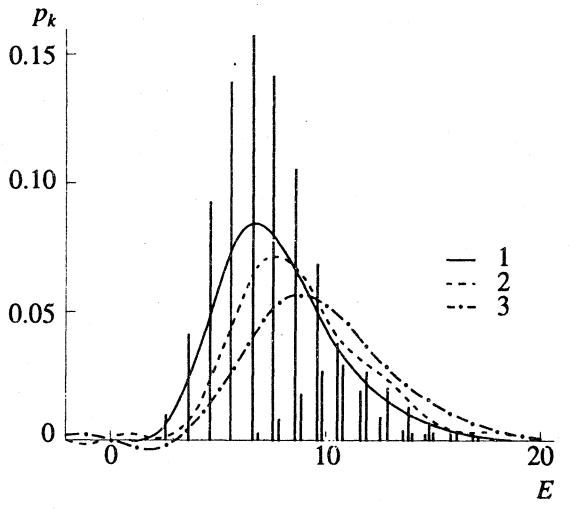


Рис. 1. *Огибающие $S^{(n)}(E)$ первых трех порядков для модели 1; 1, 2 и 3 – огибающие первого, второго и третьего порядков соответственно.*

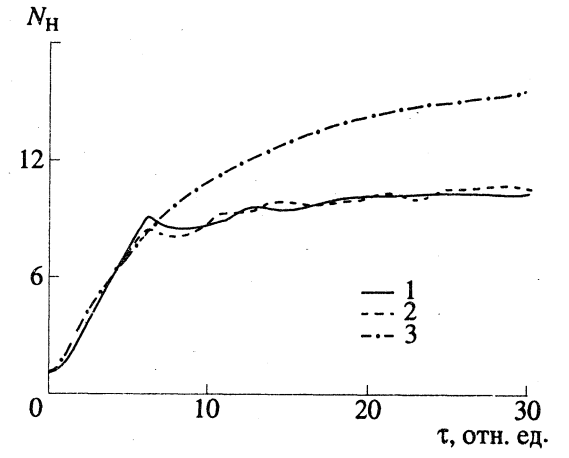


Рис. 2. *Зависимость меры Хеллера (N_H) от времени; 1, 2 и 3 – квантовая и классическая меры Хеллера для модели 1 и квантовая мера Хеллера для модели 2 соответственно.*

Таблица 1. Значения $E_{av}^{(n)}$ и $N_{\text{H}}^{(n)}(\infty)$ первых трех порядков и степень эргодичности α для моделей 1 - 3

Модель	$E_{av}^{(n)}$			$N_{\text{H}}^{(n)}(\infty)$			α
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	
1	7.9029	8.9055	9.8814	10.440	18.538	22.039	0.5632
2	7.9016	7.6938	7.7003	17.575	46.451	46.231	0.3783
3	7.9013	7.9013	7.9013	52.000	48.901	46.379	1.0634

для которых отрицательные p_k^* по абсолютной величине были сопоставимы с положительными.

3. На рис. 2 приведены величины $N_{\text{H}}(t)$ для моделей 1 и 2. Мы видим, что поведение этих функций в случае регулярного и нерегулярного спектров заметно различается. В случае нерегулярного спектра $N_{\text{H}}(t)$ быстрее достигает своего предельного значения, что хорошо согласуется с эффектом расталкивания соседних уровней энергии в хаотическом спектре.

4. Формализм Хеллера позволяет выделить и изучить чисто квантовые эффекты в процессах внутримолекулярного перераспределения энергии. Это можно сделать, сравнивая поведение квантовой меры $N_{\text{H}}(t)$ с поведением ее классического аналога

$$[N_{\text{H}}^{cl}(t)]^{-1} = h^K \iint [\rho_{av}^{cl}(p, q, t)]^2 dpdq,$$

где

$$\rho_{av}^{cl}(p, q, t) = \frac{1}{t}\int_0^t \rho^{cl}(p, q, \tau)\, d\tau,$$

а $\rho^{cl}(p, q, t)$ есть классическая функция распределения в ФП, удовлетворяющая обычному уравнению Лиувилля. Мы рассчитали функции $N_{\text{H}}^{cl}(t)$ для целого ряда интегрируемых моделей. При этом начальные условия задавались в виде

$$\rho^{cl}(p, q, 0) = \rho_w(p, q, 0),$$

где $\rho_w(p, q, 0)$ есть квантовая функция распределения Вигнера [13], отвечающая начальному волновому пакету. Для модели 1 полученные результаты приведены на рис. 2. Как и следовало ожидать, в силу гармоничности потенциала и выбора начального условия в виде гаусового волнового пакета в нашем случае квантовые эффекты малы и не изменяют сколь-нибудь существенным образом характер исследования ФП волновым пакетом. Похожие результаты были получены и для других изученных нами интегрируемых модельных систем. Отметим, что аналогичное согласие между результатами классической и квантовой динамики наблюдалось ранее и в случае неинтегрируемых систем [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе результаты в сочетании с результатами работы [6] подтверждают правильность интерпретации физического смысла меры Хеллера, предложенной в [1 - 8] и уточненной в [9]. Однако предложенный в работах [1 - 8] способ построения ЭСС вызывает существенные возражения. Мы показали, что этот способ приводит к ЭСС, которые не обладают целым рядом свойств, с необходимостью накладываемых на них спецификой процесса колебательной релаксации в изолированных молекулах и, следовательно, нуждается в существенной модификации.

При изучении процессов перераспределения энергии в изолированных молекулах представляется более естественным в качестве ЭСС использовать систему, описываемую матрицей плотности $\rho(t)$ или набором коэффициентов Франка–Кондона p_k^*, максимизирующими меру Хеллера $N_{\text{H}}^*(\infty)$ при условии сохранения энергии ($\text{Tr}\,\rho H = \text{const}$), сохранения нормировки матрицы плотности ($\text{Tr}\,\rho(t) = 1$) и неотрицательности p_k^*. При этом не исключено введение каких-либо дополнительных ограничений, связанных с физикой изучаемого процесса. Проведенные нами предварительные расчеты показали, что определенные таким образом ЭСС свободны от отмеченных выше недостатков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heller E.J.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 1337.
2. *Heller E.J., Davis M.J.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 2118.
3. *Heller E.J.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1983. V. 75. P. 141.
4. *Davis M.J., Heller E.J.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 5036.
5. *Stechel E.B., Heller E.J.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 563.
6. *Heller E.J., Sundberg R.L.* // Proc. NATO Adv. Res. Workshop on Chaotic Behaivior in Quantum Systems. N.Y. etc.: Springer-Verlag, 1984. P. 255.
7. *Stechel E.B.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 364.
8. *Heller E.J.* // Phys. Rev. 1987. V. A35. P. 1360.
9. *Lorquet J.C., Pavlov-Verevkin V.B.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 520.
10. *Lorquet J.C., Engel Y.M., Levine R.D.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 175. P. 461.
11. *Lorquet A.J., Lorquet J.C., Delwiche J., Hubin-Franskin M.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 4692.
12. *Brody T.A., Flores J., French J.B. et al.* // Rev. Mod. Phys. 1981. V. 53. P. 385.
13. *Hillery M., O'Connell R.F., Scully M.O., Wigner E.P.* // Ibid. 1984. V. 106. P. 121.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.117

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ И КЛАСТЕРОВ СВИНЦА В АРГОНОВЫХ МАТРИЦАХ

© 1993 г. Л. В. Серебренников, Г. В. Чертихин

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

Поступила в редакцию 03.11.92 г.

Изучены ИК-спектры системы Pb + O_2 + Ar и показано, что при высоких концентрациях металла в матрице одним из продуктов реакции является молекула PbO, образование которой противоречит обычному "термохимическому" рассмотрению. Результаты эксперимента интерпретированы с использованием модели двух подрешеток.

Обычно для оценки возможности протекания той или иной реакции в матрице применяется "термохимическая" модель, в которой считается, что возможен тот канал реакции, для которого $\Delta H < 0$. Кроме того, неявно предполагается, что потенциальный барьер такой реакции не превышает диффузионного барьера. Однако, экспериментальный материал, накопленный нами за последние 20 лет, напротив, содержит примеры, когда в матрице наблюдается протекание либо эндотермических реакций, либо реакций с достаточно большим потенциальным барьером. Ранее эти результаты либо не публиковались, либо не получили должного объяснения. Приведем некоторые примеры.

При изучении ИК-спектров системы B + Cl_2 в аргоновых матрицах наблюдались полосы фосгена (CO в матрице присутствует в качестве стандартной примеси). Полосы $COCl_2$ были тем интенсивнее, чем выше была температура испарения бора, т.е. чем выше концентрация атомов и кластеров B в матрице, и никогда не регистрировались при отсутствии последних.

В ИК-спектрах системы B + O_2 (CO, CO_2) + Ar при высоких температурах испарения бора наблюдались полосы озона, что подтвердилось изотопозамещением по кислороду. В [1] был предложен суммарный механизм его образования:

$$2B + 2O_2 + CO \rightarrow B_2CO_2 + O_3.$$

(В отсутствие B полосы озона опять же никогда не наблюдались.)

В ИК-спектрах систем Eu + O_2 и Yb + O_2 наблюдалось образование соответствующих монооксидов [2], хотя с термохимической точки зрения реакции

$$Me + O_2 \rightarrow MeO + O \ (Me = Eu, Yb)$$

невозможны, так как в случае европия $\Delta H_р$ = = 22 ккал/моль, а в случае иттербия – $\Delta H_р$ = = 36 ккал/моль. Канал же

$$2Me + O_2 \rightarrow 2MeO$$

невозможен, поскольку канал

$$2Me + O_2 \rightarrow Me_2O_2$$

энергетически существенно более выгоден (при высоких температурах испарения полосы Me_2O_2 – одни из самых интенсивных в спектрах матриц).

Недавно мы еще раз изучили спектры системы Pb + O_2 в матрицах из аргона. Ранее эта система исследовалась в работах [3, 4]. В первой из них регистрировались ИК-спектры Ar- и N_2-матриц, полученных соконденсацией продуктов испарения оксида свинца и инертного газа на охлажденную CsI-подложку. Во второй исследовались ИК-спектры продуктов реакции Pb + O_2 в матрицах из Ar. В данном случае (в отличие от [4]) наибольшее внимание уделялось высококонцентрированным по металлу матрицам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для спектральных исследований состояла из гелиевого криостата, стеклянной системы напуска газовой смеси, высокотемпературного испарителя (с блоком питания), систем контроля и регулировки температуры испарителя и подложки (точность ~1 K), вакуумной системы. Спектры регистрировались на инфракрасном спектрофотометре IR-75 в области 1200 - 400 $см^{-1}$. Более подробное описание установки можно найти в [5].

Свинец испарялся из графитовых эффузионных ячеек с внутренним радиационным нагревом при 1000 - 1150°C. Далее пучок металла сконденсировался с пучком Ar, содержащим 3 - 5% O_2, на холодную грань полированного медного блока. Время формирования матриц составляло 1 - 2 ч, температура подложки варьировалась в пределах 8 - 17 K.

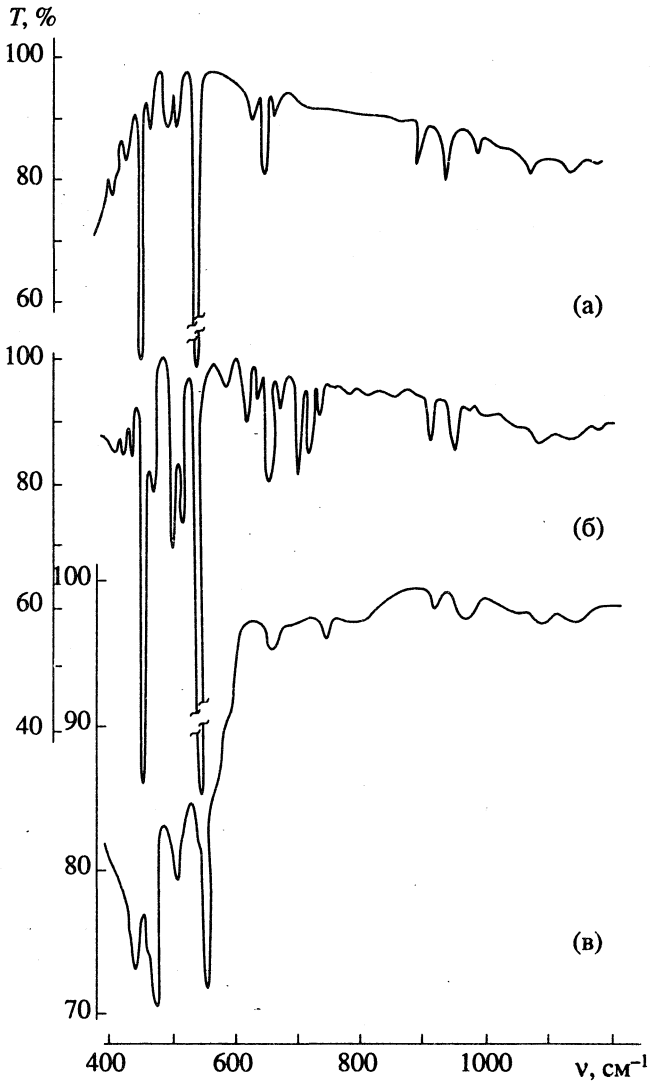


Рис. 1. *ИК-спектры системы Pb + O_2 + Ar при низких (а) и высоких (б) концентрациях свинца, а также после отжига матрицы (в).*

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры системы приведены на рис. 1а - 1в и в табл. 1. Спектры (а) и (б) были получены при температурах подложки, меньших или равных 10 K. Интересно, что при более высоких температурах напыления они практически идентичны спектрам, полученным в [4], и не содержат полос 712, 630, 595, 526, 480 $см^{-1}$. Характерной для наших спектров является полоса 712 $см^{-1}$, принадлежащая молекуле PbO. Ранее она наблюдалась в ИК-спектрах, полученных в [3]. Варьирование условий формирования матрицы позволило установить, что полосы PbO наблюдаются только при высоких концентрациях металла. Так же как и в системах с Eu и Yb, образование PbO не согласуется с термохимической схемой, так как для канала Pb + O_2 → PbO + O величина $\Delta H_р$ = = 23 ккал/моль.

На рис. 1в приведен спектр после отжига матрицы. Обращает на себя внимание тот факт, что полоса 453 $см^{-1}$ наблюдалась только после продолжительного отжига. Кроме того, если матрица напылялась при температурах выше 10 K, то отжиг не приводил к появлению этой полосы. Как видно из таблицы, полосы 731, 630, 595, 526, 512, 480, 470 и 453 $см^{-1}$ отнесены к полимерам. Проведение отжига и изучение концентрационных зависимостей позволили установить, что эти полимеры разные (см. рис. 1б и 1в).

Полоса 470 $см^{-1}$ в [3] была отнесена к колебанию B_{3u} Pb_2O_2. В [4] это отнесение на основании изучения изотопных сдвигов не подтвердилось. Мы также считаем неверным отнесение этой полосы к молекуле Pb_2O_2, так как при отжиге матрицы интенсивность полосы 560 $см^{-1}$ (B_{2u} Pb_2O_2) уменьшается, а интенсивность полосы 470 $см^{-1}$ растет (см. рис. 1в).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, некоторые каналы реакции в описанных выше системах не вполне согласуются с обычной термохимической моделью и требуют дальнейшего объяснения.

Предположим, что матрица состоит из двух подсистем – "химической" (1), в которую включаются все реагенты и продукты реакций, и подсистемы инертного газа (2). Тепловым резервуаром является охлажденная подложка, причем отвод тепла в резервуар осуществляется только через подсистему (2), а теплота, выделяющаяся в результате реакций, переходит из (1) в (2) за счет поступательной и колебательной релаксаций. Для упрощения можно принять, что в подсистеме инертного газа устанавливается стационарное состояние. При этом для подсистемы (2) пренебрегают теплотой кристаллизации, так как считают, что последняя идет существенно медленнее, чем химические реакции в (1). Тогда полная энергия всей системы есть: $E(t) = E_1(t) + E_2$, причем для оценки можно считать, что энергия $E(t = 0)$ приблизительно равна сумме теплот испарения реагентов, т.е. порядка сотни ккал/моль. Скорость ухода тепла в резервуар есть $dE(t)/dt = Q$. Поскольку E_2 = const, то

$$dE(t)/dt = dE_1(t)/dt = q.$$

По смыслу q – скорость обмена энергией между (1) и (2). Как было показано в [6], $E_1 = E_{1.\,хим} + E_{1.\,физ}$, где $E_{1.\,хим}$ складывается из теплот образования частиц и их колебательной и поступательной энергии, а $E_{1.\,физ}$ – энергия, выделяющаяся в ходе колебательной и поступательной релаксаций. Тогда весь процесс сводится к переходу

$$E_{1.\,хим} \rightarrow E_{1.\,физ} \rightarrow (2) \rightarrow \text{резервуар}$$

$$\text{и } dE_1(t)/dt = dE_{1.\,хим}/dt + dE_{1.\,физ}/dt = q.$$

Таблица 1. ИК-спектр системы Pb + O_2 + Ar

ν, $см^{-1}$	Отжиг	Отнесение
1080 оч. сл., ш.	исчезает	$Pb(O_2)$, ν_1?
952 ср.*	исчезает	?
915 ср.*	исчезает	?
731 ср.	исчезает	полимеры
712 ср.	исчезает	PbO
663 ср.	уширяется	CO_2, ν_2
630 ср.	исчезает	полимеры
595 сл. ш.	?	полимеры
560 с.	уменьшается *I*	Pb_2O_2, B_{2u}
526 ср.-с.	исчезает	полимеры
512 ср.-с.	уширяется	полимеры
480 ср.-с.	исчезает	полимеры
470 с.	уширяется, растет *I*	полимеры
453 с.	растет *I*	полимеры

Примечание. Полосы, отмеченные звездочкой, всегда наблюдались в системе Pb + O_2 + Ar (см. также [4]), но никогда не давали изотопного сдвига по кислороду; сл. – слабая, ср. – средняя, с. – сильная, ш. – широкая полосы; I – интенсивность полосы.

Отсюда, интегрируя, получаем

$$E_{1.\text{физ}} = -\int_0^t (dE_{1.\text{хим}}/dt - q)\,dt.$$

Очевидно, что в тех случаях, когда значение q велико, энергия $E_{1.\text{физ}}$ близка к нулю в любой момент времени. Это случай бесконечно быстрой релаксации, соответствующий "термохимической" модели. При этом в системе может реализоваться только основной канал реакции с образованием минимального числа первичных продуктов. Если значение q мало отличается от $dE_{1.\text{хим}}/dt$, то величина $E_{1.\text{физ}}(t)$ отличается от нуля, но мала по сравнению с тепловым эффектом основных реакций. В таком случае, видимо, возможно ветвление системы по каналам реакций с близкими теплотами.

Наконец, когда в начальный момент времени скорость обмена энергией между подсистемами мала по сравнению с $dE_{1.\text{хим}}/dt$, в подсистеме (1) накапливается энергия $E_{1.\text{физ}}$, причем, в принципе, она может быть сравнима с тепловым эффектом основных реакций. (Строго говоря, в этом случае $E_1 \neq E_{1.\text{хим}} + E_{1.\text{физ}}$, так как представление E_1 в виде суммы делалось в предположении быстрой релаксации.) Можно утверждать, что "температура" подсистемы (1) ($T_1 = E_{1.\text{физ}}/R$) растет до тех пор, пока скорость теплообмена q не сравняется с производством тепла за счет химических реакций, после чего на некоторое время установится стационарное состояние, значение T_1 в этом состоянии может оказаться порядка сотен или даже тысяч градусов. В такой системе могут идти не только экзо-, но и эндотермические реакции и реакции с высоким потенциальным барьером, причем, поскольку $dE_{1.\text{хим}}/dt$ тем больше, чем больше концентрация, то появление продуктов указанных реакций следует ожидать при низких матричных разбавлениях. Это подтверждается, например, проявлением PbO в ИК-спектрах системы Pb + O_2 + Ar именно при высоких концентрациях металла в матрице.

Таким образом, модель подрешеток качественно согласуется с накопленным экспериментальным материалом.

Авторы выражают признательность Г.Б. Сергееву, без чьей поддержки эта работа не была бы выполнена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чертихин Г.В., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф.* // Межвуз. сб. "Строение и свойства молекул". Иваново: ИХТИ, 1988. С. 119 - 123.
2. *Коннов С.А., Серебренников Л.В., Мальцев А.А.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 3. С. 654.
3. *Ogden J.S., Ricks M.J.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N. 4. P. 1658.
4. *Коннов С.А., Серебренников Л.В., Мальцев А.А.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 2. С. 323.
5. *Серебренников Л.В.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1990.
6. *Серебренников Л.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 6. С. 554.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.117

ИК-СПЕКТРЫ СИСТЕМЫ Ga + SO_2, ИЗОЛИРОВАННОЙ В АРГОНОВЫХ МАТРИЦАХ

© 1993 г. Г. В. Чертихин, А. В. Зайцевский, Л. В. Серебренников

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

Поступила в редакцию 03.11.92 г.

Изучены ИК-спектры продуктов реакции Ga + SO_2 в матрицах из аргона. Показано, что основным продуктом реакции является молекула $GaSO_2$, существующая по крайней мере в трех изомерных формах: к первому изомеру (циклического строения со связями Ga–O) отнесены полосы 1034 и 940 $см^{-1}$, ко второму (ациклическому) – полосы 1254/1227 и 1130/1110 $см^{-1}$, третий изомер, вероятно, имеет ионное строение, и к нему отнесена полоса 1084/1067 $см^{-1}$.

Наши предыдущие исследования были посвящены ИК- и КР-спектрам продуктов реакций металлов IIIA-группы с малыми молекулами, такими как CO, CO_2, H_2O, H_2O_2 и другими. В данной работе изучены ИК-спектры системы Ga + SO_2 в матрицах из аргона.

Таблица 1

ν, $см^{-1}$	Отнесение
SO_2 + Ar	
1366 с., 1362 с., 1356 ср.	ν_3
1162 ср.-сл., 1158 ср.-сл.	ν_1
526 ср., 520 ср.-с., 518 с.	ν_2
SO_2 + Xe	
1356 с., 1350 с.	ν_3
1161 ср.-сл., 1156 ср.	ν_1
524 ср.-сл., 518 с.	ν_2
Ga + SO_2 + Ar	
1254/1227 сл.*	$GaSO_2(2)$
1130/1110 сл.*	$GaSO_2(2)$
1084/1067 сл.*	$Ga^+SO_2^-$
1034 ср.*	B_2 $GaSO_2(1)$
990, 980, 954 ср.-сл.	Ga_xSO_2, $x > 1$
940 ср.*	A_1 $GaSO_2(1)$
907, 890, 874 сл.	Ga_xSO_2, $x > 1$
787, 767 ср.-сл.	Ga_xSO_2, $x > 1$

Примечание. Полосы SO_2 в газовой фазе [3]: 1361.76, 1151.38 и 517.69 $см^{-1}$. Полосы, отмеченные звездочкой, появлялись при низких концентрациях Ga, остальные полосы в спектрах системы Ga + SO_2 + Ar – при высоких концентрациях Ga; с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая полосы.

Эксперимент в основном был описан ранее [1], матричное разбавление составляло: Ga : SO_2 : Ar ~ ~ 0.1 : 1 : 100 - 1 : 1 : 100. Галлий испарялся из ниобиевых ячеек с внутренним нагревом при 1130 - 1180 K. Температура подложки поддерживалась равной 6 - 15 K. Формирование матриц велось в течение 1 - 2 ч.

К сожалению, в нашем распоряжении не было изотопного SO_2, поэтому приводимое ниже отнесение следует считать предварительным. Прежде всего мы попытались зарегистрировать спектры чистого SO_2 в Ar и Xe при различных разбавлениях. Типичные спектры приведены на рис. 1 и в табл. 1, из которых видно, что при разбавлениях 1 : 1000 полосы диоксида серы сильно расщеплены. Увеличение концентрации SO_2 до 1 : 100 приводило лишь к уширению и слиянию компонент расщепления. Заметим, что результаты этих экспериментов позволили нам качественно рассмотреть задачу о матричных сдвигах колебательных частот [2]. ИК-спектры системы Ga + SO_2 + Ar приведены на рис. 2.

Сразу после напыления матрицы (при малых концентрациях металла и низких температурах подложки) в спектре наблюдались интенсивные полосы диоксида серы [3], слабые полосы 1254/1227, 1130/1110, 1084/1067 $см^{-1}$ и полосы средней интенсивности 1034 и 940 $см^{-1}$ (рис. 2а). Увеличение концентрации металла в матрице приводило к спектру, изображенному на рис. 2б. Видно, что из перечисленных выше полос в основном росла интенсивность пары 1034 и 940 $см^{-1}$ и появился ряд новых полос в области 1000 - 950, 910 - 870 и 790 - 730 $см^{-1}$. Отжиг матрицы приводил к спектру, показанному на рис. 2в.

Остановимся на полосах 1034 и 940 $см^{-1}$. Так как они наблюдались при самых низких концентрациях металла, то мы связываем их с первым продуктом реакции – молекулой $GaSO_2(1)$. По

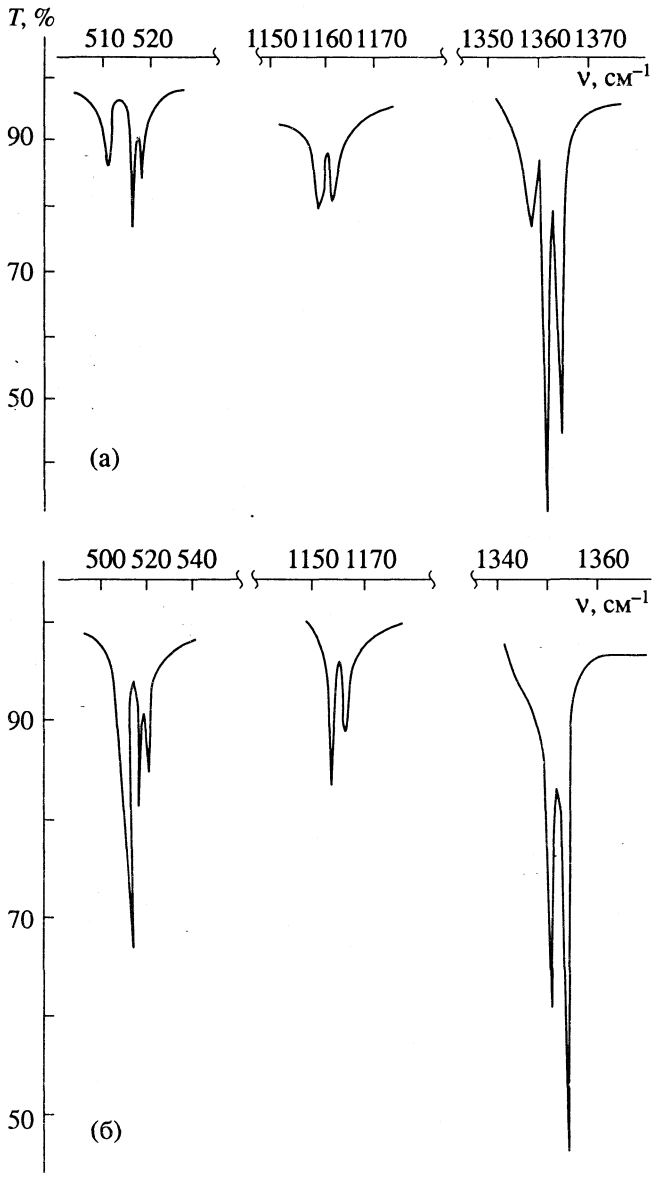


Рис. 1. *ИК-спектры чистого SO_2 в матрицах из ксенона (а) и аргона (б).*

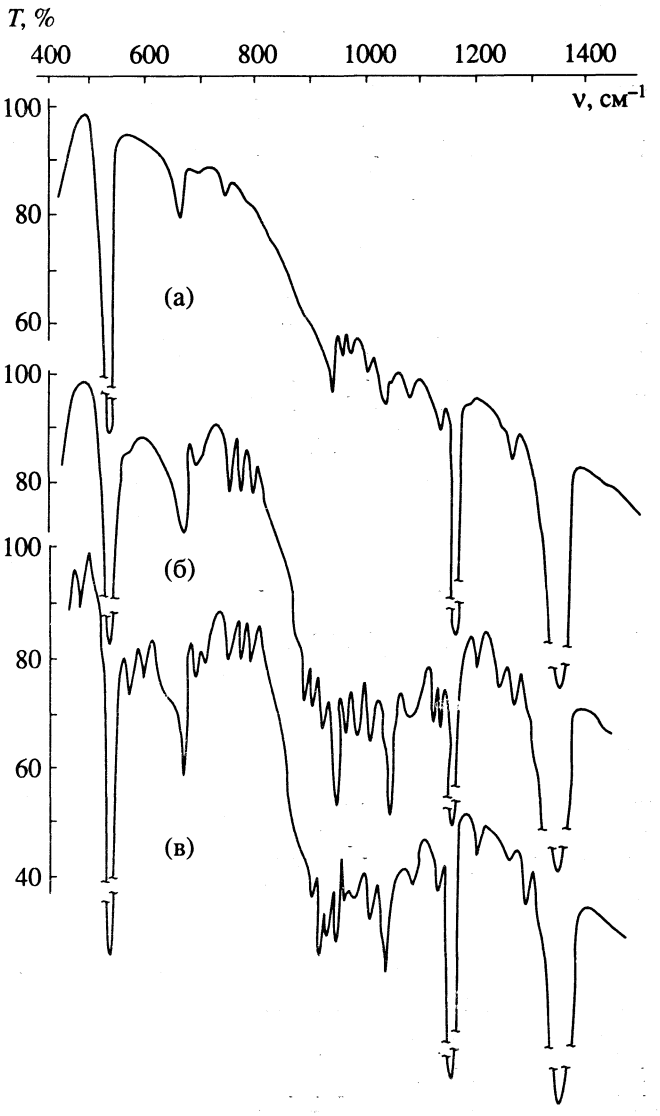


Рис. 2. *ИК-спектры системы Ga + SO_2 + Ar при низких (а) и высоких (б) концентрациях металла и после отжига (в).*

своему положению они достаточно хорошо совпадают с полосами колебаний B_2 и A_1, найденными в [4] для матрично-изолированных молекул MSO_2 симметрии C_{2v} со связями M–O, где M = Na, K, Cs. Как отмечалось выше, дублеты 1254/1227 и 1130/1110 $см^{-1}$ также наблюдались при низких концентрациях металла, и мы связываем их со вторым изомером $GaSO_2$(2).

Для проверки гипотезы о возможности сосуществования двух изомеров $GaSO_2$ мы обратились к неэмпирическим квантово-химическим расчетам. Поверхность потенциальной энергии низшего электронного состояния молекулы была исследована методом самосогласованного поля (ССП) с описанием взаимодействия валентных электронов и остова при помощи полулокального эффективного потенциала [5, 6]. В расчетах использовался валентный двухэкспонентный базис сгруппированных гауссовых функций PS-31G [6], расширенный поляризационными *d*-орбиталями атомов O и Ga с экспоненциальными множителями 0.8 и 0.3 соответственно. Установлено, что глобальный минимум энергии соответствует плоской симметричной структуре и достигается при следующих значениях геометрических параметров: R(Ga–O) = 2.0862 Å, R(O–S) = 1.5029 Å, $\angle$OSO = 101°, $\angle$OGaO = 67°. Изомер (2) может быть идентифицирован локальным минимумом, очень мало отличающимся по энергии от глобального (энергия изомеризации не превышает 13 кДж/моль). Расположение атомов Ga–O–S для этой структуры оказалось

близким к линейному, причем энергия слабо меняется при изменении угла Ga–O–S в достаточно широких пределах.

Что касается полос, появляющихся при высоких концентрациях металла, то сделать какое-либо отнесение без изотопозамещения трудно. Отметим лишь тот факт, что триплеты в областях 1000 - 950 и 790 - 730 $см^{-1}$ уширялись при отжиге матрицы, а триплет в области 910 - 870 $см^{-1}$ исчезал. Возможно, эти полосы связаны с различными изомерами Ga_xSO_2, где $x > 1$.

В работе [4] в области 1080 $см^{-1}$ наблюдался дублет 1081.8/1089.7 $см^{-1}$, который на основании изотопных сдвигов был отнесен авторами к колебанию ν_3 "свободного" аниона SO_2^-, стабилизирующегося в матрице в присутствии металла. При отжиге указанная полоса исчезала. В нашем случае в данной области наблюдался широкий слабый дублет 1084/1067 $см^{-1}$, ведущий себя аналогичным образом. Мы также связываем его с колебанием ν_3 "свободного" аниона SO_2^-. (Видимо, правильнее было бы говорить не о "свободном" анионе, а об изомере $Ga^+SO_2^-$ с ионным распределением заряда, точнее, об электронном состоянии этой молекулы, реализующемся только в матрице.) Дублетная структура указанной полосы, вероятно, связана с различными местами захвата.

На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов можно утверждать, что первичным продуктом реакции Ga и SO_2 в аргоновых матрицах является молекула $GaSO_2$, существующая, по крайней мере, в двух изомерных формах: одна – циклического, а вторая – нециклического строения. При высоких концентрациях реагентов, в частности металла, образуются молекулы состава Ga_xSO_2, где $x > 1$. Для систем металл–диоксид серы–инертный газ характерны образование и стабилизация в матрице молекул с ионным распределением заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рожанский И.Л., Чертихин Г.В., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 64. № 9. С. 2351.
2. *Серебренников Л.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. № 1. С. 37.
3. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979.
4. *Bencivenni L., Ramondo F., Teghil R.* // Inorg. Chim. Acta. 1986. N. 121. P. 207.
5. *Barthelat J.C., Durand Ph.* // Gazz. Chim Ital. 1978. V. 108. N. 5, 6. P. 225.
6. *Bonteiller Y., Mijoule C., Nizam M. et al.* // Mol. Phys. 1988. V. 62. N. 5. P. 295.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ {001} КРИСТАЛЛА С ПРИМИТИВНОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

© 1993 г. В. И. Зубов, Ж. Д. Базирувиха, И. В. Мамонтов

Российский институт дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 28.02.92 г.

С помощью коррелированного несимметризованного метода самосогласованного поля вычислены структурные, динамические и термодинамические характеристики граней {001} примитивных кубических кристаллов. Исследовано влияние ангармонизма колебаний атомов и особенностей геометрии поверхности на эти характеристики. Даны численные оценки для потенциала Морзе.

Знание структурных, динамических и термодинамических свойств чистых поверхностей твердых тел необходимо для теоретического и экспериментального изучения таких важных физико-химических явлений, как адсорбция, капиллярность, формирование тонких пленок, рост кристаллов и т.п. [1 - 4].

Данная работа продолжает базирующуюся на коррелированном несимметризованном методе самосогласованного поля (КНСП) [5 - 7] серию статей по исследованию атомных свойств межфазных поверхностей кристалл–пар [8 - 17]. Метод КНСП позволяет учесть основные особенности движения и взаимодействия атомов внутри объема кристалла и на его поверхности (анизотропию, ангармонизм колебаний и т.п.). Ранее исследовались свойства различных поверхностей моделей пониженных размерностей [8 - 14] и сингулярных поверхностей трехмерных кристаллов с гранецентрированной [15, 16] и объемноцентрированной [17, 18] кубическими решетками. Здесь будут изучены поверхности {001} кристаллов с примитивной кубической (ПК) решеткой. Такую структуру имеет низкотемпературная (при $T < 309$ K) модификация полония [19]. Кроме того, ПК-решетки входят в кристаллы многих химических соединений в качестве подрешеток [20]. Этим определяется важность расчетов свойств поверхностей кристаллов с ПК-решеткой.

Основные положения метода. В основе метода КНСП лежит система нелинейных интегральных уравнений для самосогласованных потенциалов атомов $u_l(\mathbf{q})$ и их одночастичных плотностей вероятности $w_l(\mathbf{q})$ [5 - 7], где $l = 0, 1, 2, \ldots$ – номер атомного слоя, параллельного поверхности, $\mathbf{q}$ – отклонение атома из узла неискаженной решетки.

Путем разложения самосогласованных потенциалов по степеням $\mathbf{q}$ нелинейные интегральные уравнения сводятся к системе трансцендентных уравнений для моментов одночастичных функций

$$\overline{q_x^i q_y^j q_z^k}^l = \int q_x^i q_y^j q_z^k w_l(\mathbf{q})\, d\mathbf{q}; \quad i, j, k = 0, 1, 2, 3, \ldots, \tag{1}$$

которые выражают релаксацию решетки ($i + j + k = 1$), эффективные амплитуды колебаний атомов ($i + j + k = 1, 2$), их асимметрию и анизотропию ($i + j + k = 1, 2, 3$). Таким образом, моменты (1) младших порядков определяют структурные и динамические свойства. В случае слабого ангармонизма трансцендентные уравнения приводятся к алгебраической форме, их решение дает моменты (1) в виде разложений по степеням абсолютной температуры. Уравнения, учитывающие квадратичные члены, получены в [16, 17].

Моменты (1) входят в коэффициенты степенных рядов для самосогласованных потенциалов $u_l(\mathbf{q})$, через которые в свою очередь выражаются термодинамические свойства поверхности. В частности, для плотностей поверхностной энергии u_s, поверхностной свободной энергии σ и для тензора поверхностных напряжений $\hat{\gamma}$ в нулевом приближении справедливы формулы

$$u_s^0 = \frac{1}{b}\sum_{l \geq 0} (\bar{u}_l - \bar{u}), \tag{2}$$

$$\sigma^0 = \frac{\Theta}{b}\sum_{l \geq 0} \ln \frac{\int \exp[-u(\mathbf{q})/\Theta]\, d\mathbf{q}}{\int \exp[-u_l(\mathbf{q})/\Theta]\, d\mathbf{q}}, \tag{3}$$

$$\gamma_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{b}\sum_{l \geq 0} \left(\overline{\frac{\partial u_l}{\partial e_{\alpha\beta}}} - \overline{\frac{\partial u}{\partial e_{\alpha\beta}}} \right). \tag{4}$$

Здесь $\Theta = kT$; b – площадь монослоя, приходящаяся на один его атом; $\hat{e}$ – тензор деформаций поверхности; $u(\mathbf{q})$ – самосогласованный потенциал атома вдали от поверхности: $u(\mathbf{q}) = \lim_{l \to \infty} u_l(\mathbf{q})$.

Как и моменты (1), плотности поверхностной энергии (2) и свободной поверхностной энергии (3) получаются в виде разложений по Θ и не содержат $\hat{e}$. Для нахождения правильной зависимости от термодинамических параметров Θ и $\hat{e}$ используются уравнения Шаттлворта [21, 22] и Гиббса–Гельмгольца.

Квантовая поправка к плотности свободной поверхностной энергии определяется выражением

$$\sigma^Q = \frac{\hbar^2}{24mb\Theta}\sum_{I\geq 0}[\overline{\nabla^2 u_I(\mathbf{q})} - \overline{\nabla^2 u(\mathbf{q})}], \qquad (5)$$

где m – масса атома. По теории возмущений учитываются межатомные корреляции и уточняются вклады ангармонических членов, основная часть которых содержится в нулевом приближении (2) - (4).

Как и в [9 - 16], рассматриваются взаимодействия ближайших соседей. Тогда для расстояний между узлами вдали от поверхности ПК-решетки

$$a = r_0 + \Delta a^0 + \Delta a^Q + \Delta a^2, \qquad (6)$$

имеем тепловое расширение в нулевом приближении

$$\Delta a^0 = -\frac{\Theta}{2f^2}\left\{g + \frac{2f}{r_0} + \frac{\Theta}{4f}\left[k + \frac{3g^3}{f^2} - \frac{4gh}{f} + \frac{4}{r_0}\left(\frac{g^2}{f} - h\right) + \frac{8}{r_0^2}\left(g + \frac{4f}{r_0}\right)\right]\right\}, \qquad (7)$$

квантовую поправку и поправку теории возмущений к нему

$$\Delta a^Q = -\frac{\hbar^2}{12mf\Theta}\left(g + \frac{2f}{r_0}\right);$$
$$\Delta a^2 = -\frac{\Theta}{2r_0 f} + O(\Theta^2). \qquad (8)$$

Здесь и ниже применяются обозначения

$$\varepsilon = -\Phi(r_0),\ f = \Phi^{II}(r_0),\ g = \Phi^{III}(r_0),$$
$$h = \Phi^{IV}(r_0),\ k = \Phi^{V} r_0,$$

где r_0 – точка минимума межатомного потенциала: $\Phi^I(r_0) = 0$.

Релаксация решетки. Вблизи сингулярных граней средние смещения атомов из узлов идеальной решетки направлены вдоль нормали, т.е. релаксация решетки не имеет тангенциальных составляющих. Будем использовать кристаллографическую систему координат с осью z, направленной, как обычно, вдоль внешней нормали. При этом межплоскостные расстояния выражаются соотношением

$$d_I = d + \bar{q}_z^{I-1} - \bar{q}_z^I,\ I = 1, 2, 3, \ldots . \qquad (9)$$

Подставляя сюда решение уравнений для моментов (1) первого порядка, находим

$$d_1 = d - \frac{\Theta}{4f^2}\left\{g + \frac{\Theta}{2f}\left[\frac{11}{2}\frac{g^3}{f^2} - \frac{73}{12}\frac{gh}{f} + \frac{5k}{4} + \frac{25g}{r_0^2} + \frac{21f}{2r_0^3}\right]\right\},$$

$$d_2 = d - \frac{\Theta^2}{32f^3}\left[\frac{g}{f}\left(\frac{g^2}{f} - h\right) + \frac{4f}{r_0^3}\right],\ d_I \approx d = a, \qquad (10)$$
$$I \geq 3.$$

Отсюда видно, что в квадратичном по температуре приближении изменяются по сравнению с идеальным кристаллом два межплоскостных расстояния (в линейном приближении – одно). Для кристаллов с нормальным тепловым расширением $d_1 > d_2 > d$. На рис. 1 показаны коэффициенты теплового расширения межплоскостных расстояний $\alpha_I = [1/d_I(0)]\partial d_I/\partial\Theta$, рассчитанные с использованием потенциала Морзе

$$\Phi(r) = \varepsilon[e^{2\alpha(r_0 - r)} - 2e^{\alpha(r_0 - r)}],\ \alpha r_0 = 6. \qquad (11)$$

При $\Theta^* = \Theta/\varepsilon \leq 0.25$ для первого межплоскостного расстояния справедливы неравенства

$$1.56 \leq \alpha_1/\alpha_2 \leq 2.22,\ (\alpha = \alpha_I \text{ при } I \geq 3). \qquad (12)$$

Величина α_2 превышает α не более, чем на 3%.

Динамика решетки вблизи поверхности {001}. Для среднеквадратичных отклонений атомов

$$D_\alpha^I = \overline{(q_\alpha - \bar{q}_\alpha)^2}^I,\ \alpha = x, y, z,\ I = 0, 1, 2, \ldots$$

получаются следующие выражения:

$$D_z^0 = \frac{\Theta}{f}\left[1 + \frac{3\Theta}{4f^2}\left(\frac{5}{3}\frac{g^2}{f} - h - \frac{5f}{r_0^2}\right)\right],$$

$$D_z^1 = \frac{\Theta}{2f}\left[1 + \frac{5\Theta}{8f^2}\left(\frac{g^2}{f} - h + \frac{16f}{5r_0^2}\right)\right],$$

$$D_\alpha^0 = \frac{\Theta}{2f}\left[1 + \frac{\Theta}{2f^2}\left(\frac{g^2}{f} - h - \frac{g}{r_0} + \frac{6f}{r_0^2}\right)\right], \qquad (13)$$

$$D_\alpha^1 = \frac{\Theta}{2f}\left[1 + \frac{\Theta}{2f^2}\left(\frac{g^2}{f} - h + \frac{9}{2}\frac{f}{r_0^2}\right)\right],\ \alpha = x, y,$$

$$D_\alpha^I = D_{id} = \frac{\Theta}{2f}\left[1 + \frac{\Theta}{2f^2}\left(\frac{g^2}{f} - h + \frac{4f}{r_0^2}\right)\right],$$
$$I \geq 2,\ \alpha = x, y, z.$$

Таким образом, в двух слоях, параллельных поверхности, увеличиваются амплитуды колебаний атомов по сравнению с амплитудами в более

глубоких слоях. Наибольшее возрастание (в 1.4 - 1.75 раза) имеет место в поверхностном слое в направлении нормали. Отличие амплитуд таких колебаний в следующем слое от значений в идеальном кристалле не превышает 1.5% и обусловлено ангармонизмом, как и изменение амплитуд в этих слоях в тангенциальных направлениях, которое еще меньше. Температурная зависимость среднеквадратичных отклонений атомов представлена на рис. 2.

Центральные моменты третьего порядка в квадратичном по температуре приближении отличны от нуля для атомов поверхностного слоя:

$$\overline{(q_z-\bar{q}_z)^3}^0 = -\frac{g\Theta^2}{f^3},\quad \overline{q_\alpha^2(q_z-\bar{q}_z)}^0 = -\frac{\Theta^2}{4r_0f^2}, \quad (14)$$

$$\alpha = x, y,$$

т.е. существует асимметрия их колебаний вдоль нормали. При $\Theta = 0.25\varepsilon$ имеем

$$\left[\overline{(q_z-\bar{q}_z)^3}^0\right]^{1/3} \approx 0.06r_0.$$

Согласно рис. 2, это значение близко к величине $(D_z^0)^{1/2}$, выражающей эффективную амплитуду колебаний, что свидетельствует о сильной асимметрии колебаний атомов поверхностного слоя в нормальном направлении.

Для моментов четвертого порядка в данном приближении справедливы формулы

$$\overline{q_\alpha^2 q_\beta^2}^I = (1+2\delta_{\alpha\beta})\,\overline{q_\alpha^2}^I\,\overline{q_\beta^2}^I. \quad (15)$$

Термодинамические функции поверхности. Используя найденные ранее моменты (10), (13), (14) и формулы (2) - (5), получим аналогично тому, как это делалось в [15 - 18], выражение для плотности поверхностной свободной энергии исследуемой грани:

$$\sigma^0(001) = \frac{1}{2b_{001}}\left[\varepsilon + \Theta \mathrm{Sp}\,\hat{e} - \Theta\ln 2 - \frac{\Theta^2}{f^2}\left(\frac{17}{48}\frac{g^2}{f} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{3}{16}h - \frac{g}{r_0} - \frac{11f}{4r_0^2}\right)\right], \quad (16)$$

где $b_{001} = a^2$.

Квантовая поправка и поправка второго порядка теории возмущений имеют вид

$$\sigma^Q(001) = \frac{-\hbar^2}{24m\Theta b_{001}}\left[f - \frac{2\Theta}{fr_0}\left(g + 2\frac{f}{r_0}\right)\right], \quad (17)$$

$$\sigma^2(001) = \frac{\Theta}{4b_{001}}\left[-\frac{1}{4} + \mathrm{Sp}\,\hat{e} + \frac{\Theta}{f^2}\left(\frac{3}{16}\frac{g^2}{f} - \frac{h}{16} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{g}{r_0} + \frac{15}{4}\frac{f}{r_0^2}\right)\right].$$

Отметим отсутствие в выражении (16) членов вида $\hat{e}^2$ и слагаемых вида $\Theta\hat{e}$ в (17). Это связано с

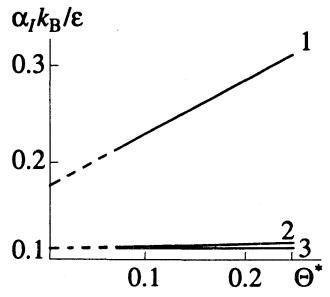


Рис. 1. *Коэффициенты теплового расширения межплоскостных расстояний: 1 – первого, 2 – второго, 3 – последующих.*

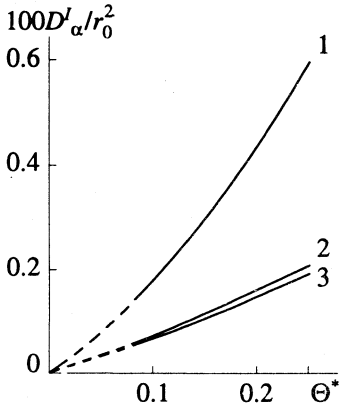


Рис. 2. *Среднеквадратичные смещения атомов вблизи грани {001} ПК-кристаллов: 1 – D_z^0, 2 – $D_\alpha^0 \approx D_z^l$, 3 – $D_{id} \approx D_\alpha^l$, $\alpha = x, y$.*

тем, что единственная разрываемая в процессе образования поверхности связь нормальна к данной поверхности. Вклад σ^2 в линейном по температуре приближении составляет 18%, в квадратичном – 33.8%, что превышает соответствующие вклады для ГЦК-[15 - 16] и ОЦК-[17 - 18] кристаллов. Это связано с меньшим числом ближайших соседей в случае ПК-решетки.

Суммирование (16), (17) позволяет найти полную величину плотности поверхностной свободной энергии, из которой с помощью уравнения Шаттлворта [21, 22] получается поверхностное напряжение:

$$\gamma_{\alpha\alpha}(001) = 3\Theta/4b_{001},\quad \gamma_{\alpha\beta} = 0,\quad \alpha \neq \beta = x, y.$$

Тогда поверхностное натяжение

$$\gamma = \frac{1}{2}\mathrm{Sp}\hat{\gamma} = \frac{3\Theta}{4b_{001}}$$

является положительной величиной и в данном приближении не зависит от вида потенциала межатомного взаимодействия $\Phi(r)$. Аналогичными свойствами обладает величина $\gamma(001)$ для ОЦК-кристалла [17]. Поверхностное натяжение граней {110} и {111} ОЦК-кристаллов [17 - 18], а

также всех сингулярных граней ГЦК-кристаллов [15 - 16] отрицательно.

Отметим, что изученная система может быть использована в качестве системы сравнения при исследовании адсорбции на твердых адсорбентах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
2. Межфазовая граница газ–твердое тело // Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970.
3. Современная теория капиллярности // Под. ред. А.И. Русанова и Ф.Ч. Гудрича. Л.: Химия, 1980.
4. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
5. *Zubov V.I.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 72. P. 71, 385.
6. *Zubov V.I.* // Ann. Phys. (Leipzig). 1975. V. 33. P. 103.
7. *Zubov V.I.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 111. P. 417.
8. *Zubov V.I., Teixeira Rabelo J.N.* // Ibid. 1986. V. 138. P. 433.
9. *Зубов В.И., Баньеретсе Ф., Тейшейра Рабело Ж.Н., Третьяков Н.П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 8. С. 2248, 2250.
10. *Зубов В.И., Баньеретсе Ф.* // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 1026.
11. *Зубов В.И., Баньеретсе Ф.* // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1693.
12. *Зубов В.И., Баньеретсе Ф., Мамонтов И.В.* // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2017.
13. *Zubov V.I., Banyeretse F., Tretyakov N.P., Mamontov I.V.* // Int. J. Mod. Phys. 1990. V. B4. N. 2. P. 317.
14. *Zubov V.I., Banyeretse F.* // Ibid. N. 3. P. 479.
15. *Зубов В.И., Морохов И.Д., Третьяков Н.П.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 3. С. 20.
16. *Zubov V.I., Tretyakov N.P.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 164. P. 409.
17. *Zubov V.I., Mamontov I.V., Tretyakov N.P.* // Int. J. Mod. Phys. 1992. V. B6. N. 2. P. 197.
18. *Zubov V.I., Mamontov I.V.* // Ibid. 1992. V. B6. N. 2. P. 221.
19. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
20. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963.
21. *Shuttleworth R.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. A63. P. 444.
22. *Herring C.* // Structure and Properties of Solid Surfaces. Chicago: Chicago Press, 1953. P. 5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.42.062+547.633.6

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА ИОНИЗАЦИЮ ИНДИКАТОРОВ В СЛОЕ ШТЕРНА КАТИОННЫХ МИЦЕЛЛ

© 1993 г. Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. П. Логинова, В. Н. Клещевникова

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 29.04.92 г.

Предложены оценки потенциала слоя Штерна мицелл цетилтриметиламмония при различных концентрациях ионов Br^- в водной фазе. На основании электростатической модели определена константа ионного обмена $K_{Cl}^{Br} = 3.4 \pm 0.2$ на поверхности мицелл. Показано, что теория псевдофазного ионного обмена удовлетворительно описывает протолитические свойства солюбилизированных индикаторов (четыре сульфофталеина и метилоранж); значения $K_a^m = [H^+]_m [In]_m / [HIn]_m$ практически постоянны при $0.005 \le C_{Br} \le 1.0$ моль/л в диапазоне кислотности от $pK_a^m = 3.2$ до $pK_a^m = 11.9$.

Мицеллы ионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются удобной модельной системой для изучения особенностей коллоидного состояния и поверхностных явлений [1]. Один из способов изучения свойств мицелл и механизмов реакций в мицеллярной псевдофазе состоит в исследовании протолитических свойств индикаторов (In), солюбилизированных поверхностью мицелл. Особенный интерес представляют солевые эффекты – изменения pK_a солюбилизированных индикаторов, происходящие под влиянием инертных солей. По возможности описания наблюдаемых эффектов в рамках тех или иных теоретических представлений можно судить об адекватности существующих моделей мицеллярных систем.

В данной работе представлены результаты исследования влияния солей на ионизацию индикаторов сульфофталеинового (СФ) ряда (бромфенолового синего (БФС), бромкрезолового зеленого (БКЗ), бромтимолового синего (БТС) и тимолового синего (ТС)) и метилоранжа (МО), солюбилизированных мицеллами катионного ПАВ цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ), в широком интервале концентраций электролитов (бромид и хлорид калия, c_S от 0.005 до 4.00 моль/л).

Ионизацию сульфофталеинов отражает уравнение:

$$HIn^- \rightleftharpoons H^+ + In^{2-}, \quad K_a^a. \qquad (1)$$

Значения кажущихся (apparent) констант ионизации (K_a^a) определяли при помощи спектрофотометрического метода; значения pH в объеме водной фазы создавали ацетатными, фосфатными, боратными и 4-аминопиридиниевыми буферами, а также HBr и HCl, и измеряли с помощью стеклянного электрода в ячейке с переносом. Опыты проводили при концентрации ЦТАБ (фирмы "Serva") $c = 3 \times 10^{-3}$ моль/л; критическая концентрация мицеллообразования в воде $c_c = 8 \times 10^{-4}$ моль/л. Методика опытов аналогична описанной ранее [2]; желтые (HIn^-) и синие (In^{2-}) формы сульфофталеинов солюбилизированы и локализованы в слое Штерна [3 - 6], причем введение инертных солей, как показали спектральные исследования, не приводит к вытеснению красителей в водную фазу. В случае МО значения K_a^a характеризуют превращение оранжевой формы HIn^{+-} в желтую In^- [4 - 6]. Опыты проведены в условиях, когда на одну мицеллу ЦТАБ приходится не более одной молекулы индикатора. Погрешность определения величин pK_a^a – в среднем ±0.02. Все опыты проведены при 20°C.

В присутствии мицелл катионных ПАВ значения pK_a^a исследованных индикаторов уменьшаются по сравнению со значениями в воде (pK_a^w) и вновь возрастают при добавлении в мицеллярную среду солей KCl или KBr. Во всех случаях получены линейные зависимости величин pK_a^a от логарифма концентрации и активности противоиона (коэффициенты активности ионов Cl^- и Br^- рассчитаны по уравнениям гидратационной теории [7], концентрация противоионов в условиях опытов практически равна концентрации соли c_S). Коэффициенты регрессии

$$pK_a^a = B + b \lg a_{Br} = B' + b' \lg c_S \qquad (2)$$

приведены в табл. 1; от –0.985 до –0.998.

Таблица 1. Параметры зависимости (2) для разных индикаторов (20°C, KBr)

Параметр	БФС	БКЗ	БТС	ТС	МО
b'	0.83	0.81	0.88	0.77	0.90
b	0.90	0.88	0.96	0.83	0.98
B'	3.95	5.13	8.28	10.41	1.88
B	4.13	5.31	8.47	10.57	2.09

Согласно электростатическому подходу [3 - 6],

$$pK_a^a = pK_a^i - \psi(F/2.303RT), \qquad (3)$$

где pK_a^i – "внутренняя" (intrinsic) константа ионизации

$$pK_a^i = pK_a^w + \lg(\gamma_{In}/\gamma_{HIn}) + \lg(f_{In}^m/f_{HIn}^m), \qquad (4)$$

γ – коэффициенты активности переноса из воды в мицеллярную фазу, f^m – концентрационные коэффициенты активности солюбилизированных форм. Константа K_a^i связана с константой ионизации в мицеллярной фазе K_a^m

$$K_a^m = [H^+]_m[In]_m/[HIn]_m$$

соотношением

$$pK_a^i = pK_a^m - \lg\gamma_{H^+}. \qquad (5)$$

Нижний индекс "m" относится к активностям (концентрациям) солюбилизированных форм. Параметр ψ в уравнении (3) – потенциал слоя Штерна, который зависит от активности потенциалопределяющих ионов (катионов ПАВ) в объеме раствора [8]:

$$\psi = \psi_0 + (2.303RT/F)\lg a_{ЦТА}. \qquad (6)$$

При добавлении солей константа pK_a^i практически не изменяется; член, содержащий величину f^m, по-видимому, близок к нулю [6]. Тогда, как следует из уравнения (3), солевой эффект определяется влиянием соли на потенциал слоя Штерна.

Согласно общепринятым представлениям, противоионы входят в состав мицеллы, располагаясь между ионными "головками" ПАВ и уменьшая их взаимное отталкивание [9]. Влияние противоионов на потенциал слоя Штерна может быть выражено на основе квазихимической модели, представляющей процесс мицеллообразования как обратимую химическую реакцию агрегации ионов ПАВ и противоионов:

$$\nu_{ЦТА}ЦТА^+ + \nu_X X^- \rightleftharpoons M^{\nu_{ЦТА}-\nu_X}, \qquad (7)$$

символ М относится к мицелле, $\nu_{ЦТА}$ и ν_X – числа агрегации, играющие роль стехиометрических коэффициентов. Для мицелл катионных поверхностно-активных веществ $\nu_{ЦТА} > \nu_X$. Являясь достаточно грубым приближением, квазихимическая модель тем не менее обеспечивает удовлетворительное описание термодинамических функций мицеллообразования [10] и изотерм поверхностного натяжения [11], что, по мнению Русанова, свидетельствует о слабой зависимости чисел агрегации от концентрации мицелл.

В соответствии с законом действия масс (ЗДМ) для реакции (7) активность потенциалопределяющих ионов может быть выражена уравнением:

$$\lg a_{ЦТА} = \frac{1}{\nu_{ЦТА}}\lg(a_M/K) - \frac{\nu_X}{\nu_{ЦТА}}\lg a_X, \qquad (8)$$

где a_M и a_X – активности мицелл и противоионов, K – константа ЗДМ. Из условий материального баланса равновесная концентрация противоионов равна:

$$[X^-] = c_S + c - \nu_X c_M \approx c_S, \qquad (9)$$

а их активность $a_X = f_X c_S$.

Подстановка (8) в (6) и, далее, в (3) приводит к зависимости:

$$pK_a^a = pK_a^i - \psi_0(F/2.303RT) - \\ - \frac{1}{\nu_{ЦТА}}\lg(a_M/K) + \frac{\nu_X}{\nu_{ЦТА}}\lg a_X, \qquad (10)$$

которая соответствует наблюдаемому экспериментально повышению константы pK_a^a при увеличении концентрации соли. В рамках обсуждаемой модели угловой коэффициент уравнения (2) (табл. 1, параметры b, b') приобретает смысл отношения чисел агрегации противоионов и ионов ПАВ и равен доле нейтрализованных противоионами "головок" ПАВ в мицелле или степени связывания противоионов (β в обзоре [9]). Линейность зависимости pK_a^a от $\lg c_S$ в диапазоне концентраций KBr от 0.005 до 4 моль/л подтверждает высказанное в обзоре [9] мнение о том, что степень связывания противоионов практически не зависит от их концентрации. С другой стороны, в соответствии с уравнением (10), линейная зависимость возможна лишь при $\nu_{ЦТА}^{-1}\lg a_M = \text{const}$, что не согласуется с фактом роста мицелл ЦТАБ при добавлении бромидов [9] и свидетельствует об ограниченности квазихимической модели.

Наиболее спорным моментом представляется способ учета мицелл в уравнении ЗДМ. Аналогичные уравнения линейной зависимости pK_a^a от $\lg c_S$ получены в работах Габорио [12]. В качестве исходных предпосылок им использованы допущение о постоянной активности ионов ПАВ в фазе мицеллы и эмпирическая связь между критической концентрацией мицеллообразования c_c и кон-

центрацией противоионов X^+ (в работе [12] исследованы анионные ПАВ):

$$\lg c_c + b\lg c_X = \text{const},$$

что соответствует включению третьего слагаемого уравнения (10) в постоянную составляющую константы pK_a^a.

Однако физический смысл параметра b в работах Габорио не обсуждался; указано лишь, что $b \le 1/z$, где z – заряд противоиона. Ромстед, приводя аналогичное выражение для c_c анионных ПАВ в присутствии NaCl, указывает, что b равно степени связывания противоинов [13].

Заниженные по сравнению с теоретическим ($2.303RT/F$) значения углового коэффициента в уравнении потенциала слоя Штерна получены экспериментально и в других работах [14]. Это, по-видимому, также объясняется наличием при логарифме активности противоионов множителя, равного отношению чисел агрегации противоионов и ионов ПАВ. Авторы [14] выразили потенциал ψ через химические потенциалы и, следовательно, активность не потенциалопределяющих ионов, как в [8] и в уравнении (6), а противоионов. Поэтому причина отклонений экспериментальных значений углового коэффициента от значения $2.303RT/F$ в [14] осталась невыясненной.

Снижение потенциала слоя Штерна с ростом концентрации c_S и соответствующие изменения pK_a^a рассматриваются в литературе как следствие насыщения слоя Штерна сильными электролитами [15] или "разрядки" мицелл в результате адсорбции противоинов [16, 17]. Смысл этих терминов нуждается в уточнении в соответствии с фактом постоянства $b = \nu_X/\nu_{ЦТА}$ во всем диапазоне c_S. Речь здесь должна идти не о включении дополнительных противоионов в слой Штерна, как в [15], а лишь о повышении их активности в растворе, в частности, в слое Гуи–Чепмена, и усилении воздействия окружения на потенциалопределяющие ионы слоя Штерна (термин "экранирование" в работе [18]).

Замена KBr на KCl при исследовании ионизации БФС привела к более низким значениям pK_a^a и параметров уравнения (2): $B = 3.60 \pm 0.09$; $b = 0.79 \pm 0.09$; $B' = 3.45 \pm 0.08$; $b' = 0.73 \pm 0.08$. В работах Габорио [12] влияние противоионов разной природы на величину c_c и, следовательно, потенциал слоя Штерна описывается уравнениями, содержащими параметр селективности S_i:

$$\psi = \psi_0' - (2.303RT/F)\lg\left(a_j^{b_j} + \sum_{i \ne j} S_i a_i^{b_i}\right). \qquad (11)$$

Символ j относится к противоиону, для которого параметр селективности условно принят равным единице. Отсюда следует, что замена противоионов сорта j на i соответствует изменению свободного члена зависимости (2) на величину $\lg S_i$. Тогда

$$-\lg S_i = pK_{a,j}^a - pK_{a,i}^a - b_j\lg a_j + b_i\lg a_i, \qquad (12)$$

где $pK_{a,j}^a$ и $pK_{a,i}^a$ соответствуют средам, содержащим противоионы только одного сорта. По результатам измерений констант pK_a^a индикатора БФС в присутствии KBr и KCl был рассчитан параметр S_{Cl} для мицелл ЦТАБ ($j = Br^-$). Значения $\lg S_{Cl}$ оказались практически постоянными в диапазоне концентраций солей от 0.02 до 2 моль/л. Среднее значение $\lg S_{Cl} = -0.53 \pm 0.02$ ($n = 11$, где n – число значений c_S), тогда $S_{Cl} = 0.29$, $S_{Cl}^{-1} = 3.4$, что близко к значениям коэффициента селективности мембраны, содержащей цетилтриметиламмоний, $K_{Br,\,Cl}^{Pot} = 0.25$ [19] и константы обмена Cl^- на Br^- для мицелл ЦТАБ: $K_{Cl}^{Br} = 2.7$ [20]. Концентрационное значение $S'_{Cl} = 0.32$.

Для дополнительной проверки работоспособности обсуждаемой модели была изучена ионизация БФС в мицеллярной среде, содержащей противоионы двух сортов – Cl^- и Br^- в соотношении 2 : 1. Уравнение

$$pK_a^a = 3.95 + \lg(c_{Br}^{0.83} + 0.32c_{Cl}^{0.73}) \qquad (13)$$

удовлетворительно описывает экспериментальные данные; различие измеренных и вычисленных по (13) значений pK_a^a не превышает по абсолютной величине 0.1.

Описание солевых эффектов в рамках электростатической теории позволяет оценить потенциал слоя Штерна на основании допущений относительно "внутренней" константы ионизации (см. уравнение (3)). Константу pK_a^i обычно принимают равной значениям pK_a^a данного индикатора в среде неионогенного ПАВ (НПАВ) [4, 6]. Однако опыт показывает, что характер влияния НПАВ на константу pK_a^a зависит как от природы НПАВ, так и от природы индикатора. Поэтому выбор "эталонного" НПАВ неоднозначен, а оценки ψ существенно различаются даже при использовании индикаторов одного и того же класса. Солюбилизацию индикаторов мицеллами НПАВ вряд ли можно признать удачной моделью неэлектростатической составляющей солюбилизации мицеллами ионогенных ПАВ: ионогенные и неионогенные ПАВ отличаются по природе гидрофильных частей, характеру сольватации, дифференцирующим свойствам [16].

Таблица 2. Оценки потенциала слоя Штерна, полученные с разными индикаторами (20°C, KBr)

c_S, моль/л	ψ, мВ				$\bar{\psi}$, мВ	ψ, мВ
	БФС	БКЗ	БТС	ТС	СФ	МО
0.005	131	137	152	121	135	
0.01	121	125	139	114	125	
0.02	108	103	122	105	109	
0.05	88	91	118	90	97	
0.08	75	77	102	76	82	
0.10	73	78	95	73	80	
0.15	65	70	82	64	70	65
0.20	55	61	75	58	62	60
0.50	34	40	69	37	45	41
0.75	27	34	47	29	34	36
1.00	20	29	33	22	26	19
2.00	5	16	22	10	13	4

Более подходящей оценкой величин pK_a^i, по нашему мнению, является значение pK_a^a в среде того же ионогенного ПАВ при максимально высоких концентрациях противоионов [16, 17]. При этом потенциал слоя Штерна минимален, хотя и не равен нулю. В данной работе pK_a^i принято равным pK_a^a при концентрации KBr, равной 4 моль/л, и составляет 4.34 (БФС), 5.62 (БКЗ), 8.98 (БТС), 10.85 (ТС) и 2.34 (МО). В табл. 2 приведены результаты расчета потенциала ψ по уравнению:

$$\psi = 58.2\,(pK^a_{a,\,c_S=4} - pK_a^a)\,.$$

Рассчитанные таким образом значения ψ характеризуют состояние слоя Штерна в месте локализации индикатора. Характер локализации (в частности, глубина погружения) зависит от природы индикатора, что может быть причиной различий значений ψ, полученных с помощью разных индикаторов. Среди исследованных сульфофталеинов заметно выделяется по значениям потенциала Штерна БТС, отличающийся от других сульфофталеинов большей гидрофобностью. В то же время значения ψ, полученные с МО, близки к среднему значению $\bar{\psi}$ для сульфофталеинов (табл. 2).

Другим подходом к описанию солевых эффектов в мицеллярных средах является теория псевдофазного ионного обмена (PIE) [5, 9, 13]. В ней солевой эффект сводится к обмену ионов OH^- в слое Штерна на анионы добавленной соли, что вызывает соответствующие изменения $[H^+]_m$ и, следовательно, повышение pK_a^a:

$$pK_a^a = pK_a^m + \lg\frac{K_W^m K_{OH}^{Br}}{K_W^w \beta s} + \lg[Br^-]\,, \qquad (14)$$

где K_W^w и K_W^m – ионное произведение воды в водной и мицеллярной фазах, s – концентрация катионных "головок" ПАВ в слое Штерна, β – доля "головок", нейтрализованных противоионами в слое Штерна,

$$[Br^-] = c_S + c_c + (c - c_c)(1 - \beta), \qquad (15)$$

что совпадает с оценкой по уравнению (9). Из уравнения (14) были найдены значения pK_a^m в диапазоне c_S от 0.005 до 1 моль/л. Численные значения параметров взяты из работы [5]: pK_W^m = 15.65, pK_W^w = 14.00 (25°C), β = 0.802, s = 3.0 моль/л, K_{OH}^{Br} = 10. Для изученных индикаторов наблюдался дрейф pK_a^m на 0.2 - 0.5, который уменьшился при использовании концентрационных значений pK_W^w, рассчитанных по уравнению Дэвис. Средние значения pK_a^m, представленные ниже, получены при 10 - 13 значениях c_S:

Индикатор	МО	БФС	БКЗ	БТС	ТС
pK_a^m	3.24 ± ± 0.06	5.35 ± ± 0.02	6.56 ± ± 0.03	9.61 ± ± 0.07	11.87 ± ± 0.05

Полученные оценки pK_a^m условны, так как условны использованные допущения: предположение о постоянстве величин K_{OH}^{Br} на всем интервале c_S и выбор значения K_{OH}^{Br} (по [21] значение K_{OH}^{Br} = 21); предположение о постоянстве отношения $\frac{K_W^m}{K_W^w}$ при 20 - 25°C; применение уравнения Дэвис для расчета коэффициентов активности ионов. Приближенность расчетов не позволяет проверить наличие более тонких эффектов, не учитываемых теорией PIE. Так, изменение β от 0.8 до 1.0 может привести к изменению pK_a^m лишь на 0 1; необнаружимо и возможное отличие от единицы множителя перед $\lg[Br^-]$ в уравнении (14).

В известной нам литературе до сих пор не удавалось наблюдать постоянство значений pK_a^m на столь протяженных диапазонах концентрации электролита и pH, к тому же – для различных красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
2. *Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 4. С. 900.
3. *Mukerjee P., Banerjee K.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. N. 12. P. 3567.
4. *Funasaki N.* // Nippon Kagaku Kaishi. 1976. N. 5. P. 722.
5. *Funasaki N.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. N. 15. P. 1998.
6. *Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1989. V. 85. N. 3. P. 521, 537, 561.
7. *Bates R.G., Robinson R.A.* // Ion-Selective Electrodes Conference. Budapest, 1977. Budapest, 1978. P. 3.
8. *Лайтинен Г.А.* Химический анализ. М.: Химия, 1966. С. 169.
9. *Bunton C.A., Savelli G.* // Adv. Phys. Org. Chem. 1986. V. 22. P. 213.
10. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 3. С. 513.
11. *Прохоров В.А., Русанов А.И.* // Там же. 1990. Т. 52. С. 1109.
12. *Dorion F., Charbit G., Gaboriaud R.* // J. Colloid. and Interface Sci. 1984. V. 101. N. 1. P. 27.
13. *Romsted L.S., Zanette D.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N. 16. P. 4690.
14. *Заев Е.Е., Зайцев Н.К., Кузьмин М.Г.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 8. С. 1147.
15. *Diaz Garcia M.E., Sanz-Medel A.* // Talanta. 1986. V. 33. N. 3. P. 255.
16. *Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н., Рубцов М.И. и др.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 122.
17. *Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н.* // Там же. 1990. Т. 312. № 2. С. 397.
18. *Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 140. N. 5. P. 493.
19. *Pungor E., Tóth K., Hrabéczy-Pall A.* // Pure and Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 1913.
20. *Loughlin J.A., Romsted L.S.* // Colloids and Surfaces. 1990. V. 48. P. 123.
21. *Bartet D., Gamboa C., Sepulveda L.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N. 3. P. 272.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.7

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА АДСОРБЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГОЛЬНЫМИ ВОЛОКНАМИ

© 1993 г. И. В. Шевелева, А. В. Войт, Н. В. Зрянина

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

Поступила в редакцию 16.06.92 г.

Изучена адсорбция ароматических веществ из кислых и щелочных водно-солевых растворов различными типами активированных углеродных волокон (АУВ). Выявлен наиболее эффективный адсорбент среди отличающихся по текстуре АУВ. Установлено, что полученные изотермы адсорбции аппроксимируются уравнением Дубинина–Астахова. Показано преимущество безреагентного способа (по сравнению со щелочной регенерацией) восстановления адсорбционной емкости волокон.

Адсорбция из водных растворов лежит в основе многих технологических процессов и приобретает особое значение при глубокой очистке различных растворов, загрязненных органическими веществами. Наиболее распространенными адсорбентами являются гранулированные активированные угли (ГАУ), имеющие высокую адсорбционную емкость [1, 2]. Однако развитие химии углеродных материалов привело к созданию новых адсорбентов – активированных углеродных волокон (АУВ) [3], превосходящих по некоторым параметрам ГАУ. На адсорбционные свойства АУВ, как известно [3], влияют способы их получения и активирования, структура и текстура волокон, их поверхностные свойства. Поэтому представляло интерес изучить адсорбцию фенолов (обычных загрязнителей различных водных сред) отличающимися по типу (текстуре) волокнистыми углями (АУВ) при различных значениях кислотности раствора. Изменение pH среды обусловливает изменение поверхностных свойств адсорбента и условий его взаимодействия с адсорбатом, а также дает возможность выявить влияние заряда волокнистой поверхности на изменение адсорбционной емкости волокон. Изучение адсорбционного поведения АУВ позволит выбрать наиболее эффективный адсорбент и условия проведения адсорбционно-десорбционного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали адсорбцию фенола и его производных (*п*-нитрофенола, салициловой и сульфосалициловой кислот, *п*-аминофенола) углеродными микропористыми волокнами в виде жгута (АУВ-1), ткани (АУВ-2) и войлока (АУВ-3) из кислого (pH = 2) и щелочного (pH = 12) 1.0 н. раствора сульфата калия. Удельные площади поверхности адсорбентов равны соответственно 1350, 1250 и 930 м^2/г. Методики проведения адсорбционных и электросорбционных экспериментов описаны в [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние кислотности на адсорбцию фенолов изучено, в основном, для систем, содержащих ГАУ [2]. Аналогичные данные для АУВ, за исключением некоторых противоречивых результатов [5], практически отсутствуют. В работе [5] показано, что на углеродной ткани адсорбция фенола из щелочного раствора (pH = 10) превышает адсорбцию из кислого раствора (pH = 1). Такие данные вызывают сомнение. Как показывают результаты проведенного исследования, повышение или понижение pH раствора приводит соответственно к уменьшению или увеличению адсорбируемости фенолов на поверхности волокон. Это совпадает с изменением адсорбции фенолов на поверхности ГАУ [2] и обусловлено поглощением (в зависимости от pH раствора) различных ионных и молекулярных форм органического компонента, причем последние, как известно [2], адсорбируются предпочтительнее.

Экспериментальные изотермы адсорбции фенолов для различных типов волокон приведены на рис. 1, 2. Необходимо заметить, что изменение адсорбции веществ не всегда совпадает с изменением растворимости адсорбатов. Следовало, например, ожидать, что из кислого раствора поглощение *п*-аминофенола будет больше по сравнению с фенолом, так как растворимость последнего выше. В действительности получена обратная зависимость. Однако это объяснимо, если учесть, что адсорбаты присутствуют в растворе в различных формах. При избытке кислоты *п*-аминофенол протонирован по аминогруппе [2], что приводит к его частичной десорбции за счет электростатического отталкивания катиона от поверхности с положительным зарядом, приобретаемым углеродным материалом в кислой

среде [6]. Фенол в указанных условиях присутствует в растворе в молекулярной форме, которая адсорбируется на волокне в большей степени по сравнению с ионом *п*-аминофенола.

В кислой среде получены S-образные изотермы адсорбции для салициловой кислоты, что обусловлено более сильным взаимодействием адсорбата с растворителем, а также растворителя с полярной поверхностью адсорбента, в результате происходит вытеснение в раствор молекул органического вещества при их небольшом содержании в адсорбционной системе. При избытке щелочи в растворе адсорбционная емкость волокнистых углей по отношению к салициловой кислоте минимальна, несмотря на ее меньшую растворимость по сравнению с некоторыми изученными производными фенола. Это, вероятно, связано с тем, что при указанных условиях доминирует процесс десорбции двузарядного аниона с углеродной поверхности, имеющей отрицательный заряд в щелочной среде [6]. Последовательности адсорбируемости фенолов при различных pH раствора совпадают для АУВ и ГАУ [2]. Однако сравнение адсорбционных емкостей зернистых [1, 2, 7, 8] и волокнистых углей по отношению к фенолам свидетельствует о преимуществе АУВ, которые могут быть использованы для извлечения органических веществ из растворов в таких условиях, когда ГАУ не применимы вследствие их низкой поглотительной способности.

Хотелось бы отметить экстремальную зависимость адсорбции *п*-нитрофенола в щелочном растворе. Подобные зависимости описаны в работах [1, 8] и объясняются переориентацией или ассоциацией молекул адсорбата, приводящей к снижению величины адсорбции при возрастании концентрации органического компонента в растворе. В проведенном исследовании экстремальные закономерности получены только для тканого и войлочного адсорбентов. Это связано прежде всего со структурными особенностями различных типов АУВ, которые в различной степени обусловливают доступность волокнистой поверхности для молекул адсорбатов.

Приведенные на рис. 1, 2 изотермы адсорбции свидетельствуют также о влиянии текстуры волокон на различия адсорбции производных фенола. Из анализа данных следует, что в менее лабильной структуре ткани, в отличие от жгута, возникают стерические ограничения для поглощения молекул, отличающихся строением. Это приводит к большему различию в адсорбции производных фенола на ткани.

Полученные зависимости $\Gamma = f(c)$ по классификации Джайлса [1] за некоторым исключением относятся к *L*- или *H*-типу, т.е. должны описываться, соответственно, уравнениями Ленгмюра или Фрейндлиха. Однако математическая обработка данных при аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции уравнениями Ленгмюра (I), Фрейндлиха (II), БЭТ (III), Дубинина–Астахова (IV) и Фрумкина (V) показывает, что практически для всех изученных адсорбционных систем зависимости $\Gamma = f(c)$ с наименьшей дисперсией описываются уравнением Дубинина–Астахова. В табл. 1, 2 приведены в качестве примера некоторые результаты расчета для кислой среды. Из анализа полученных данных следует, что внешний вид изотерм сорбции не может даже качественно отразить механизм заполнения поверхности. Скорее всего, происходит объемное заполнение узких пор волокнистых углей, что характерно для микропористых поверхностей. Судя по

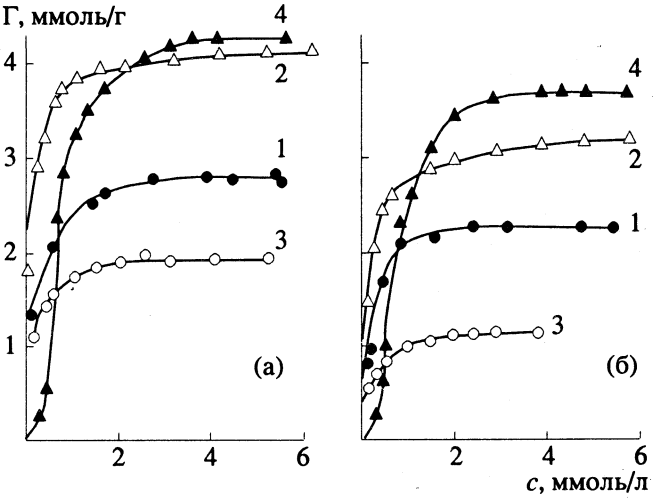


Рис. 1. *Изотермы адсорбции фенола (1), п-нитрофенола (2), п-аминофенола (3) и салициловой кислоты (4) для жгута (а) и ткани (б) в кислом 1.0 н. растворе сульфата калия.*

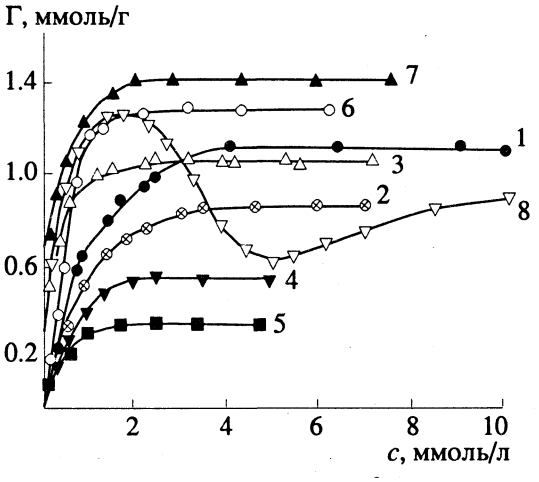


Рис. 2. *Изотермы адсорбции фенола (1, 2), салициловой кислоты (3 - 5), п-аминофенола (5, 6), п-нитрофенола (7, 8) для жгута (1, 3, 6, 7), ткани (2, 4, 8) и войлока (5) в щелочном 1.0 н. растворе сульфата калия.*

величинам характеристической энергии адсорбции, наиболее сильное взаимодействие всех исследованных веществ происходит с поверхностью жгута, что обусловливает его преимущество по сравнению с тканью и войлоком. Сравнение величин $\Gamma_{макс}$, а также зависимостей $\Gamma = f(c)$ свидетельствует о том, что независимо от состава среды и свойств адсорбата изменение поглотительной способности АУВ сохраняется в последовательности: жгут > ткань > войлок. Такая закономерность коррелирует с поверхностными свойствами волокнистых углей.

Таблица 1. Дисперсия неадекватности описания изотермы адсорбции различными уравнениями

Адсорбент	I	II	III	IV	V
			фенол		
АУВ-1	0.0130	0.0060	0.0120	0.00029	0.0010
АУВ-2	0.0240	0.0150	0.0110	0.00120	–
АУВ-3	0.0160	0.00420	0.0150	0.00032	–
			n-нитрофенол		
АУВ-1	0.0023	0.0670	0.0064	–	–
АУВ-2	0.0090	0.0150	0.0037	0.00110	0.0051
АУВ-3	0.0043	0.0660	0.0079	0.00370	–
			n-аминофенол		
АУВ-1	0.0160	0.0092	0.0160	0.00092	0.0740
АУВ-2	0.0300	0.0011	0.0028	0.00052	0.0081
АУВ-3	0.0094	0.0093	0.0091	0.00014	–

Таблица 2. Параметры уравнения IV

Адсорбент	$\Gamma_{макс}$, ммоль/г	E, кДж/моль	n
		фенол	
АУВ-1	2.88 ± 0.26	14.35 ± 0.39	3.65 ± 0.60
АУВ-2	2.50 ± 0.13	13.82 ± 0.37	3.37 ± 0.37
АУВ-3	2.46 ± 0.50	13.15 ± 0.39	1.35 ± 0.24
		n-нитрофенол	
АУВ-1	3.62 ± 0.06	18.91 ± 0.29	3.24 ± 0.27
АУВ-2	3.32 ± 0.06	16.70 ± 0.23	4.96 ± 0.47
		n-аминофенол	
АУВ-1	2.09 ± 0.45	12.50 ± 0.24	1.29 ± 0.54
АУВ-2	1.75 ± 0.27	11.45 ± 0.46	2.42 ± 0.65
АУВ-3	1.60 ± 0.23	11.29 ± 0.37	2.53 ± 0.13

Изменения кислотности среды можно достичь безреагентным способом за счет поляризации углеродной поверхности. При этом происходит генерирование H- или OH-ионов и, следовательно, подкисление или подщелачивание раствора [9]. Результаты проведенного исследования показывают, что увеличение заряда поверхности, в отличие от pH среды, являются определяющим фактором регулирования адсорбционных свойств волокон. Для некоторых исследованных веществ на рис. 3 представлены изотермы адсорбции, иллюстрирующие влияние отрицательного потенциала поверхности на поглотительную способность АУВ. Видно, что увеличение катодного заряда поверхности приводит к значительному снижению величины адсорбции вследствие усиливающегося электростатического отталкивания аниона от отрицательно заряженной поверхности. Видно также, что в отсутствие поляризации адсорбционная емкость волокна в щелочной среде гораздо выше, чем на заряженной поверхности адсорбента (при том же самом значении pH щелочного раствора). Отсюда следует, что одной только ионизации органических молекул, происходящей в щелочной среде, недостаточно для значительного уменьшения адсорбции фенолов, а следовательно, и для полного восстановления поглотительной способности волокон. Этого можно достичь лишь при изменении заряда поверхности, т.е. электрохимическая обработка углеродных волокон способствует восстановлению их адсорбционной емкости. Для адсорбента, насыщенного, например, сульфосалициловой кислотой, возможность удаления адсорбата с поверхности волокна связана только с поляризацией АУВ, так как реагентная обработка щелочным раствором не приводит к уменьшению адсорбируемости этой кислоты (рис. 3б).

Условия восстановления поглотительной способности АУВ изучали при различных значениях заряда поверхности и элюировании щелочным раствором. Обнаружено, что степень электродесорбции поглощенного вещества зависит как от типа волокна, так и от условий его поляризации. Эти закономерности иллюстрируют выходные кривые на рис. 4. Для осуществления регенерации адсорбента подача раствора прекращается, и волокно поляризуется до потенциала десорбции. В результате протекания фарадеевского процесса в приэлектродном пространстве генерируются OH-ионы, а в объеме слоя адсорбента накапливается органическое вещество в результате десорбции. Затем при прокачивании элюента (фонового раствора электролита) происходит практически полное (~90%) вымывание органического компонента (пик на выходной кривой) в меньший объем элюата, т.е. происходит концентрирование вещества. Повышение заряда поверхности усиливает десорбционные процессы и, следовательно,

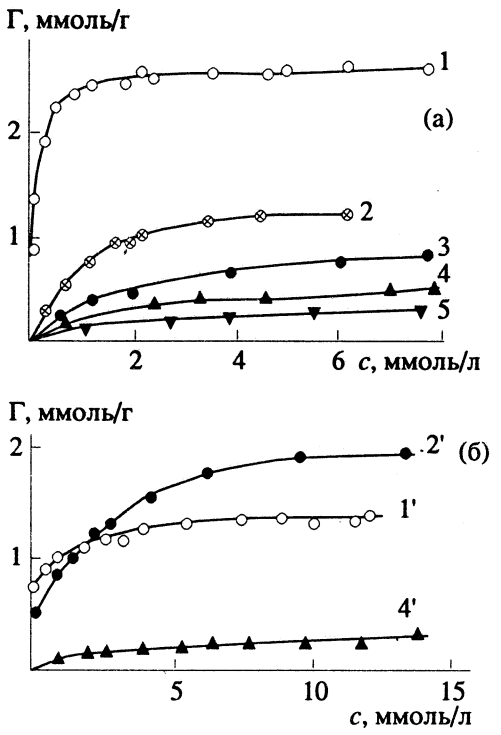


Рис. 3. *Изотермы адсорбции фенола (а) и сульфосалициловой кислоты (б) для жгута при потенциалах поверхности, равных 0(1, 1', 2, 2'), – 0.3 (3), – 0.6 (4, 4') и – 0.9 В (5); pH = 6(1, 1') и 12(2, 2', 3, 4, 4', 5).*

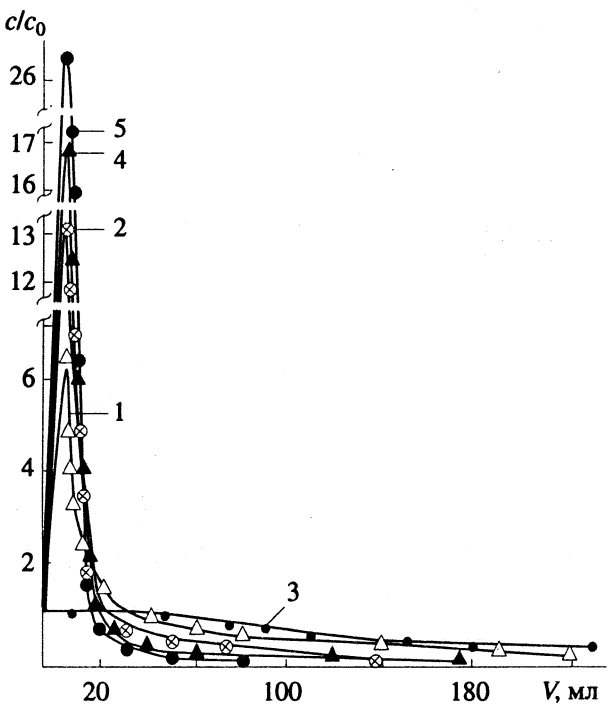


Рис. 4. *Выходные кривые фенола (1 - 4) и сульфосалициловой кислоты (5) при поляризации войлока (1, 2) и жгута (4, 5); 3 – десорбционная выходная кривая при регенерации неполяризованного жгута щелочным 1.0 н. (pH = 12) раствором сульфата калия; E = –0.7 (1) и –1.2 В (2, 4, 5).*

эффективность регенерации, оцениваемой по отношению c/c_0. Сравнение выходных кривых для различных АУВ позволяет судить о лучшей регенерации жгута по сравнению с войлоком. Более высокий пик выходной кривой для сульфосалициловой кислоты по сравнению с фенолом обусловлен тем, что двузарядный анион кислоты в отличие от однозарядного фенолят-иона более интенсивно удаляется с поверхности катода. Элюирование щелочным раствором в отсутствие поляризации не привело к полному удалению вещества с поверхности адсорбента (кривая 3, рис. 4), тогда как электрохимическая обработка поверхности позволяет полностью восстановить адсорбционную емкость волокна (без использования щелочных реагентов) и сконцентрировать органический компонент раствора.

Таким образом, показано, что среди изученных АУВ жгут является наиболее перспективным материалом для применения в адсорбционных системах. Извлечение органических веществ следует проводить в условиях их максимальной адсорбции, а емкость АУВ восстанавливать методом электрорегенерации с одновременным концентрированием адсорбата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giles C.H., McEwan T.H., Nakhwa S.N.* // J. Chem. Soc. 1960. N. 10. P. 3973.
2. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.* Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наук. думка, 1977. С. 223.
3. *Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В.* Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982. С. 272.
4. *Шевелева И.В., Хабалов В.В., Павлова Г.С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 166.
5. *Polovina M., Djuričic Lj., Lauševic M.* // CARBON'86. 4th Int. Carbon Conf., Baden-Baden, 30 juni - 4 juli, 1986. Proc. Baden-Baden, 1986. P. 722.
6. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. С. 252.
7. *Mastofa M.R., Samra S.E., Yousef A.M.* // Indian J. Chem. A.V. 28. N. 11. P. 945.
8. *Giles C.H., D'Silva A.P., Easton Y.A.* // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 47. N. 3. P. 766.
9. *Soffer A., Folman M.* // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 38. N. 1. P. 25.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.6:543.544

АДСОРБЦИЯ ИЗОМЕРОВ НИТРОФЕНОЛА ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ НА ГИДРОКСИЛИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ

© 1993 г. С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, Е. В. Сыроватская

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

Поступила в редакцию 22.06.92 г.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии измерены хроматограммы, определены времена удерживания и рассчитаны по методу Глюкауфа изотермы адсорбции изомеров нитрофенола на гидроксилированной поверхности кремнеземного сорбента Силасорб-600 из раствора в смеси бутанол-1–*н*-гексан. Показано, что удерживание и порядок выхода из колонки изомерных молекул соответствуют особенностям их электронной и геометрической конфигурации. Установлено, что увеличение концентрации бутанола-1 в гексане (от 4 до 6 об. %) приводит к уменьшению значений адсорбции в случае *пара-* и *мета*-изомеров и практически не влияет на адсорбцию *орто*-изомера. Выявлены различия в форме изотерм в области очень малых концентраций нитрофенолов: выпуклая к оси адсорбции у *пара-* и *мета*-изомеров и вогнутая – у *орто*-изомера.

В настоящее время в основном решена проблема получения эффективных колонок в жидкостной хроматографии (ЖХ), но вопросы селективности разделения во многом еще далеки от решения, что связано со сложностью межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбент–адсорбат–элюент. Поэтому необходимо более детальное изучение механизма адсорбции различных веществ на поверхности адсорбента и влияния на этот процесс состава подвижной фазы.

Исследование сорбции веществ из многокомпонентных растворов, особенно в области малых концентраций сорбатов, позволяет решать как теоретические вопросы современной физической химии (межмолекулярные взаимодействия в поверхностном и объемном растворах, механизмы сорбции, влияние химии и геометрии поверхности сорбента), так и практические задачи хроматографического разделения и определения компонентов сложных по составу смесей, препаративное выделение целевых компонентов и пр. Сложность измерения изотерм адсорбции из многокомпонентных систем статическим методом заключается в необходимости определения малых изменений содержания нескольких компонентов в жидкой фазе и поверхностном растворе на фоне высоких концентраций отдельных компонентов системы. Перспективными для таких исследований являются хроматографические методы. Так, метод газовой хроматографии обладает высокой чувствительностью и разрешающей способностью, а метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) является уникальным сочетанием изучаемой системы и измерительного инструмента.

В работе [1] предлагается система оценки селективности в ЖХ по отношению коэффициентов емкости и изменению свободной энергии сорбции для определенного набора производных бензола с различными неполярными и полярными заместителями. Для этих целей используемые вещества разделяют на три группы: I – алкилбензолы, полиметилбензолы; II – производные с полярными функциональными группами; III – дизамещенные производные – *орто-*, *мета-* и *пара*-изомеры. Эта система позволяет проводить оценку селективности разделения гомологов, изомеров и соединений разных классов, отличающихся природой полярных групп. Более полная информация о селективности хроматографической системы может быть получена из изотерм адсорбции разделяемых компонентов данной системы адсорбат–адсорбент–элюент. Особый интерес представляют соединения III группы – изомеры положения вследствие близости их физических свойств и трудности разделения.

Цель настоящей работы – изучение адсорбции веществ, относящихся к III группе, – изомеров нитрофенола – на гидроксилированном силикагеле из слабополярного элюента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в нормально-фазовом проявительном варианте жидкостной хроматографии на микроколоночном хроматографе МИЛИХРОМ-1 со шприцевым насосом (регу-

лировка скорости подвижной фазы в интервале 2 - 600 мкл/мин) и спектрофотометрическим детектором (спектральный диапазон 190 - 360 нм). Стальную колонку (62 × 2 мм) заполняли суспензионным способом гидроксилированным силикагелем Силасорб-600 с удельной поверхностью ~600 м^2/г и средним диаметром частиц ~5 мкм. В качестве элюента использовали *н*-гексан с модифицирующими добавками бутанола-1 (4 и 6 об. %).

Условия эксперимента: скорость потока элюента w = 30 мкл/мин, скорость движения диаграммной ленты самописца 3600 мм/ч; длина волны детектора 270 нм. Для *о*-нитрофенола хроматографирование проводили в двух диапазонах чувствительности детектора A = 0.8 или 1.6 ед. оптической плотности (о. е.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение изотерм адсорбции включало в себя два этапа: а) получение хроматограмм изомеров нитрофенола и б) расчет из полученных хроматограмм величин адсорбции и равновесных концентраций по методам [2 - 6]. Хроматограммы нитрофенолов снимали при разных объемах вводимой пробы в диапазоне от 0.5 до 2.5 мкл. Полученные хроматограммы представлены на рис. 1; 2.

По измеренным хроматограммам и объемам удерживания для различных проб нитрофенолов определяли значения адсорбции. Определение проводили исходя из основного уравнения хроматографии, которое связывает линейную скорость (u_c) перемещения вдоль колонки концентрации (c) вещества в жидкой фазе с объемной скоростью (w) потока элюента и с наклоном изотермы (dc_a/dc):

$$u_c = \frac{w}{V + V_a dc_a/dc}, \qquad (1)$$

где V и V_a – объемы жидкой фазы и адсорбционного слоя на единицу длины колонки соответственно; c_a и c – концентрация вещества в адсорбционном слое и подвижной фазе. Переходя от концентрации c_a в объеме поверхностного слоя к величине адсорбции a, отнесенной к единице массы адсорбента, получаем

$$a = \frac{1}{m}\int_0^c V_r' dc, \qquad (2)$$

где m – масса адсорбента в колонке, а V_r' – исправленный объем удерживания. Уравнение (2) позволяет найти зависимость $a = f(c)$, т.е. изотерму адсорбции.

Определив градуировочные коэффициенты линейной зависимости сигнала детектора от концентрации адсорбата в элюенте (табл. 1) и приняв массу адсорбента в колонке $m = 0.103 \pm 0.004$ г, мы рассчитали по методу Глюкауфа [2, 3] из хроматограмм значения адсорбции и соответствующие им равновесные концентрации нитрофенолов. Достаточно хорошее совпадение передней границы (*о*-нитрофенол) и задней границы (*м*- и *п*-нитрофенолы) хроматографических пиков, соответствующих разным пробам (рис. 1, 2) свидетельствует о том, что в колонке устанавливается адсорбционное равновесие и выбранные условия эксперимента позволили сильно ослабить и прак-

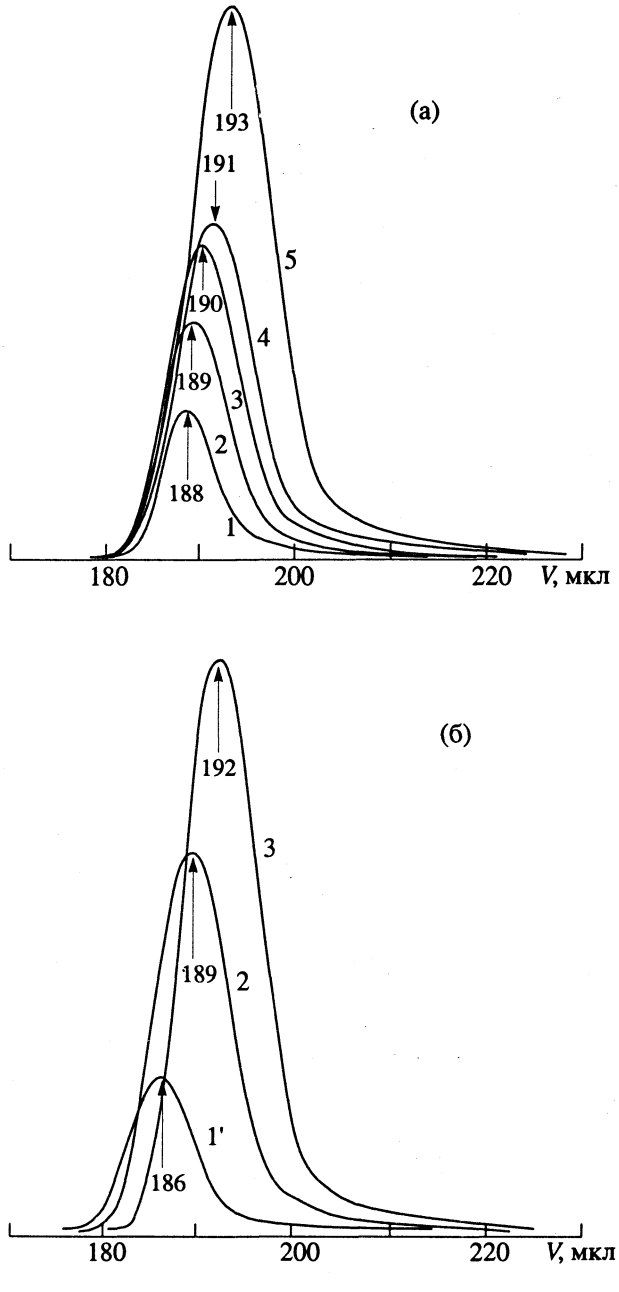


Рис. 1. *Хроматограммы о-нитрофенола для различных объемов пробы на силикагеле с гидроксилированной поверхностью (s = 600 м^2/г); элюент 4 об. % бутанола-1 в н-гексане. Оптическая плотность детектора A = 1.6 (а) и 0.8 о. е. (б); 1' – 0.5, 1 – 0.7, 2 – 1.0, 3 – 1.3, 4 – 1.5, 5 – 2.3 мкл.*

тически исключить влияние ряда диффузионных процессов на размывание хроматографических пиков. Следовательно, вполне правомерно использовать для расчета метод Глюкауфа [2, 3].

Результаты расчетов значений адсорбции и равновесных концентраций для *о*-, *м*- и *п*-нитрофенолов представлены в табл. 2. В качестве элюента использовался 4%-ный раствор бутанола-1 в *н*-гексане. На основании тех же хроматографических данных были рассчитаны значения адсорбции по методу, предложенному в работах [4 - 6], а именно с использованием одного хроматографического пика. Результаты расчета для нитрофенолов при элюировании 4- и 6%-ным раствором в элюенте представлены в табл. 3. На основании полученных данных построены изотермы адсорбции *о*-, *м*- и *п*-нитрофенолов при двух различных концентрациях модифицирующей добавки бутанола-1 в *н*-гексане (рис. 3).

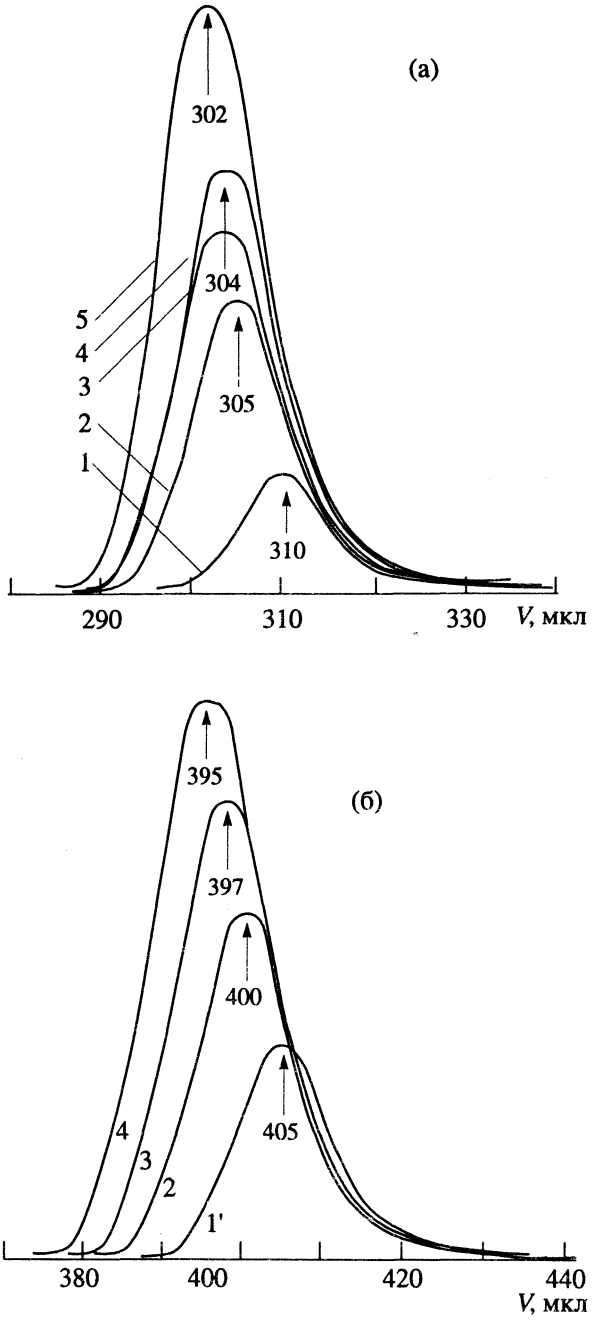


Рис. 2. *Хроматограммы м- (а) и п-нитрофенола (б) для различных объемов пробы на силикагеле с гидроксилированной поверхностью (s = 600 м²/г). Элюент 4 об. % бутанола-1 в н-гексане; A = 0.8 о. е.; 1 – 0.5, 1' – 0.7, 2– 1.0, 3 – 1.3, 4 – 1.5, 5 – 2.0 мкл.*

Из данных таблиц и рис. 3 видно, что хроматографический метод позволяет надежно измерять изотермы адсорбции адсорбатов из трехкомпонентного раствора в области очень низких концентраций. Так концентрация нитрофенолов в растворе изменялась от 0.17 до 6.8 мкг/мл, т.е. от 1.2 до 50 мкмоль/л. В этой области низких концентраций изотермы адсорбции нитрофенолов в рассмотренных системах были близки к линейным, однако, высокая чувствительность и надежность в измерении удерживаемых объемов – констант распределения, присущая методу ВЭЖХ, позволила и в этом случае выявить отклонения от линейности. Как видно из представленных на рис. 1 хроматограмм, для *о*-нитрофенола наблюдается совпадение передней границы хроматографических пиков для разных проб, и рост удерживания с увеличением пробы, что соответствует типу изотермы, выпуклой к оси концентрации. Для *м*- и *п*-изомеров хроматографические пики имеют растянутую заднюю границу (рис. 2), причем удерживание растет с уменьшением пробы; этому случаю соответствует изотерма, выпуклая к оси адсорбции.

Рассчитанные из изотермы адсорбции константы распределения $K = a/c$ *м*- и *п*-нитрофенолов систематически уменьшаются с ростом концентрации и возрастают в случае *о*-нитрофенола (см. табл. 2, 3), что хорошо согласуется с соответствующим изменением их объемов удерживания (рис. 2).

Обращает на себя внимание тот факт, что это соответствие лучше выполняется для констант, рассчитанных из одной хроматограммы по методу [4], чем по методу Глюкауфа [2, 3], когда расчет проводится по хроматограммам, полученным в разных опытах и возможен больший разброс в измерении удерживаемых объемов вследствие отклонений в скорости потока. Вместе с тем из рис. 3 и данных табл. 2 и 3 видно, что изотермы адсорбции *п*-нитрофенола, полученные по обоим методам расчета, практически совпадают, и соответственно совпадают значения констант распределения K при одинаковых равновесных концентрациях c. Очень близки значения K и удерживаемых объемов V_r' для одной и той же концентрации, если они выражены в одинаковой размерности. Так, например, при адсорбции *п*-нитрофенола

из 4%-ного раствора бутанола-1 в гексане для $c = 0.013$ мкмоль/мл значения K составляют по методу [2, 3] 2.52 мл/г, по методу [4] - 2.46 мл/г, а соответствующий объем удерживания $V_r' = 2.35$. Для *м*-нитрофенола $K = 1.50$ мл/г [2, 3], а $V_r' = 1.43$ мл/г при $c = 0.006$ мкмоль/мл; для *о*-нитрофенола $K = 0.28$ мл/г [2, 3] и $V_r' = 0.30$ мл/г при $c = 0.014$ мкмоль/мл. Таким образом, различие K и V_r' не превышает 7%. Превышение K над V_r' для *п*- и *м*-нитрофенолов (выпуклая изотерма) и занижение для *о*-нитрофенола (вогнутая изотерма), по-видимому, связаны с некоторым диффузионным размыванием их хроматографических пиков.

Расчет по методу [5, 6], учитывающий влияние диффузии, приводит к совпадению значений K и V_r'. Вид и расположение изотерм адсорбции нитрофенолов (рис. 3) хорошо согласуется с литературными данными о временах выхода из колонки изучаемых изомеров. Наибольшие значения объема удерживания и, следовательно, максимальные значения адсорбции соответствуют *п*-нитрофенолу, а минимальные значения адсорбции имеет *о*-нитрофенол. Введение нитрогруппы в молекулу фенола в *пара*-положение к гидроксильной группе приводит к наиболее неравномерному распределению зарядов в молекуле и увеличению дипольного момента до $\mu = 5.05$ D, в связи с чем возрастает удерживание *пара*-нитрофенола. В случае *о*-нитрофенола близкое пространственное расположение нитро- и гидроксигрупп приводит к образованию между ними внутримолекулярной водородной связи, уменьшению μ до 3.1 D и, как следствие, к резкому снижению адсорбции. Таким образом, наблюдается хорошее качественное согласие между величинами адсорбции (константами распределения, удерживаемыми объемами) и дипольными моментами нитрофенолов; в то же время нет линейной корреляции между $\lg K$ и μ. Это связано, по-видимому, с тем, что кроме электростатических (кулоновских) сил взаимодействий существенный вклад в удерживание нитрофенолов вносят специфические взаимодействия указанных веществ, образующих с силанольными группами поверхности кремнезема водородные связи.

В работе [7] показано, что имеется соответствие между уменьшением удерживания в ряду *п*-, *м*- и *о*-нитрофенолов в жидкостной хроматографии на кремнеземе и смещением их длинноволновой полосы при адсорбции из циклогексана, которое обусловлено образованием водородных связей между молекулами нитрофенолов и силанольными группами поверхности кремнезема. Там же показано, что введение добавок полярных веществ в циклогексан вызывает обратное смещение этих полос в коротковолновую область, в результате вытеснения молекул нитрофенолов с поверхности кремнезема молекулами полярных

Таблица 1. Градуировочные коэффициенты k уравнения $dc = kdh$ для изомеров нитрофенола

A	*орто-*	*мета-*	*пара-*
0.8	0.186	0.084	0.186
1.6	0.372	0.168	0.372

Таблица 2. Значения площади адсорбции ($s_{адс}$), высоты пика (H), концентрации (c) и адсорбции (a) для различных объемов пробы (V) *о*-, *п*- и *м*-нитрофенолов (элюент – 4% бутанола в гексане)

V, мкл	$s_{адс}$, см^2	H, см	$c \times 10^2$, мкмоль/мл	$a \times 10^2$, мкмоль/г	K, мл/г
о-нитрофенол, $A = 1.6$					
0.7	25.12	4.75	1.30	0.33	0.255
1.0	34.17	6.50	1.70	0.45	0.264
1.3	46.85	8.60	2.30	0.61	0.265
1.5	53.12	9.70	2.60	0.69	0.265
2.0	69.47	14.20	3.80	0.90	0.237
2.3	89.75	15.00	4.00	1.17	0.292
2.5	101.30	18.20	4.90	1.26	0.257
о-нитрофенол, $A = 0.8$					
0.5	20.2	4.25	0.60	0.14	0.233
0.7	34.4	7.25	0.97	0.22	0.227
1.0	59.3	10.50	1.40	0.39	0.278
1.3	94.9	15.70	2.08	0.61	0.305
1.5	97.6	19.70	2.60	0.63	0.242
п-нитрофенол, $A = 0.8$					
0.5	201.2	4.0	0.52	1.31	2.52
0.7	310.7	6.0	0.80	2.01	2.51
1.0	505.3	10.0	1.33	3.28	2.52
1.3	652.4	13.0	1.72	4.23	2.49
1.5	784.6	16.0	2.13	5.09	2.42
2.0	1071.4	21.5	2.80	6.95	2.48
м-нитрофенол, $A = 0.8$					
0.5	132.4	4.2	0.25	0.38	1.51
1.0	310.8	10.0	0.60	0.90	1.50
1.3	420.0	13.8	0.83	1.22	1.49
1.5	450.7	14.8	0.89	1.31	1.47
2.0	621.8	20.6	1.24	1.81	1.46

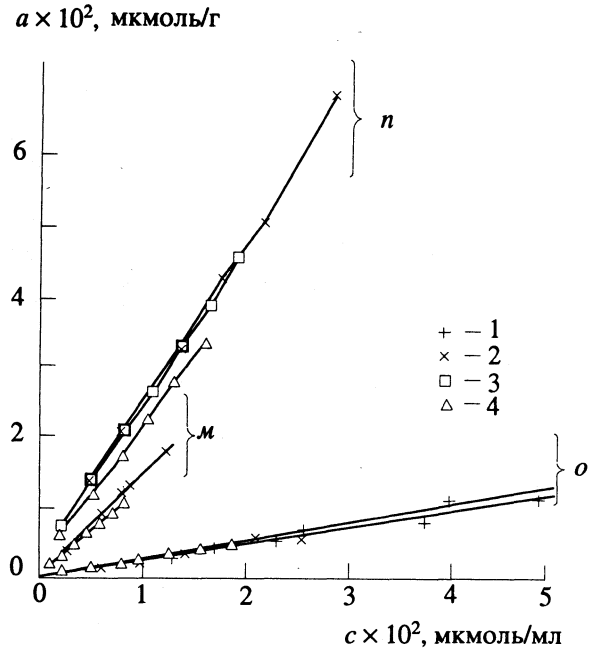


Рис. 3. *Изотермы адсорбции на силикагеле с гидроксилированной поверхностью п-, м- и о-нитрофенолов. Элюент: бутанол-1 (1 - 3 – 4, 4 – 6 об. %) в н-гексане; A = 1.6 (1) и 0.8 о. е. (2 - 4); 1, 2 – метод [2], 3, 4 – [4].*

добавок. Можно предположить, что при больших концентрациях спирта в элюенте, когда молекулы нитрофенолов полностью связываются в комплексы с молекулами добавок, т.е. полностью сольватированы, удерживание нитрофенолов будет определяться главным образом электростатическими взаимодействиями. Действительно, обработка данных [8, 9] показывает, что при содержании в *н*-гексане 12.5 об. % бутанола-1 наблюдается близкая к линейной зависимость логарифма относительного удерживаемого объема нитрофенолов от их дипольного момента.

Изменение вида изотерм в случае *орто*-изомера по сравнению с *мета*- и *пара*-изомерами связано с резким уменьшением константы K *о*-нитрофенола – в ~9 раз по сравнению со значением K *п*-нитрофенола, при этом для *о*-нитрофенола $K \ll 1$, в то время как для *м*- и *п*-изомеров $K > 1$.

Адсорбция нитрофенолов при использовании 4%-ной добавки бутанола-1 в *н*-гексан больше, чем при использовании 6%-ного раствора, причем различие в значениях уменьшается при переходе от *пара*- к *орто*-изомеру. Такой результат хорошо согласуется с изменением элюирующей силы подвижной фазы при введении модифицирующей полярной добавки: увеличение содержания полярного компонента (бутанола-1) приводит к блокированию части поверхности кремнезема, конкурентному вытеснению нитрофенолов с поверхности, а также к усилению взаимодействия вещество–элюент, а следовательно, к уменьшению адсорбции данного вещества. Практически полное исчезновение этого эффекта в случае слабо сорбирующегося *о*-нитрофенола связано, как уже отмечалось выше, с образованием внутримолекулярной водородной связи в данном изомере и ослаблением взаимодействий этого изомера с поверхностью силикагеля и полярным компонентом подвижной фазы.

Ранее было показано [10], что при описании зависимости удерживания бензола и его производных на колонке с силикагелем от содержания бутанола-1 в гексане необходимо, помимо адсорбционных взаимодействий молекул сорбата и модификатора с поверхностью адсорбента, учитывать также межмолекулярные взаимодействия в подвижной фазе. В работах [11, 12] нами было предложено следующее уравнение, учитывающее основные квазихимические равновесия хроматографической системы:

$$1/k' = 1/\varphi K_S (1 + K_{SM} M/L)\,[1 + (K_M - 1)M - K_{SM} SM/L^2 - K_{MM} M(1 - L^2)/L^2], \qquad (3)$$

где K_S, K_M и K_{SM}, K_{MM} – константы равновесия квазихимических реакций адсорбции – десорбции сорбата, модификатора и их ассоциации в подвижной фазе; S, M и L – мольные доли сорбата, модификатора и "основного" компонента подвижной фазы; φ – фазовое отношение хроматографической колонки.

В изученной нами системе сорбаты (нитрофенолы) и модификатор (бутанол-1) способны не только к конкурентной адсорбции на поверхности силикагеля, но и к образованию комплексов нитрофенол–спирт в растворе. При заметных концентрациях спирт может образовывать в *н*-гексане линейные самоассоциаты, тогда как концентрация нитрофенолов (0.002 - 0.05 мкмоль/мл) в элюенте на 5 - 6 порядков меньше концентрации бутанола-1 (437 и 656 мкмоль/мл), и образование самоассоциатов нитрофенолов маловероятно.

Для расчета констант K_S и K_{SM}, характеризующих специфическое взаимодействие гидроксильных групп нитрофенолов с силанольными группами поверхности силикагеля и оксигруппами спирта необходимо определить значения K_M и K_{MM}. Это можно сделать, используя в качестве сорбата нитробензол, отличающийся от нитрофенолов отсутствием гидроксильной группы и, как показано в [7], не образующий со спиртами ассоциатов. В данном случае взаимодействие типа сорбат–модификатор играет значительно меньшую роль (значение K_{SM} мало), и в уравнении (3) исчезают соответствующие члены. Обработка зависимости $1/k'$ для нитробензола от содержания бутанола-1 в *н*-гексане в области концентраций от 0.001 до 0.7 об. % спирта для колонки с силикагелем Силасорб-600 дало значения $K_M = 448$ и $K_{MM} = 1696$ [10].

Так как $k' = \varphi K$, а $S \ll M$, то из уравнения (3) получим

$$K_S = K(1 + K_{SM}M/L)\,[1 + (K_M - 1)\,M - K_{MM}M(1 - L^2)/L^2]. \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) значения констант адсорбционного равновесия нитрофенолов K_i при двух разных концентрациях модификатора M_i и решая совместно полученные уравнения, находим значения K_S и K_{SM} нитрофенолов. Для *пара-*, *мета-* и *орто*-изомеров они соответственно равны: K_S = 1057, 604 и 26.7; K_{SM} = 134, 125 и 17. Видно, что адсорбция *п-* и *м*-нитрофенолов из гексана больше, но одного порядка с бутанолом-1 (K_M = 448), а адсорбция *о*-нитрофенола – на порядок меньше. *о*-Нитрофенол из-за наличия внутримолекулярной водородной связи между нитро- и оксигруппой значительно труднее образует ассоциаты с бутанолом-1 в растворе (K_{SM} = 17), чем *п-* и *м*-нитрофенолы, характеризующиеся более высокими и близкими значениями K_{SM} = 134 и 125.

Рассчитанные из безразмерных констант K_S величины $K_S^* = V_a K_S$ (где V_a = 0.3 см^3/г), тождественно равные удерживаемым объемам нитрофенолов $V'_{R,S}$ из чистого *н*-гексана, составляют для *пара-*, *мета-* и *орто*-изомеров 317, 181 и 8.0 см^3/г и изменяются в той же последовательности, что и соответствующие значения K_i этих изомеров для 4%- и 6%-ных растворов бутанола-1 в гексане (табл. 2, 3), причем величины $K_S^* = V'_{R,S}$ значительно (в 30 - 150 раз) больше величин K_i. Это хорошо согласуется с сильным увеличением удерживания (в десятки раз) производных бензола на силикагеле при уменьшении концентрации бутанола-1 в гексане [10] и с тем фактом, что нитрофенолы вообще не выходят из колонки с силикагелем при элюировании *н*-гексаном.

Расчет K_S нитрофенолов с помощью широко применяемых уравнений Скотта и Купера и Снайдера, учитывающих только конкурентную адсорбцию сорбата и модификатора, дал заведомо заниженные значения K_S, которые превышают значения K_i этих соединений для 4%- и 6%-ных растворов бутанола-1 в *н*-гексане всего на 10 - 80%, что не соответствует экспериментальным данным. Это указывает на неправомерность экстраполяции величин удерживания, полученных в области 4 - 6 об. % бутанола-1, к его нулевой концентрации в элюенте с помощью упомянутых уравнений и на их непригодность при описании поведения изученной хроматографической системы.

Полученные данные показывают, что применение метода ВЭЖХ для изучения адсорбции из трехкомпонентных растворов позволяет на современном приборе (Милихром-1) достаточно надежно измерять изотермы адсорбции веществ в области очень малых концентраций и количественно оценивать межмолекулярные взаимодействия компонентов раствора (сорбата и модификатора) как с поверхностью адсорбента, так и в растворе, что важно для понимания механизма адсорбции из растворов и удерживания веществ из смешанного элюента в жидкостной хроматографии.

Таблица 3. Значения площади адсорбции ($s_{адс}$), высоты пика (H), концентрации (c) и адсорбции (a), полученные по методу [4] для *п-*, *м-* и *о*-нитрофенолов (A = 0.8, элюент – 4 и 6% бутанола в гексане)

H, см	$s_{адс}$, см^2	$c \times 10^2$, мкмоль/мл	$a \times 10^2$, мкмоль/г	K, мл/г
п-нитрофенол, 4% бутанола				
2	110.5	0.27	0.72	2.67
4	212.3	0.53	1.38	2.60
6	312.4	0.83	2.03	2.45
8	410.3	1.07	2.67	2.49
10	508.4	1.34	3.30	2.46
12	605.4	1.60	3.93	2.46
14	700.0	1.90	4.56	2.40
п-нитрофенол, 6% бутанола				
2	92.8	0.23	0.60	2.61
4	180.5[1]	0.53	1.17	2.21
6	265.7$_1$	0.83	1.73	2.08
8	350.4	1.07	2.27	2.12
10	434.5	1.30	2.82	2.17
12	517.9	1.60	3.37	2.10
м-нитрофенол, 6% бутанола				
2	58.9	0.12	0.17	1.42
4	112.4	0.24	0.33	1.38
6	164.8	0.36	0.49	1.36
8	216.2	0.48	0.63	1.31
10	267.2	0.60	0.78	1.30
12	317.8	0.73	0.92	1.27
14	368.0	0.84	1.07	1.27
о-нитрофенол, 6% бутанола				
2	10.4	0.27	0.07	0.26
4	21.3	0.53	0.14	0.26
6	32.6	0.84	0.21	0.25
8	44.5	1.00	0.28	0.28
10	56.6	1.30	0.37	0.28
12	69.0	1.60	0.45	0.28
14	81.8	1.90	0.53	0.28

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яшин Я.И.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Теория и практика газовой хроматографии". Горький, 1990. С. 5.
2. *Glueckauf E.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1302.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хроматографии/Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
4. *Зверев С.И., Ларионов О.Г., Чмутов К.В.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1556.
5. *Huber J.F.K., Gerritse R.G.* // J. Chromatogr. 1947. V. 58. P. 134.
6. *Chuduk N.A., Eltekov Yu.A., Kiselev A.V.* // J. Coll. Interface Sci. 1981. V. 48. N. 1. P. 149.
7. *Губина Л.Н., Киселев А.В., Лыгин В.И.* // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 144.
8. *Ланин С.Н., Лигаев А.И., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 8. С. 1411.
9. *Lanin S.N., Nikitin Yu.S.* // Talanta. 1989. V. 36. N. 5. P. 573.
10. *Ланин С.Н., Лялюлина Э.М., Никитин Ю.С., Шония Н.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 146.
11. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 1971.
12. *Lanin S.N., Nikitin Yu.S.* // J. Chromatogr. 1991. V. 558. P. 81.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

© 1993 г. Н. И. Кунцевич, В. П. Порошков, Е. И. Василевская

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 24.06.92 г.

Изучено изменение состояния поверхности пленок диоксида титана TiO_2, модифицированных соединениями основного характера, при использовании люминесценции адсорбированных органических красителей. Показана возможность использования различных красителей в качестве зонда для изучения поверхности пленки. Исследовано влияние кристаллической структуры пленки TiO_2 и ее модифицирования на энергетическую неоднородность поверхности. На основании полученных результатов произведена оценка степени участия модификаторов в фотографическом процессе с физическим проявлением на TiO_2-слоях.

Возросший в последнее время интерес исследователей к композиционным системам на основе твердых тел, содержащих на поверхности адсорбированные фотоактивные молекулы, связан с перспективами использования таких систем для записи информации, фотокатализа, изготовления датчиков различных типов и для создания молекулярных информационно-логических устройств. Проблема регулирования свойств таких систем может решаться как со стороны подбора фотохимически активных молекул с определенными свойствами, так и путем модифицирования подложки для целенаправленного воздействия на фотонику адсорбированных молекул, что было ранее показано в работах [1, 2]. Во всех случаях люминесцентные свойства адсорбированных молекул претерпевают изменения по сравнению со свойствами красителя в растворе: возможно смещение максимума флуоресценции, изменение интенсивности и времени жизни свечения, характера затухания люминесценции.

Ранее нами были приведены результаты исследований люминесцентных, фотографических, электро- и фотоэлектрохимических свойств гидролитических аморфных пленок диоксида титана, модифицированных различными соединениями [3 - 5]. Установлено, что изменение состояния поверхности при модифицировании обусловливает различные значения фотографической чувствительности, электро- и фотоэлектрохимических параметров системы, интенсивности флуоресценции, характер релаксационных процессов.

Данная работа является продолжением исследований свойств пленок TiO_2, модифицированных соединениями основного характера [6]. Цель работы – изучение изменения состояния поверхности TiO_2 при модифицировании и его влияния на люминесцентные характеристики адсорбированных красителей, а также определение возможности использования различных красителей в качестве зонда для изучения поверхности пленки. На основании результатов люминесцентного исследования произведена оценка степени участия модификаторов в фотографическом процессе с физическим проявлением на TiO_2-слоях.

Объектами исследования служили гидролитические пленки TiO_2, которые получали и модифицировали по методикам, описанным в [3 - 6]. В качестве модифицирующих агентов использовали: парафенилендиамин (I), N,N-диметилпарафенилендиамин (II), N,N-диметилпарафенилендиаминдигидрохлорид (III), триэтиламин (IV), парафенилендиаминтетрауксусную кислоту (V), сочетающую в своей структуре парафенилендиаминовое ядро и кислотные COOH-группы, а также нитрат серебра (VI). Модифицирование данными соединениями TiO_2-слоев приводит к увеличению фотографической чувствительности в процессе с физическим проявлением [6]. В ряде случаев исходные пленки TiO_2 прогревали на воздухе при 450 - 500°C в течение 1 ч, что приводило к формированию поликристаллической пленки TiO_2 анатазной модификации [7].

В качестве люминесцирующих соединений использовали 2,2-дифтор-4-(4'-диметиламистирил)-нафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборин (ДБ), сенсибилизирующий исследуемые системы к действию видимого света [8], а также родамин 6Ж (Р6Ж), флуоресцин (Фл) и Zn-октаэтилпорфин (Zn-ОЭП), обладающие высоким квантовым выходом флуоресценции. Адсорбцию красителей проводили в течение 5 мин из 10^{-3} моль/л растворов в хлористом метилене, ацетоне, толуоле, этаноле или воде. Спектры поглощения образцов запи-

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики толуольных растворов ДБ и диаминов (концентрация 10^{-4} - 10^{-5} моль/л)

Система	*А*	*Б*	*А'*	*Б'*
ДБ	332 560	585	332 560	585
I	332	387	328	385
II	332	395	332	392
V	325 565	390 580	325 565	365 390 590
ДБ–I	328 560	385 585	327 556	385 585
ДБ–II	330 560	394 587	330 560	394 585
ДБ–III	330 560	390 585	330 560	390 585
ДБ–V	308 335 360 512 575	395 595	308 335 360 575	396 591

Примечание. А и Б – максимумы возбуждения и испускания, нм; А' и Б' – те же параметры в присутствии $AgNO_3$, нм.

Таблица 2. Изменение энергии электронного состояния красителей при адсорбции на поверхности модифицированных пленок TiO_2

Система	$\lambda_{фл}$, нм		ΔE, эВ
	раствор	адсорбция	
ДБ	630	651	0.064
Ag^+–ДБ	630	651	0.064
I–ДБ	630	651	0.064
I–Ag^+–ДБ	630	646	0.048
II–ДБ	630	654	0.072
II–Ag^+–ДБ	630	650	0.061
III–ДБ	630	649	0.057
III–Ag^+–ДБ	630	650	0.061
IV–ДБ	630	645	0.045
IV–Ag^+–ДБ	630	659	0.088
V–ДБ	630	653	0.070
V–Ag^+–ДБ	630	650	0.061
Фл	530	600	0.268
Ag^+–Фл	530	540	0.037
IV–Фл	530	545	0.062
Р6Ж	600	605	0.019
Ag^+–Р6Ж	600	630	0.100
Zn-ОЭП	630	650	0.061
Ag^+–Zn-ОЭП	630	642	0.037

сывали на спектрофотометре UV-5270 "Beckman", а спектры флуоресценции – на спектрофлуорометрах "Fica-55" ($\Delta\lambda_{возб} = 7.5$ нм, $\Delta\lambda_{рег} = 7.5$ нм) и SLM-4800.

Адсорбция красителя на поверхности TiO_2 приводит к изменению его состояния по сравнению с состоянием в растворе, что в свою очередь вызывает смещение максимумов в спектрах поглощения и флуоресценции. По величине смещения максимума флуоресценции ($\lambda_{фл}$) было оценено изменение энергии электронного состояния исследуемых красителей при адсорбции на поверхности пленок TiO_2: $\Delta E = hc/\lambda_1 - hc/\lambda_2$, где λ_1 и λ_1 – значения $\lambda_{фл}$ красителя в растворе и в адсорбированном состоянии соответственно. Установлено, что при переходе от исходных к модифицированным диаминами и ионами Ag^+ пленок TiO_2 величина ΔE соединения ДБ незначительно изменяется в зависимости от природы модификатора и составляет 0.05 - 0.07 эВ (табл. 1). В случае адсорбированного Zn-ОЭП изменение величин ΔE носит аналогичный характер.

Для Р6Ж и Фл значения ΔE для образцов, модифицированных IV или ионами Ag^+, значительно отличаются от величины ΔE для немодифицированной пленки. Столь большая разница в изменении энергии электронного состояния Р6Ж и Фл при адсорбции их на поверхности модифицированных и немодифицированных пленок TiO_2, по-видимому, объясняется взаимодействием красителей с модификаторами. Данное взаимодействие может приводить даже к затуханию люминесценции, как в случае Фл, адсорбированного на пленке TiO_2, модифицированной ионами Ag^+ и IV. Полученные результаты свидетельствуют о том, что Р6Ж и Фл не могут использоваться в качестве красителей-зондов для исследования состояния поверхности TiO_2, так как при взаимодействии с модификаторами на поверхности их люминесцентные характеристики претерпевают значительные изменения.

С целью оценки взаимного влияния компонентов на характеристики люминесцентного сигнала была осуществлена запись спектров флуоресценции и возбуждения растворов ДБ и модификаторов. Как следует из данных табл. 2, для диаминов I и II характерна люминесценция в коротковолновой области спектра, которая незначительно изменяется в присутствии ионов серебра. В спектре ДБ имеется полоса испускания при 585 нм, что соответствует литературным данным [9]. В спектрах растворов, содержащих одновременно ДБ и диамины I и II, имеются две полосы флуоресценции, причем их положение практически совпадает с положением полос в индивидуальных растворах. Интересно отметить, что если диамин III в толуольном растворе не люминесцирует, то в спектре раствора, содержащего III и ДБ, также имеются две полосы (табл. 2).

Для толуольного раствора V в индивидуальном состоянии характерно наличие длинноволновой люминесценции. Однако, в отличие от ДБ, модифицирование V не приводит к сенсибилизации пленок TiO_2 к действию видимого света. Это происходит, по-видимому, вследствие достаточной эффективности протекания рекомбинационных процессов с участием молекул модификатора на поверхности пленки при воздействии излучения.

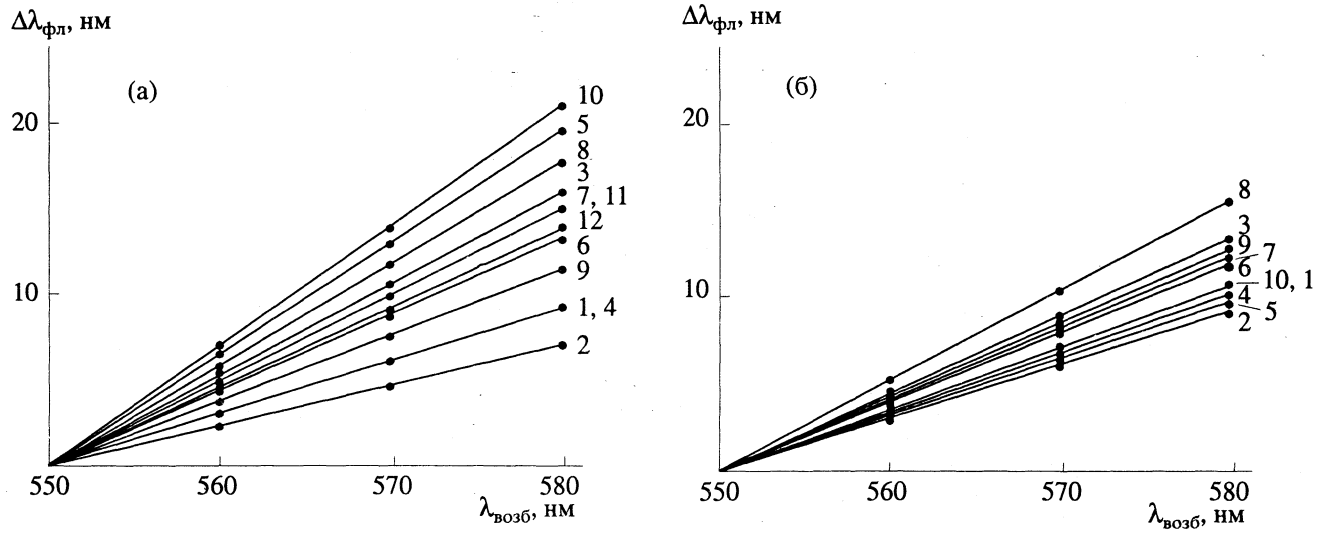


Рис. 1. *Зависимости сдвига максимума полосы флуоресценции от длины волны возбуждения для ДБ адсорбированного на поверхности аморфных (а) и поликристаллических (б) пленок TiO_2: немодифицированных (1) и модифицированных I (3, 4), II (5, 6), III (7, 8), IV (9, 10), V (11, 12) и ионами Ag^+ (2, 4, 6, 8, 10, 12).*

Таким образом, люминесценция ДБ в растворе практически не изменяется при добавлении модификаторов и описанные ниже изменения люминесцентных сигналов в системе TiO_2–модификатор–краситель характерны для процессов, происходящих между компонентами на поверхности пленки TiO_2.

Энергетическая неоднородность поверхности полупроводника, как показано в [10], приводит к неоднородному уширению спектров флуоресценции адсорбированных молекул красителей, которое можно фиксировать по сдвигу максимума флуоресценции при изменении длины волны возбуждения ($\lambda_{возб}$) и количественно характеризовать величиной константы неоднородного уширения ($K_{н.у.}$), равной отношению $\Delta\lambda_{фл}$ к изменению $\lambda_{возб}$.

Как сообщалось ранее [2], модифицирование поверхности TiO_2 парафенилендиамином и его производными в условиях, позволяющих получить по данным [6] наибольший рост величины фотографической чувствительности в процессе с физическим проявлением, приводит к увеличению энергетической неоднородности поверхности пленок TiO_2 по сравнению с исходными системами (рис. 1а). Обработка нитратом серебра поверхности пленок TiO_2 приводит как к выравниванию энергетической неоднородности поверхности TiO_2 для немодифицированных и модифицированных аминами I, II и V образцов, так и к ее увеличению при использовании соединений III и IV, по сравнению со слоями, не содержащими $AgNO_3$. Различие в природе продуктов, образующихся в результате поверхностных реакций между аминами I - V и $AgNO_3$ [6], может служить причиной столь отличного изменения энергетической неоднородности поверхности TiO_2 при использовании для ее обработки различных соединений.

Зависимость $\Delta\lambda_{фл}$ от $\lambda_{возб}$ соединения ДБ, адсорбированного на поверхности модифицированных и немодифицированных пленок TiO_2, прогретых при 450°C, представлена на рис. 1б. Необходимо отметить, что изменение тангенса угла наклона функции $\Delta\lambda_{фл}$–$\lambda_{возб}$ для соединения ДБ в зависимости от природы веществ, используемых для модифицирования кристаллических пленок TiO_2, носит менее ярко выраженный характер, чем для аморфных пленок. Изменение энергетической неоднородности поверхности TiO_2 при модифицировании нитратом серебра и модификаторами I - IV, как правило, аналогично изменениям, наблюдавшимся для аморфных пленок (ср. рис. 1а и 1б).

Фотографические свойства высокотемпературных пленок TiO_2, как было установлено нами экспериментально по методикам, приведенным в работе [6], в незначительной степени зависят от наличия и природы модифицирующего агента по сравнению с аморфными пленками TiO_2. Поэтому можно предполагать, что активность модифицированных TiO_2-слоев в фотографическом процессе с физическим проявлением в значительной мере определяется способностью модификатора изменять энергетическую неоднородность поверхности пленки TiO_2. Необходимо также учитывать существенное влияние объемных полупроводниковых свойств TiO_2 и его кристаллической структуры на свойства изучаемых систем.

В процессе прогрева пленки TiO_2 происходит превращение аморфной структуры в упорядоченную поликристаллическую, что сопровождается изменением объемных и поверхностных свойств: происходит уменьшение дефектности

структуры TiO_2, количества активных ОН-групп на поверхности и др. [11]. В результате данного превращения поверхность пленки становится более устойчива к изменению своей энергетической неоднородности, а следовательно, и воздействие модификаторов менее эффективно. Однако изменение энергетической неоднородности поверхности, вызываемое одинаковыми модификаторами, аналогично в случае использования аморфной и поликристаллической пленок TiO_2.

Люминесценция ДБ, адсорбированного на поверхности модифицированных пленок TiO_2, свидетельствует о том, что помимо молекул ДБ, участвующих в поверхностных реакциях [6], некоторая доля красителя не претерпевает химических превращений. Направленный перенос энергии по слою красителя и обусловленное этим неоднородное уширение спектров люминесценции адсорбированного красителя [10] свидетельствуют об отсутствии передачи энергии возбуждения полупроводнику. Таким образом, молекулы красителя, не претерпевающие химических превращений, могут быть зондами для изучения состояния поверхности пленок TiO_2.

В результате выполненного исследования показана возможность использования люминесцентных методов для получения информации об изменении состояния поверхности пленок TiO_2, оказывающего влияние на активность указанных систем в фотографическом процессе с физическим проявлением, при модифицировании соединениями различных классов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Василевская Е.И., Порошков В.П., Кунцевич Н.И., Свиридов В.В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 227.
2. *Порошков В.П., Кунцевич Н.И., Василевская Е.И.* // Вестник Белорус. ун-та. Сер. 2: Химия. Биология. География. 1991. № 1. С. 32.
3. *Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Лук Т.Л. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 1. С. 23.
4. *Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Лук Т.Л.* // Там же. 1984. Т. 29. № 6. С. 277.
5. *Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Лук Т.Л. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 3. С. 41.
6. *Кунцевич Н.И., Порошков В.П., Василевская Е.И.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1991. Т. 36. № 1. С. 56.
7. *Лук Т.А., Овчинников Д.М., Горошко Н.Н., Соколов В.Г.* Гидролитические пленки диоксида титана. М., 1981. – Деп. в ВИНИТИ 28.05.81. № 2520.
8. *Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Бесько О.И. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 5. С. 368.
9. *Васильев Н.Н., Гореленко А.Я., Калоша И.И. и др.* Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 1. С. 54.
10. *Дрозд В.Е., Левшин Л.В., Плотников Г.С., Салецкий А.М.* // Там же. 1984. Т. 41. № 4. С. 575.
11. *Кулак А.И.* Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск: Университетское, 1986. С. 191.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 535.377;541.128

ГЕТЕРОГЕННАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ. МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ

I. АТОМНЫЙ ЗОНД ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ

© 1993 г. В. П. Гранкин, Н. Д. Гранкина, В. В. Стыров

Мариупольский металлургический институт

Поступила в редакцию 20.07.92 г.

Разработан метод диагностики заполнения поверхности атомами или радикалами люминесцирующих твердых тел, основанный на регистрации гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ), возникающей при взаимодействии атомов на поверхности с зондирующим потоком атомов – атомным зондом. С помощью данного метода исследованы диссоциативная адсорбция молекул водорода на поверхности цинксульфидных люминофоров, заполнение поверхности атомами при различных температурах, стадийные механизмы реакций, приводящие к возбуждению ГХЛ. Установлено, что вклад ударного механизма рекомбинации Ридила–Или является основным в возбуждение ГХЛ, а определяющим каналом гибели атомов на поверхности образцов ZnS–Tm; ZnS, CdS–Ag при $j_H = 10^{15}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$ и температуре образца $T \geq 350$ K является реакция рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда.

При взаимодействии атомов с поверхностью возникает свечение, которое при тепловых энергиях атомных частиц обусловлено энергией химической реакции рекомбинации атомов на поверхности – гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ) [1]. Рекомбинация атомов возможна как по ударному механизму Ридила–Или, так и по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда, когда рекомбинируют атомы, предварительно адсорбированные на поверхности. При рассмотрении ГХЛ предполагалось, что рекомбинация атомов в молекулу происходит по механизму Ридила–Или [1 - 3]. Данное предположение было основано на том, что выключение атомов в газовой фазе приводит к скачкообразному уменьшению интенсивности гетерогенной хемилюминесценции на несколько порядков величины. Зависимости интенсивности люминесценции от времени при включении атомов водорода над чистой, не заполненной атомами и молекулами H_2, поверхностью представляет монотонные кривые или кривые с максимумом в зависимости от природы люминофора и условий опыта. Немонотонности в кинетике ГХЛ связывались с динамической блокировкой поверхности молекулами, образующимися в реакции рекомбинации [2, 3].

В [4] сделана попытка описать ГХЛ в предположении, что возбуждение гетерогенной хемилюминесценции происходит в реакции рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда, и что молекулы H_2, образующиеся в реакции, не задерживаются на поверхности, а тут же десорбируются в газовую фазу. Второе предположение исключает блокировку поверхности в ходе реакции рекомбинации атомов.

Для изучения кинетики адсорбции атомов, диссоциативной адсорбции молекул, гетерогенных химических реакций на поверхности, а также закономерностей и механизмов возбуждения ГХЛ важно знать заполнение поверхности атомами или радикалами в любой момент времени в ходе опыта. Использование стандартных методов определения заполнения поверхности атомами или радикалами (например, ЭПР, туннельный микроскоп и др.) при исследовании ГХЛ затруднительно. Для выяснения механизмов возбуждения ГХЛ нами был разработан и применен метод атомного зонда, позволивший определять заполнение поверхности атомами в широком интервале температур образца и давлений газа, исследовать кинетические зависимости заполнения поверхности атомами и механизмы химических реакций на поверхности.

Метод определения заполнения поверхности люминесцирующих твердых тел атомами или радикалами основан на регистрации гетерогенной хемилюминесценции, возникающей при взаимодействии атомов, адсорбированных на поверхности, с зондирующим нормированным потоком атомов или радикалов из газовой фазы. Для того чтобы зондирующий поток не вносил возмущений, он должен быть малоинтенсивным. Наиболее целесообразно применять малоинтенсивный импульсный зондирующий поток. В этом случае, помимо исключения возмущающего действия атомного зонда, появляется возможность в лю-

бой момент времени определять заполнение поверхности атомами (радикалами) по величине вспышки интенсивности ГХЛ в момент включения атомного зонда. При исследовании кинетических зависимостей важно, чтобы интенсивность импульсного зондирующего потока оставалась неизменной в течение всего опыта.

На рис. 1 представлена схема установки, в которой реализован метод атомного зонда для люминесцентной диагностики заполнения поверхности атомами (радикалами). Исследуемый образец (1) помещали на нагреваемую током микропечь (2) и вводили с помощью шлифа (3) в реакционный объем (4) из молибденового стекла. Температуру образца измеряли термопарой. Водород получали электролитически в электролизере особой конструкции (5). С помощью палладиевого очистителя (6) производили тонкую очистку водорода из электролизера (по степени очистки водород соответствует спектрально чистому). Очиститель (6) использовали одновременно и как натекатель водорода в разрядную трубку (7). Давление H_2 в разрядной трубке зависело от температуры палладия, которую регулировали током через нагреватель палладиевого очистителя. В качестве генератора атомов водорода для исследования ГХЛ использовали безэлектродный высокочастотный разряд. Излучение люминофора через оптическое окно регистрировали ФЭУ-118. Для фотовозбуждения образца использовали ртутную лампу (8). Источником зондирующего потока атомов служила нагреваемая током вольфрамовая спираль (9 или 10).

В данной установке в некоторых измерениях реализованы скрещенные на исследуемом образце потоки атомов водорода j_1 (от генератора атомов УВЧ-66), j и j_2 (нормированные потоки от пиролизных источников атомов) и молекул водорода j_3. Причем $(j + j_2) \times 10^3 \lesssim j_1 \lesssim 5 \times 10^{-2} j_3$, так что атомный зонд за время измерения концентрации атомов водорода на поверхности ($t < 5$ с) не изменяет заполнение поверхности атомами. Возможно одновременное действие на поверхность образца потоков $j_1 + j + j_2 + j_3$ или $j_1 + j$, а также $j + j_2 + j_3$; $j + j_3$; $j_2 + j_3$ или только j_3. Время модуляции потоков j_1, j и j_2 меньше секунды.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности ГХЛ, возникающей при включении пиролизной нити атомного зонда на 1 - 2 с, от времени пребывания образца ZnS–Tm в атмосфере H_2. Напуск H_2 до давления $p = 0.1$ Торр производился в момент времени $t = 0$. Интенсивность ГХЛ пропорциональна заполнению поверхности атомами и потоку атомов из газовой фазы на поверхность. При постоянной плотности j атомов водорода в импульсном зондирующем потоке ($j(t) = \text{const}$) изменение интенсивности гетерогенной хемилюминесценции $I_p(t)$, определяемой по величине вспышки свечения поверхности в момент включения атомного зонда (на 1 - 2 с), будет обусловлено изменением концентрации атомов H на поверхности, а ее рост со временем пребывания образца ZnS–Tm в атмосфере H_2 может быть обу-

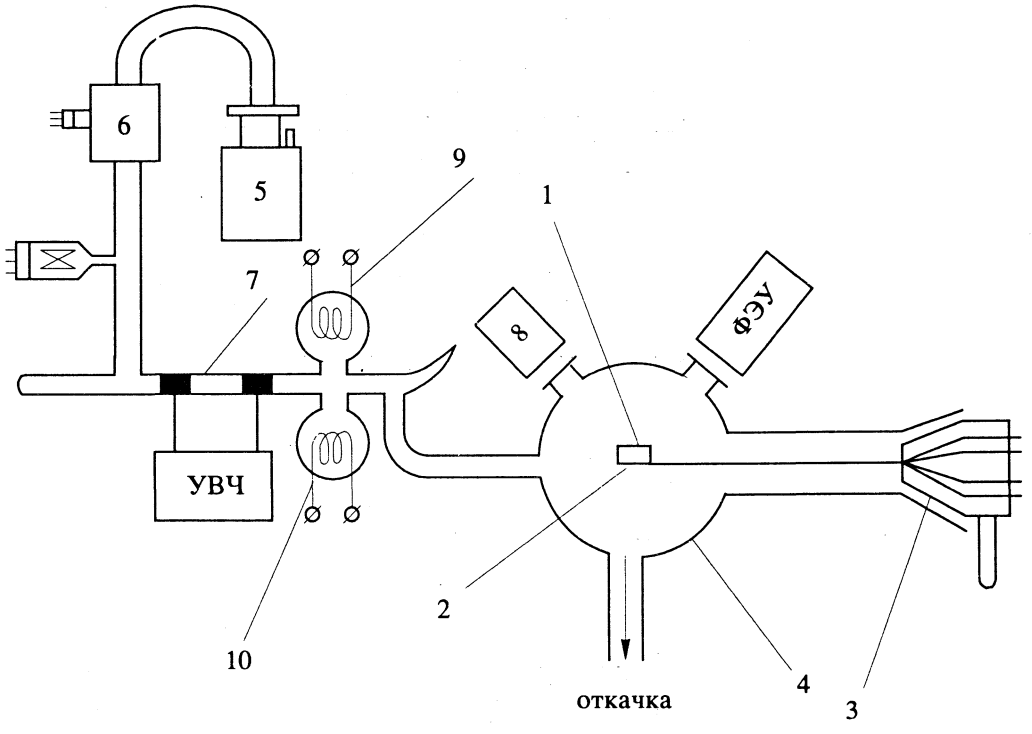


Рис. 1. *Схема экспериментальной установки.*

словлен диссоциативной адсорбцией водорода. Аналогичные приведенной на рис. 2 зависимости наблюдались и для образца ZnS, CdS–Ag. При нагреве образца ZnS–Tm (до невысоких температур) в атмосфере H_2 стационарное значение I_p (заполнение поверхности атомами) росло с энергией активации 0.25 эВ.

Для образцов ZnS–Tm; ZnS, CdS–Ag характерно длительное послесвечение после выключения генератора атомов водорода. Это свечение может быть обусловлено переходами электронов за счет внутренней энергии с ловушек или рекомбинацией ранее адсорбированных на поверхности атомов водорода и возбуждением ГХЛ за счет энергии этой реакции – механизм рекомбинации Ленгмюра–Хиншелвуда (в отсутствие атомов в газовой фазе реакция рекомбинации по механизму Ридила–Или невозможна).

На рис. 3 приведена зависимость интенсивности люминесценции образца ZnS–Tm, находящегося при $T = 370$ K, от времени после выключения генератора атомов (УВЧ-66) в момент времени $t = 0$. Для диффузионного механизма рекомбинации

$$RL + RL \xrightarrow{\Gamma_1} R_2L_2$$

убыль атомов на поверхности после выключения генератора атомов связана с рекомбинацией атомов, встречающихся в процессе диффузии на поверхности. Если ввести обозначение $RL \rightarrow N_1(t)$, то этой реакции соответствует уравнение

$$\dot{N}_1(t) = -2\Gamma_1 N_1^2(t),$$

имеющее решение

$$N_1(t) = \frac{N_1(0)}{1 + 2\Gamma_1 N_1(0)t}, \qquad (1)$$

где $N_1(0)$ – заполнение поверхности атомами в момент выключения генератора атомов ($t = 0$). Интенсивность люминесценции, возбуждаемой по данному механизму, равна

$$I_л = \eta_1|\dot{N}_1| = \eta_1 2\Gamma_1 N_1^2(t) = \frac{2\Gamma_1 N_1^2(0)\eta_1}{(1 + 2\Gamma_1 N_1(0)t)^2}, \qquad (2)$$

где η_1 – выход квантов на одну рекомбинацию адсорбированных атомов. На рис. 4 (прямая 1) представлена зависимость $I_л^{-1/2}$ от времени по результатам опыта, представленного на рис. 3. Прямопропорциональная зависимость $I_л^{-1/2}$ от t, очевидно, свидетельствует о том, что послесвечение образца ZnS–Tm(ZnS, CdS–Ag) не связано с термическим освобождением электронных ловушек, а обусловлено рекомбинацией адсорбированных атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда.

В процессе спада интенсивности $I_л$ (рис. 3) включался атомный зонд интенсивностью j на короткий промежуток времени. Величина вспышки

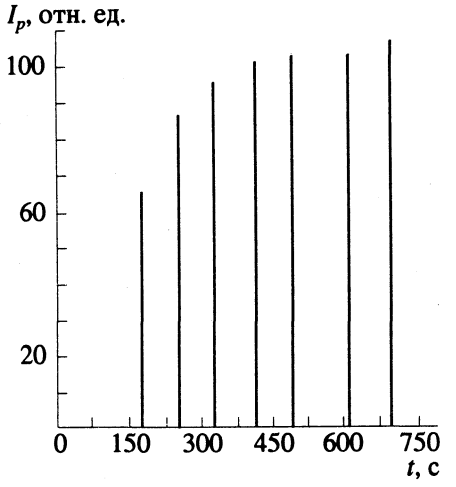


Рис. 2. *Зависимость интенсивности гетерогенной хемилюминесценции I_p, возникающей при импульсном включении нормированного потока атомов H, от времени пребывания образца ZnS–Tm в атмосфере H_2(p_{H_2} = 0.1 Торр, T = 320 K).*

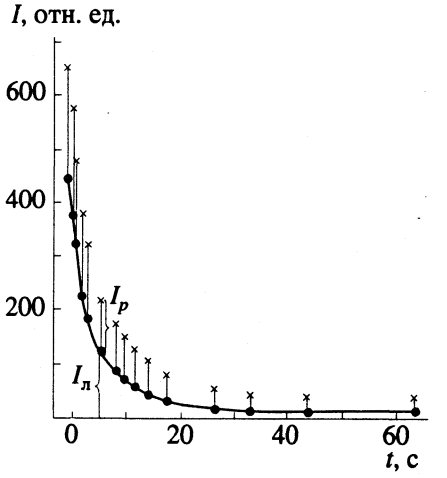


Рис. 3. *Зависимость интенсивности люминесценции образца ZnS–Tm от времени после выключения стационарного потока атомов H на поверхность (p_{H_2} = = 0.1 Торр, T = 370 K).*

свечения I_p при включении импульсного атомного зонда давала информацию о заполнении поверхности атомами водорода. Интенсивность гетерогенной хемилюминесценции I_p, возбуждаемая по механизму Ридила–Или, пропорциональна скорости ударной рекомбинации атомов

$$I_p(t) = \eta\sigma_2 j N_1(t). \qquad (3)$$

Здесь η – квантовый выход ГХЛ, возбуждаемой в данной реакции, j – плотность потока атомов в газовой фазе, σ_2 – сечение ударной рекомбинации. При неизменной во времени плотности потока атомов j атомного зонда, изменение $I_p(t)$ при импульсном включении атомного зонда на любом участке кинетики (рис. 3) будет определяться

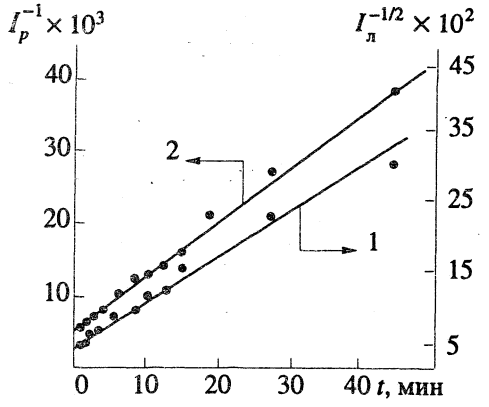


Рис. 4. *Зависимости величин $I_л^{-1/2}$ и I_p^{-1} (кривые 1 и 2 соответственно) от времени после выключения стационарного потока атомов H на поверхность образца ZnS–Tm (p_{H_2} = 0.1 Торр, T = 370 K).*

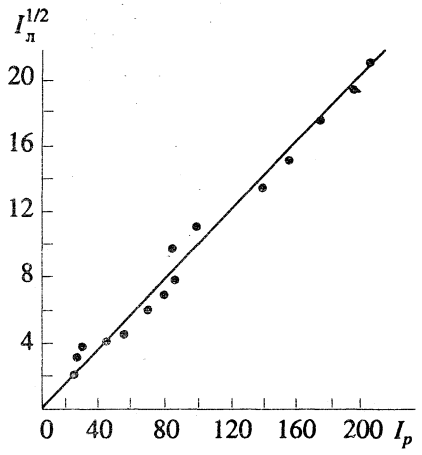


Рис. 5. *Зависимость интенсивности послесвечения образца ZnS–Tm от интенсивности ГХЛ, возбуждаемой импульсным атомным зондом (p_{H_2} = 0.1 Торр, T = 370 K).*

только концентрацией атомов на поверхности. Подставив в (3) величину N_1 из (1), получим

$$I_p(t) = \frac{\eta\sigma_2 j N_1(0)}{1 + 2\Gamma_1 N_1(0) t}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что величина I_p^{-1} должна линейно зависеть от времени t, что и наблюдалось в опыте (рис. 4, прямая 2, построенная по результатам опыта, представленного на рис. 3).

Если в возбуждении ГХЛ по механизмам Ридила–Или и Ленгмюра–Хиншелвуда участвуют одни и те же адсорбированные атомы, то, как это следует из (2) и (3), $I_p = f(I_л^{1/2})$. На рис. 5 представлена зависимость $I_л^{1/2}$ от I_p (концентрации атомов водорода на поверхности образца ZnS–Tm), хорошо укладывающаяся на прямую. Прямая на рисунке проходит через нуль, т.е. когда на поверхности нет адсорбированных атомов, ГХЛ не возбуждается ни по механизму реакции Ленгмюра–Хиншелвуда, ни по механизму реакции Ридила–Или, а также в реакции адсорбции атомов водорода из газовой фазы. При нагреве образцов, поверхность которых была заполнена адсорбированными атомами водорода, интенсивность $I_л$, возбуждаемая в реакции Ленгмюра–Хиншелвуда, росла с энергией активации 0.66 эВ для ZnS–Tm и 0.51 эВ для ZnS, CdS–Ag.

Вклад ударного механизма рекомбинации атомов является основным в возбуждении ГХЛ, поскольку выключение генератора атомов водорода приводит к скачкообразному уменьшению интенсивности люминесценции на несколько порядков. Величина $I_л$ при t = 0 (рис. 3) составляла 0.01 часть от интенсивности стационарной ГХЛ ($I_л + I_p$) перед выключением генератора атомов ($j_1 \approx 10^{18}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$), т.е. доля стационарной ГХЛ, возбуждаемой по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда для T = 370 K и плотности потока атомов водорода $j = 10^{18}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$ на образец ZnS–Tm, составляет 0.01 часть от ГХЛ, возбуждаемой по ударному механизму Ридила–Или. Для образца ZnS, CdS–Ag при тех же условиях доля $I_л$ составляла 0.001.

Много меньший вклад рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда в интенсивность ГХЛ может быть обусловлен двумя причинами: меньшей скоростью реакции рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда по сравнению со скоростью рекомбинации по механизму Ридила–Или, а также меньшим энерговыделением q_2 в реакции Ленгмюра–Хиншелвуда. Из рассмотрения кругового цикла Борна–Габера имеем:

$q_2 = D - q_1 + q_3$ (механизм Ридила–Или),

$q_2 = D - 2q_1 + q_3$ (механизм Ленгмюра–Хиншелвуда).

Здесь D – энергия связи атомов в свободной молекуле, q_1, q_3 – энергии связи атома и молекулы с поверхностью. Для водорода D = 4.5 эВ, теплота адсорбции атомов и молекул на цинксульфидных люминофорах ≥ 1.7 и 0.3 эВ соответственно, тогда энерговыделение в реакции Ридила–Или ≤ 3.1 эВ, а в реакции Ленгмюра–Хиншелвуда ≤ 1.4 эВ на элементарный акт. Энерговыделение в актах рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда оказывается недостаточным для возбуждения ГХЛ цинксульфидных люминофоров в видимой области, несмотря на то, что рекомбинация атомов по данному механизму может протекать достаточно эффективно и даже превышать скорость рекомбинации по ударному механизму.

В опытах с предварительным УФ-возбуждением найдено, что интенсивность $I_л$ исследуемых образцов пропорциональна концентрации электронов на ловушках, и что реакция рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда не

приводит к возбуждению ГХЛ, если электронные ловушки в образце предварительно не заполнены. При больших концентрациях электронов на ловушках (длительное УФ-возбуждение) и плотности потока атомов водорода $j \sim 10^{15}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$ на образец ZnS–Tm, находящийся при T = 370 K, $I_л \sim 8I_p$. Это указывает на то, что основным каналом гибели атомов водорода на поверхности цинксульфидных образцов (при рассмотренных условиях опыта) является рекомбинация атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда.

Таким образом, из экспериментов с атомным зондом следует, что: а) может протекать диссоциативная адсорбция молекул водорода на поверхности цинксульфидных люминофоров, б) послесвечение образцов не связано с термическим освобождением электронных ловушек, а осуществляется за счет рекомбинации атомов водорода по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда, в) вклад ударного механизма рекомбинации атомов является основным в возбуждении ГХЛ, г) реакция рекомбинации атомов по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда не приводит к возбуждению ГХЛ, если электронные ловушки не заполнены, д) в возбуждении ГХЛ по механизмам Ридила–Или и Ленгмюра–Хиншелвуда участвуют одни и те же атомы, е) скорость реакции по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда может превышать или быть соизмеримой со скоростью рекомбинации по механизму Ридила–Или (в зависимости от температуры поверхности и величины j), ж) теплота адсорбции атомов H на поверхности больше энергии активации рекомбинации адсорбированных атомов, так что процессами десорбции атомов с поверхности в ходе их диффузионной рекомбинации можно пренебречь. Таким образом, реакция по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда, которая протекает с большей скоростью на поверхности, является эффективным каналом гибели атомов на поверхности (определяет их поверхностную концентрацию) и не приводит к возбуждению центров свечения, а лишь к стимулированной энергией $\lesssim$1.4 эВ люминесценции, связанной с выбросом в зону проводимости электрона с ловушки и последующей излучательной рекомбинацией этого электрона с ионизованным центром свечения. Само же возбуждение (ионизация) центра свечения, следствием чего является ГХЛ, осуществляется в сильноэкзотермичной ударной рекомбинации атомов по механизму Ридила–Или. В этом плане реакция Ленгмюра–Хиншелвуда является каналом стока атомов и уменьшает их концентрацию на поверхности и, как следствие, уменьшает интенсивность ГХЛ и энергетический брутто-выход ГХЛ (с чем, по нашему мнению, связана неудачная попытка создания люминесцентно накального источника света [5]).

Атомный зонд для диагностики заполнения поверхности атомами может быть применен для любых люминесцирующих твердых тел. При этом необязательно, чтобы зондирующий поток состоял из тех же атомов, что и на поверхности (например, O–L + H; CO–L + O и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А.* // Радикалорекомбинационная люминесценция. М.: Наука, 1976. 278 с.
2. *Стыров В.В., Ягнова Л.И., Измайлов Ш.Л.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 3. С. 705.
3. *Стыров В.В., Тюрин Ю.И., Харитонов А.В.* // Там же. 1976. Т. 17. № 6. С. 1474.
4. *Харламов В.Ф.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 8. С. 1084.
5. *Харитонов А.В.* Выход радикалорекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: ТГУ, 1976. 160 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.18

ПОЛИСЛОЙНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПЛОСКОЙ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 1993 г. Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 06.07.92 г.

Исследована полислойная адсорбция молекул на неоднородных поверхностях. Учет взаимодействия соседних молекул проведен в квазихимическом приближении (КХП). Показано, что изменение поверхностного состава адсорбента и его строения приводит к "размыванию" ступеней изотерм адсорбции, характерных для однородных адсорбентов, даже для поверхностей, состоящих из двух типов узлов. Изотермы адсорбции в КХП сопоставлены с аппроксимационными изотермами. Установлено, что последние не учитывают особенностей заполнений для второго и выше лежащих слоев, обусловленных неоднородностью поверхности. Аналогичный вывод сделан и из анализа концентрационных зависимостей теплот полислойной адсорбции.

До настоящего времени большинство работ по теории полислойной адсорбции относится к плоским однородным поверхностям. Это подходы, основанные на модели решеточного газа [1 - 3], упрощенные модели типа Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Френкеля–Хелси–Хилла (ФХХ) [4, 5], численные исследования методами Монте-Карло и молекулярной динамики [6, 7]. Большинство реальных непористых адсорбентов неоднородны, поэтому использование таких теорий приводит к тому, что оцениваемые с их помощью молекулярные параметры эффективно отражают свойства неоднородных поверхностей. Еще в работе Хелси [8] было показано, что учет неоднородности адсорбента приводит к уменьшению показателя степени s в уравнении ФХХ ($\ln(P_0/P) = k/\theta^s$, где P_0 – давление насыщенного пара, $\theta = a/a_m$, a_m – максимальная емкость монослоя, a – количество адсорбированного газа при давлении P, k = const) от величины 3 до 2.5. В то же время анализ уравнений полислойной адсорбции на однородных поверхностях [3], учитывающих в квазихимическом приближении (КХП) взаимодействия адсорбат–адсорбат, показал [9], что значение этого параметра может меняться в широких пределах от 2 до 5 при изменении потенциалов взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент, а также температуры. Чтобы правильно оценивать молекулярные свойства адсорбционных систем, необходимо использовать модели, которые учитывают и неоднородность поверхности, и взаимодействия адсорбат–адсорбат.

В работах [10, 11] были построены уравнения полислойной адсорбции, позволяющие учесть оба указанных фактора при произвольном характере неоднородности поверхности. Взаимодействия адсорбат–адсорбат учитывались в КХП на произвольных расстояниях. Изучение полислойной адсорбции на неоднородных поверхностях еще только начинается. Другими методами исследовалась полислойная адсорбция только на ступенчатой поверхности в работе [12] (адсорбция атомов аргона на графите методом молекулярной динамики). В настоящей работе анализируется влияние неоднородности плоских поверхностей, обусловленных разным поверхностным составом и строением адсорбента, на вид изотерм и теплот адсорбции, а также проводится их сопоставление с аналогичными результатами, полученными на основе аппроксимационных выражений [13].

В работах [10, 11] использовалась решеточная модель приповерхностной области раствор (газ)–твердое тело. Указанная область разбивается на моноатомные слои, параллельные плоской поверхности раздела фаз. Число узлов в каждом слое равно числу адсорбционных центров адсорбента. Число ближайших узлов в слое m для любого узла в слое k обозначим через z_{km}, $m = k, k \pm 1$; $\sum_m z_{km} = z$, z – число соседних узлов решетки. В рассматриваемой модели $z_{kk+1} = z_{kk-1}$; обычно используются следующие наборы величин z_{km} и z: 1 + 4 + 1 = 6, 4 + 0 + 4 = 8, 3 + 6 + 3 = 12. Ограничимся учетом взаимодействия только ближайших соседей.

Изотерма полислойной адсорбции, определяющая полное количество молекул адсорбата N, находящихся в приповерхностной области шириною κ, в зависимости от внешего давления газа P имеет вид: $\theta = \sum_{k=1}^{\kappa} \theta_k(P)$, где θ_k – степень заполнения слоя k, $\theta = N/A$, A – площадь плоской поверхности адсорбента; ширина приповерхностной

области κ определяется как область, в которой концентрация молекул превышает свое объемное значение θ_g при $k > \kappa + 1$ на некоторую малую фиксированную величину ω: $\omega = (\theta_\kappa - \theta_g)/\theta_g$, обычно $\omega \sim 10^{-2} - 10^{-3}$. Изотерма избыточной адсорбции определяется как

$$\Gamma = \sum_{k=1}^{\infty} [\theta_k(P) - \theta_g(P)].$$

Численное значение величины ω должно соответствовать условию: замена верхнего бесконечного предела на κ в выражении для Γ приводит к отличиям меньшим, чем принятая точность расчета или экспериментальная погрешность в определении величин Γ.

Для расчета величин θ_k необходимо задать характер неоднородности поверхности. Будем считать, что каждый поверхностный атом является центром адсорбции и что энергия связи адсорбата с поверхностью складывается из попарных взаимодействий адсорбата с поверхностными атомами $\varepsilon_{Aq}(r)$ с потенциалом Леннард-Джонса. Пусть поверхностный состав адсорбента характеризуется долей атомов сорта q, $1 \le q \le t_a$, t_a – число сортов атомов адсорбента; строение поверхности будем задавать кластерными функциями распределений $d(q\{m\}\rho)$, характеризующими условную вероятность нахождения на поверхности кластера, состоящего из центрального атома q и $m_{qp}(r)$ соседних атомов сорта p на расстоянии r от него, причем $\sum_{p=1}^{t_a} m_{qp}(r) = z_q(r)$, $\sum_{\sigma(q,\rho)} d(q\{m\}\rho) = 1$, где $\sigma(q, \rho)$ – множество различных кластеров поверхности с числом координационных сфер, равным ρ, вокруг атома сорта q.

Энергия молекулы адсорбата в слое k зависит от сорта атома q, над которым она находится, и от сортов атомов, которые окружают атом q. Эту величину для конкретного расположения соседних атомов, задаваемых списком $\{m\}\rho$ в атом-атомном приближении, можно записать следующим образом:

$$Q_k(q\{m\}\rho) = \varepsilon_{Aq}(k) + \sum_{r=1}^{\rho} d(q\{m\}\rho) \times \sum_{p=1}^{t_a} m_{qp}(r)\,\varepsilon_{Ap}(l(k,r)), \quad (1)$$

где ρ – радиус взаимодействия адсорбат–адсорбент, $\varepsilon_{Aq}(k)$ – параметр взаимодействия адсорбата с атомом q, $\varepsilon_{Ap}(l(k,r))$ – параметр взаимодействия той же молекулы с соседним атомом p, находящимся на расстоянии r от центрального атома q. В формуле (1) предполагается взаимодействие только с поверхностными атомами адсорбента. Для учета взаимодействия с атомами второго и нижележащих слоев адсорбента следует распространить суммирование в (1) на эти слои, но для этого необходимо знать состав и строение указанных слоев адсорбента.

Чем дальше от поверхности находится молекула адсорбата, тем меньшее число поверхностных атомов влияет на величину $Q_k(q\{m\}\rho)$. Максимальное число ρ относится к поверхностному слою $k = 1$, при $k > \rho$ молекула A не взаимодействует с адсорбентом и все узлы в слое эквивалентны друг другу. При $k < \rho$ энергия связи определяется локальной структурой поверхности, а не только сортом атома, над которым находится адсорбат A. Энергии связи (1) для каждого слоя k, $1 \le k \le \kappa$, образуют некоторый набор значений, который с точностью до величин порядка $0.05\varepsilon_{AA}$, где ε_{AA} – параметр потенциала Леннард-Джонса для взаимодействия адсорбат–адсорбат, можно сгруппировать в дискретный ряд значений энергий связей $\varepsilon_k(\eta)$, $1 \le \eta \le t_k$, t_k – число типов узлов в слое k, т.е. индекс η взаимооднозначно сопоставляется набору индексов $(q\{m\}\rho)$. Эти величины характеризуют локальные константы Генри в решеточной модели приповерхностной области [10, 11]

$$a_k(\eta) = \hat{a}_k(\eta) \exp \beta Q_k(\eta),$$

где $\hat{a}_k(\eta)$ – предэкспонента константы Генри, $\beta = (k_Б T)^{-1}$, а система уравнений, описывающая распределение молекул в приповерхностной области с учетом взаимодействия между ближайшими молекулами адсорбата в квазихимическом приближении, имеет вид:

$$a_k(\eta) P (1 - \theta_k(\eta)) = \theta_k(\eta) \prod_{m=k-1}^{k+1} \prod_{\xi=1}^{t_k} [1 + X_{km}(\eta\xi)\, t_{km}(\eta\xi)]^{\lambda_{km}(\eta\xi)}, \quad (2)$$

$$X_{km}(\eta\xi) = \exp[-\beta\varepsilon_{km}(\eta\xi)] - 1,$$

$$t_{km}(\eta\xi) = 2\theta_m(\xi) / [\delta_{km}(\eta\xi) + b_{km}(\eta\xi)],$$

$$\delta_{km}(\eta\xi) = 1 + X_{km}(1 - \theta_k(\eta) - \theta_m(\xi)),$$

$$b_{km}(\eta\xi) = \{[\delta_{km}(\eta\xi)]^2 + 4X_{km}(\eta\xi) \times \theta_k(\eta)\,\theta_m(\xi)\}^{1/2},$$

где $\varepsilon_{km}(\eta\xi)$ – параметр взаимодействия молекул, находящихся в узле типа η в слое k и в узле типа ξ в слое m; $\lambda_{km}(\eta\xi)$ – число соседних узлов типа ξ в слое m относительно узла типа η в слое k:

$$\sum_{\xi=1}^{t_m} \lambda_{km}(\eta\xi) = z_{km}.$$

Размерность системы уравнений (2) равна $t = \sum_{k=1}^{\kappa} t_k$. Ее решение позволяет определить за-

полнение отдельных слоев: $\theta_k = \sum_{\eta=1}^{t_k} f_k(\eta)\,\theta_k(\eta)$, где $f_k(\eta)$ – доля узлов типа η, находящихся в слое k. Отметим, что функции $f_k(\eta)$ и f_q имеют один и тот же смысл, однако относятся к разным объектам: первые к узлам приповерхностной области, вторые к атомам адсорбента в его поверхностном слое. Если последний формально считать за слой $k = 0$, то $f_q = f_0(\eta)$. То же самое можно сказать и о кластерных функциях распределений, относящихся к "объему" приповерхностной области и к двумерному поверхностному слою адсорбента.

При исследовании полислойной адсорбции на неоднородных поверхностях ограничимся случаем $t = 2$ – поверхность адсорбента состоит из двух сортов атомов. Потенциал взаимодействия молекулы с атомами адсорбента представлялся в виде: $\varepsilon_{Aq}(r) = 4\tilde{\varepsilon}_{Aq}\varepsilon_{AA}[(\sigma_{Aq}/r)^6 - (\sigma_{Aq}/r)^{12}]$. Если измерять расстояние в единицах линейного размера (диаметра) молекул d, то $r = ld$, и принять, что $\sigma_{Aq} = \sigma_{AA}$ для всех q, тогда $d = 2^{1/6}\sigma_{AA}$ и потенциал перепишется как $\varepsilon_{Aq}(l) = \tilde{\varepsilon}_{Aq}\varepsilon_{AA}[2/l^6 - l^{-12}]$, $l = \{r^2 + k^2\}^{1/2}$.

В расчете принималось $\kappa = 10$, $\rho = 6$, $a_k^0(\eta) = 1$, $\tilde{\varepsilon}_{A1} = 3.26$ и $\tilde{\varepsilon}_{A2} = 1.63$, $\varepsilon_{AA} = 1.68$ кДж/моль (параметры ε_{AA} и $\tilde{\varepsilon}_{A1}$ выбраны так, чтобы соответствовать системе Kr/графит [9]). Строение поверхности адсорбента рассматривалось для трех предельных случаев: пятнистой, хаотической и регулярной [14]. Точность в различиях значений энергий связей, относящихся к разным типам узлов, принималась равной 0.04 кДж/моль. Это приводило к различиям в типах узлов до третьего слоя включительно. Температура системы задавалась в приведенных единицах $\tau = \beta_c/\beta$, где $\beta_c\varepsilon = 2\ln[z/(z-2)]$ [15], решетка приповерхностной области считалась кубической, $z = 6$. Величина P_0 в КХП определяется как $P_0 = \exp(-\beta z\varepsilon_{AA}/2)$ [15]. В случае хаотических поверхностей формула (1) для второй и следующих координационных сфер использовалась в усредненном виде

$$Q_k(q\{m\}\rho) = \varepsilon_{Aq}(k) + \sum_{p=1}^{t_a}[d(q\{m\}1)\,m_{qp}(1)\,\varepsilon_{Ap}(l(k,1)) + \sum_{r=2}^{\rho} z_q(r) f_p \varepsilon_{Ap}(l(k,r))\,].$$

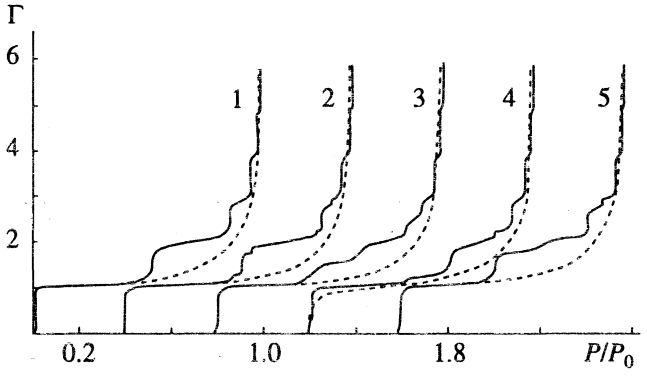


Рис. 1. *Изотермы полислойной адсорбции на регулярной (1), хаотической (2), пятнистой (3 - 5) поверхностях, пунктир – аппроксимационные изотермы, $\tau = 0.6$, $f_1 = 0.5$ (1 - 3), 0.15 (4), 0.85 (5). Кривые последовательно сдвинуты по оси абсцисс на 0.4 P/P_0.*

На рис. 1 показаны изотермы полислойной адсорбции для разных строений (кривые 1 - 3) и составов неоднородной поверхности адсорбента. При указанных параметрах взаимодействия адсорбент–адсорбат на регулярно-неоднородной поверхности в каждом слое можно выделить два типа узлов, энергии связей которых близки между собой. Это приводит к тому, что кривая 1 по форме близка к изотерме полислойной адсорбции на однородной поверхности [9] – в каждом слое присутствует одна "ступень". При тех же параметрах на пятнистой поверхности в слоях $k = 2$ и $k = 3$ число "ступеней" удваивается (кривая 3), так как энергии связи двух типов узлов, также реализующихся в пределах каждого слоя, отличаются значительно больше, чем для кривой 1. На хаотической поверхности число узлов в слоях $k = 2$ и $k = 3$ равно 10, поэтому число "ступеней" увеличивается еще больше, однако их различия между собой неодинаковы и основной вклад дают 3 - 4 значения $\varepsilon_k(\eta)$.

Кривые 3 - 5 рис. 1 иллюстрируют влияние поверхностного состава для пятнистой поверхности на вид изотерм. Увеличение доли узлов с некоторой энергией приводит к более четкому проявлению соответствующей "ступени" на интегральной кривой изотермы. Этот факт хорошо коррелирует с известными данными о влиянии методики приготовления адсорбента на вид изотерм. Так, для адсорбции Ar на саже сферон-6 [16] изменение свойств поверхности путем изменения степени ее графитизации меняет вид изотермы от пологой (2-й тип по классификации [5]) до ступенчатой (6-й тип) ($T = 78$ K).

Рассматриваемая модель позволяет учесть изменения в поверхностном слое адсорбента и отразить это изменение в термодинамических характеристиках адсорбционной системы. Увеличение числа типов узлов в приповерхностных слоях приводит к "размыванию" ступенчатой изотермы, характерной для однородных поверхностей. Впервые это было показано в работе [17] для пятнистых участков неоднородной поверхности, которые были взвешены с помощью экспоненци-

альной функции распределения узлов по энергиям связи. Кривые рис. 1 показывают, что структура поверхностного слоя адсорбента оказывает не меньшее влияние на размывание "ступеней", чем поверхностный состав. Обсуждаемый эффект "размывания" также зависит от температуры системы (рис. 2). Уменьшение температуры приводит к более четкому выявлению ступеней, а их число зависит от состава и строения поверхности адсорбента. Изменение параметров потенциала взаимодействия (кривая 4) также меняет положения ступеней и влияет на характер их размывания. При относительно высоких температурах изотерма полислойной адсорбции имеет пологий вид (кривая 3).

На рис. 1 и 2 пунктиром показаны аппроксимационные изотермы адсорбции [13], рассчитанные по формуле

$$\theta = B\gamma, \quad B = \sum_{q=1}^{t_a} \frac{f_q a_q P}{1 + a_q P}, \qquad \gamma = \left(\frac{1 - \sigma x}{1 - x}\right)^{1/n}, \quad x = P/P_0, \tag{3}$$

где сомножитель B – изотерма Ленгмюра для адсорбции на неоднородной поверхности, содержащей t_a типов узлов с энергией связи Q_q и с локальной константой Генри $a_q = a_q^0 \exp \beta Q_q$; здесь тип узла в первом поверхностном слое адсорбата однозначно связан со свойствами атомов поверхностного слоя адсорбента, поэтому f_q в формуле (3) совпадает с величинами f_q, определенными выше. Сомножитель γ учитывает вклад в адсорбцию второго и вышележащих слоев приповерхностной области. Коэффициент σ ($0 \le \sigma \le 2/3$) отражает способ приближения, учитывающего взаимодействие молекул адсорбата в газовой фазе. Показатель n положителен. Если $\sigma = 0$ и $n = 1$, то имеем аналог уравнения БЭТ. Если $n = 2$ и $\sigma = (z_{kk} - 1)/(z - 1)$ или z_{kk}/z, то имеем аппроксимационные изотермы в квазихимическом или молекулярного поля приближениях соответственно, на основе модели решеточного газа. Если σ и n определяются из экспериментальных данных, то эти параметры имеют феноменологический характер. При заполнениях поверхности порядка монослоя сомножитель $B \sim 1$ и зависимость $\theta(x)$ определяются зависимостью $\gamma(x)$, как в случае однородной поверхности.

Расчеты по формуле (3) значительно проще, чем по формуле (2). Однако аппроксимационные изотермы достаточно сильно отличаются от изотерм в КХП в области заполнения второго и третьего слоев – область наиболее частого использования уравнений типа БЭТ. Об удовлетворительном согласии этих расчетов, по-видимому, можно говорить только при высоких температурах, когда обоснована аппроксимационная система уравнений [13]. В рассматриваемых примерах еще большее несоответствие изотерм реализуется для первого слоя (этот факт плохо виден из-за масштаба рисунков). Детальнее вопрос о соответствии изотерм в КХП и типа БЭТ, точнее какую молекулярную информацию дают уравнения типа БЭТ, будет рассмотрен отдельно, ниже представлены концентрационные зависимости теплот полислойной адсорбции, рассчитанные в КХП и на основе аппроксимационных выражений.

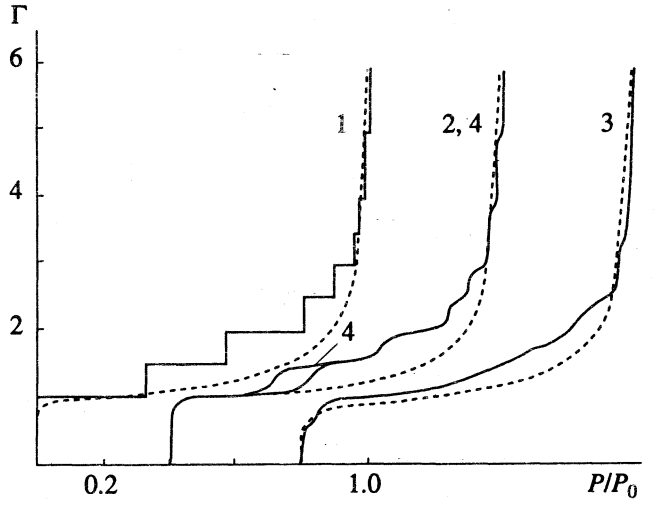


Рис. 2. *Влияние температуры на изотермы полислойной адсорбции для пятнистой поверхности при $f_1 = 0.5$, пунктир – аппроксимационные изотермы, $\tau = 0.45$ (1), 0.6 (2, 4), 0.8 (3). Для кривой 4 величина $\tilde{\varepsilon}_{Aq} = 4.5$.*

Изостерическая теплота адсорбции определяется как $Q = -(\partial \ln P/\partial \beta)_\theta$, где θ – количество адсорбата, находящегося в приповерхностной области шириною к. Как указано в работах [10, 11], расчет теплоты полислойной адсорбции проводится по формулам, аналогичным выражениям для монослойной адсорбции [14] и их нет смысла дублировать. Отличия касаются только численных значений функций распределений, описывающих состав и строение решеточной системы. На рис. 3 и 4 представлены теплоты адсорбции, которые отвечают изотермам на рис. 1 и 2. При увеличении заполнения все кривые стремятся к величине теплоты конденсации, равной в нашей модели $Q_L = z\varepsilon_{AA}/2$. При малых заполнениях теплоты адсорбции увеличиваются вследствие притяжения между адсорбированными молекулами. Конкретный ход кривых зависит от энергий связей различных узлов приповерхностной области. Их обсуждение привело бы к дословному повторению обсуждения хода изотерм. Однако здесь вклады разных узлов проявляются более отчетливо [7], к тому же отчетливо видны особенности изменения энергетики адсорбционной системы и при монослойных заполнениях. Они аналогичны концентрационным зависимостям теплот адсорбции при монослойном

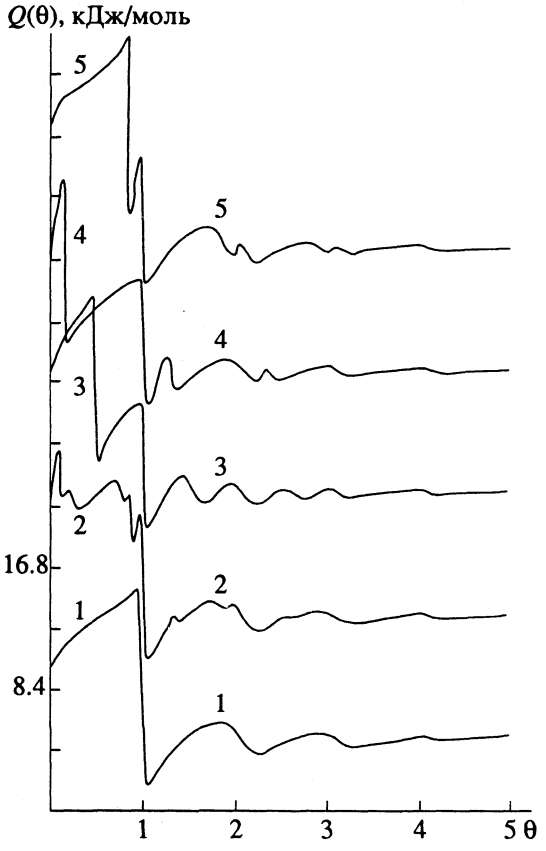


Рис. 3. *Изостерические теплоты адсорбции, соответствующие изотермам на рис. 1. Кривые сдвинуты по оси ординат на 8.4 кДж/моль.*

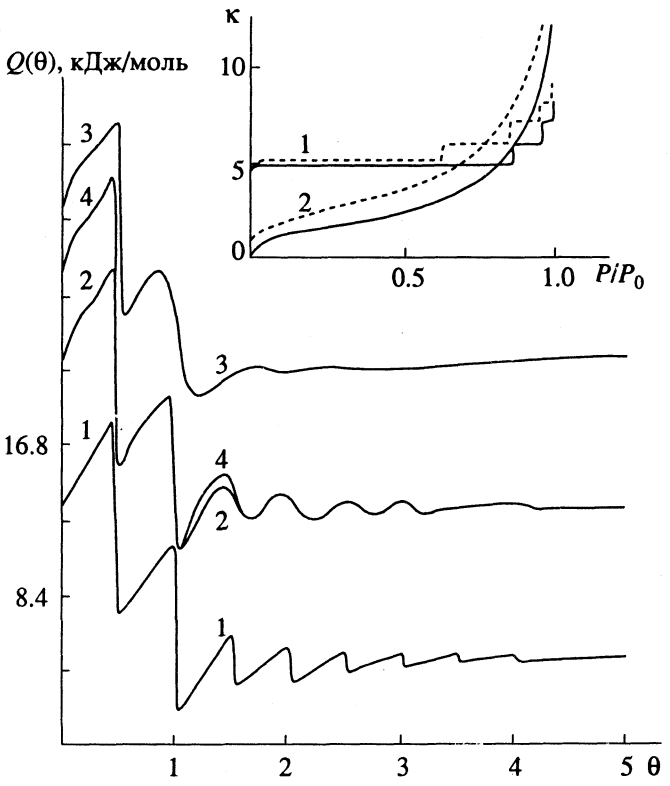


Рис. 4. *Изостерические теплоты адсорбции, соответствующие изотермам на рис. 2. Кривые сдвинуты по оси ординат на 8.4 кДж/моль. На вставке – зависимости κ(x) для ω = 10^{-2} (пунктир – ω = 10^{-3}), рассчитанные в КХП (1) и по аппроксимационному выражению [13] (2).*

заполнении [14]. На вставке рис. 4 показаны зависимости ширины приповерхностных областей от парциального деления адсорбата.

В квазихимическом приближении ширина области в значительном интервале изменения x остается постоянной и увеличивается на два - три слоя при $x \to 0.99$. Аппроксимационные оценки величины κ дают монотонно увеличивающиеся значения, особенно при $\kappa > 0.95$. Уменьшение величины ω увеличивает ширину κ. Полученные зависимости $\kappa(x)$ аналогичны таким же зависимостям для однородных поверхностей [9], так как неоднородность гладких поверхностей влияет на характеристики первых трех приповерхностных слоев (при данном потенциале взаимодействия адсорбент–адсорбат). В работе [9] отмечалось отличие изотерм в координатах Г–x и θ–x, обусловленная величиной объемной плотности газа. Аналогичное отличие для теплоты адсорбции приведено на рис. 5 (кривые 1 и 3). Отличие между обсуждаемыми кривыми возрастает с увеличением температуры.

Были также сопоставлены концентрационные зависимости теплот полислойной адсорбции, рассчитанные в КХП и на основе аппроксимационных выражений [13]:

$$Q_a = \left(\sum_{q=1}^{t_1} Q_q(1)\, l_q + Q_L B F\right) \Big/ \left(\sum_{q=1}^{t_1} l_q + B_L F\right), \qquad (4)$$

$$l_q = f_q a_q(1)\, P / (1 + a_q(1)\, P)^2,$$

$$F = x(1-\sigma) / [n(1-x)\,(1-\sigma x)].$$

(В работе [13] при вписывании формулы (36) опущен сомножитель B.) При малых заполнениях главный вклад дает поверхность, при больших – конденсация в объеме жидкой пленки. В последнем случае предельные значения в обеих формулах совпадают. В предельном случае малых заполнений теплоты в рассматриваемых подходах могут отличаться. Формула для теплоты адсорбции при $\theta \to 0$ имеет вид: $Q = \sum_{q=1}^{t} f_q Q_q a_q \Big/ \sum_{q=1}^{t} f_q a_q$. В аппроксимационном выражении (4) параметр t_1 означает число типов узлов на поверхности адсорбента. В расчетах в КХП величина t означает число типов узлов, находящихся в приповерхностной области шириною κ. Число последних больше, поэтому в КХП получается меньшее значение

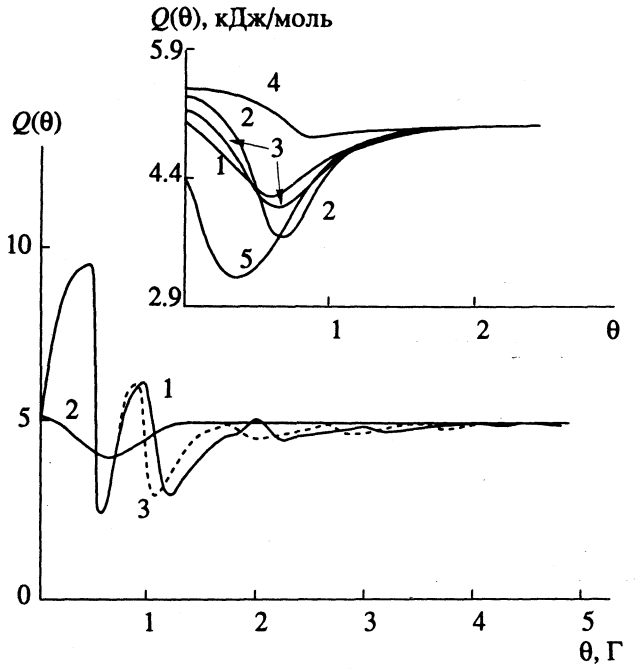


Рис. 5. *Изостерические теплоты адсорбции $Q(\theta)$ в КХП (1) и определенные по формуле (4) (2); кривая 3 – зависимость $Q(\Gamma)$, поверхность пятнистая, $f_1 = 0.5$, $\rho = 0$, $\tau = 0.6$. На вставке – кривые $Q(\theta)$, рассчитанные по формуле (4), $\rho = 0$, $f_1 = 0.5$ (1 - 3), 0.15 (4), 0.85 (5), $\tau = 0.45$ (1), 0.6 (3 - 5), 0.8 (2).*

теплоты адсорбции при $\theta \to 0$. Характер отличия легко проследить на примере однородной поверхности для $\rho = 0$. В этом случае индекс q определяет номер слоя и $f_q = 1/\kappa$, тогда из формулы (4) следует $Q_a = Q_1$, а из формул КХП следует $Q = Q_1 [(\kappa - 1) e^{-\beta Q_1} + 1]^{-1}$, где величина κ рассчитывается при малом, но конечном значении θ. Напомним также, что величина κ зависит от значения ω. Если $\kappa = 1$, то Q_a и Q совпадают; если $\kappa > 1$, то имеется различие, увеличивающееся с ростом κ. Для $\rho > 1$ значение ω возрастает.

На вставке рис. 5 показано влияние на аппроксимационную теплоту адсорбции поверхностного состава и температуры системы, соответствующие рис. 3 и 4. Эти кривые качественно отличаются от аналогичных кривых в КХП. С увеличением заполнения теплота адсорбции уменьшается (вместо ее увеличения за счет притяжения молекул), это связано с пренебрежением вкладом от межмолекулярного взаимодействия. Все определяется заполнением неоднородной поверхности адсорбента. После заполнения монослоя теплота адсорбции монотонно стремится к величине теплоты конденсации и все эффекты, связанные с послойным заполнением приповерхностной области, и неоднородность этих слоев отсутствуют. Таким образом, формула (4) дает слишком упрощенное описание концентрационной зависимости теплоты полислойной адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
2. *Lane J.E.* // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
3. *Товбин Ю.К.* // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. С. 707.
4. *Steele W.A.* The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 222 p.
5. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, пористость, удельная поверхность. М.: Мир, 1984. 310 с.
6. *Nicholson D., Parsonage N.G.* Computer Simulations and the Statistical Mechanics of Adsorption. L.: Acad. Press, 1982. 387 p.
7. *Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М.* // Расплавы. 1988. Т. 2. С. 29.
8. *Halsey G.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 2693.
9. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1597.
10. *Товбин Ю.К.* // Матер. Межд. конф. "Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в адсорбированных слоях и пленках". Телави, 1984. Тбилиси: Мецниереба, 1986. С. 210.
11. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 918.
12. *Bojan M.J., Steele W.A.* // Surface Sci. 1988. V. 199. P. L395.
13. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2162.
14. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. С. 287.
15. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
16. *Polley M.U., Schaeffer W.D., Smith W.R.* // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 469.
17. *Champion W.M., Halsey G.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 974.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 539.6:543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УДЕРЖИВАНИЕ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КРЕМНЕЗЕМЕ

© 1993 г. Е. Ю. Кокунова, С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, Н. К. Шония

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

Поступила в редакцию 28.09.92 г.

Экспериментально определены газохроматографические параметры удерживания кислородсодержащих органических соединений на гидроксилированном крупнопористом кремнеземе силохром С-80 в диапазоне температур 150 - 250°С. Рассчитаны теплоты адсорбции кетонов, простых и сложных эфиров на гидроксилированном кремнеземе. Проанализированы закономерности изменения теплот адсорбции изученных веществ при изменении температуры хроматографической колонки. Показано, что с ростом температуры теплоты адсорбции кислородсодержащих соединений на гидроксилированном кремнеземе уменьшаются.

Реализация важнейшего преимущества газоадсорбционной хроматографии – возможности разделения и определения высококипящих веществ при высоких температурах требует накопления экспериментальных адсорбционных и хроматографических данных в широком интервале температур. Подобные данные важны для изучения закономерностей процессов термодесорбции микропримесей с поверхности накопителя после их сорбционного концентрирования.

При изучении термодесорбционных свойств систем адсорбат–адсорбент в широком температурном интервале неизбежно возникает вопрос о зависимости энергии адсорбционного взаимодействия от температуры. Теплоемкость адсорбированного вещества заметно отличается от теплоемкости находящейся с ним в равновесии газовой фазы [1, 2]. Этим обусловлена зависимость теплот адсорбции от температуры, первые сведения о которой приведены в изданной в 1948 г. монографии С. Брунауэра [3]. Непосредственные измерения теплоемкости требуют высокопрецизионного оборудования, создание которого является достижимой, но достаточно сложной задачей. Поэтому, несмотря на заметные достижения [4], накопление экспериментальных данных в этой области идет медленно.

Применению других, в том числе адсорбционных и хроматографических, методов для изучения зависимости теплот адсорбции от температуры посвящено относительно небольшое число работ [5 - 14]. Это связано с тем, что при экспериментальном определении, обычно используется допущение об отсутствии подобной зависимости. В то же время хорошо известно, что сопоставление величин теплот адсорбции полученных статическими (область низких температур) и хроматографическими методами (высокие температуры) обнаруживает заметную разницу в этих данных [1, 15].

В зависимости от природы системы адсорбат–адсорбент и степени заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата влияние температуры на теплоты адсорбции может быть связано с различными причинами. Так, при адсорбции алканов на неполярной поверхности графитированной термической сажи, когда определяющими являются дисперсионные взаимодействия молекул с адсорбентом, не зависящие от температуры, наблюдаемая в эксперименте при малых заполнениях зависимость теплот адсорбции от температуры связана с изменением мольных долей поворотных изомеров в адсорбированном состоянии [8, 9]. Теплоты адсорбции веществ, склонных к взаимной ассоциации, на поверхности того же адсорбента уменьшаются с ростом температур во всем интервале заполнений, что объясняется [11] влиянием температуры на состояние адсорбированного вещества, т.е. на процессы образования и диссоциации ассоциатов адсорбированных молекул. Происходящие с ростом температуры изменения теплоты адсорбции бензола, измеренной калориметрическим методом, объясняются [12] растущей доступностью дислокаций в структуре графитированной термической сажи для адсорбирующихся молекул.

При адсорбции полярных молекул на поверхности полярных адсорбентов фактором, определяющим падение теплот адсорбции с ростом температуры, вероятнее всего, является зависимость энергии взаимодействий электростатического характера от температуры [3, 16]. В адсорбции и хроматографии полярных молекул на гидроксилированной поверхности кремнеземов важное значение имеет взаимодействие адсорбат–адсорбент по механизму образования водородной связи [17]. Энергия образования водородной связи обычно равна 20 - 40 кДж/моль и определяется химической природой, геометрической и электронной структурой молекул адсорбата [18, 19]. Водородная связь может осуществляться только при определенной ориентации взаимодействующих атомов (условие коллинеарности [20]) и поэтому она так же, как и ориентационное взаимодействие, зависит от температуры. Влияние температуры на теплоты адсорбции молекул, образующих водородную связь с гидроксильными группами поверхности кремнезема, подробно исследовано калориметрическим методом [12 - 14]. Показано, что в интервале температур 20 - 160°C заметно уменьшение теплот адсорбции как при малых, так и при более высоких заполнениях, причем для оснований слабой и средней силы, таких как нитрометан и ацетонитрил, это уменьшение достигает ~20 и 10 кДж/моль соответственно. Значения теплот адсорбции сильного основания – триэтиламина при малых заполнениях поверхности остаются высокими, но по мере увеличения заполнения с ростом температуры до 213°C резко уменьшаются.

Ранее нами проведено газохроматографическое исследование влияния температуры на энергию водородной связи при адсорбции ароматических углеводородов на кремнеземном адсорбенте силохроме [21]. Ослабление энергии водородных связей ароматических углеводородов с гидроксильными группами поверхности адсорбента, происходящее в интервале от 70 до 170°C, приводит к падению начальных теплот адсорбции этих углеводородов, величина которого зависит от геометрической и электронной структуры молекул адсорбатов и составляет ~20 - 30 кДж/моль.

Таким образом, из этих данных следует, что допущение о независимости теплот адсорбции от температуры, справедливое в узком температурном интервале и при адсорбции на неспецифическом адсорбенте, некорректно при рассмотрении более широких областей температуры, особенно при адсорбции на полярных адсорбентах, что определяет необходимость изучения таких зависимостей для разных классов соединений, поскольку особенности в изменении адсорбционного механизма с изменением температуры в значительной степени обусловлены природой адсорбирующихся молекул.

Целью данной работы являлось изучение адсорбции кислородсодержащих органических молекул на гидроксилированном кремнеземном адсорбенте – силохроме и влияния температуры на теплоты адсорбции этих молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали макропористый кремнеземный адсорбент силохром С-80 с удельной поверхностью $S_{уд}$ = 100 м^2/г и средним диаметром пор около 50 нм, зернением 0.11 - 0.16 мм. Колонку (1000 × 0.3 см) кондиционировали в токе азота при 250°C в течение 20 ч. Измерения проводили на газовом хроматографе "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – азот.

В качестве сорбатов использовали *н*-алканы C_6 - C_{11} и некоторые сложные и простые эфиры, а также кетоны. Времена удерживания сорбатов измеряли в интервале температур 150 - 250°C через каждые 10°C. Все вещества в указанном интервале температур выходили симметричными пиками, поэтому времена удерживания практически не зависели от величины вводимой пробы. Время удерживания несорбируемого вещества определяли по метану.

Из экспериментальных величин удерживания сорбатов рассчитывали исправленные удельные удерживаемые объемы (V_g). Для расчета теплот адсорбции проводили дифференцирование по $1/T$ уравнения (1), учитывающего в первом приближении зависимость дифференциальных теплот адсорбции при малом (нулевом) заполнении от температуры [22]:

$$\ln V_g = a + b/T - c\ln(1/T), \qquad (1)$$

$$q_{1,T} = R(\partial(\ln V_g)/\partial(1/T)) = R(b - cT), \qquad (2)$$

где $q_{1,T}$ – дифференциальная теплота адсорбции при малом (нулевом) заполнении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При образовании водородной связи взаимодействующие молекулы стремятся расположиться вдоль прямой линии, поэтому энергия водородной связи при адсорбции на кремнеземе в значительной степени определяется не только электронодонорными свойствами молекул, но и их геометрической структурой.

На рис. 1 представлены зависимости $\ln V_g$ от общего числа (n_c) тяжелых атомов (С и О) в молекуле сорбатов: кетонов, сложных эфиров (ацетатов), простых эфиров и ряда *н*-алканов. Такое сопоставление, предполагающее близость энергии дисперсионного взаимодействия в молекулах с

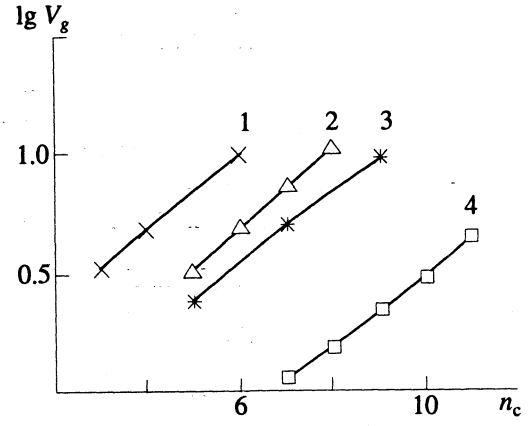


Рис. 1. *Зависимости логарифма удельного удерживаемого объема (lg V_g) от количества "тяжелых" атомов (углерода и кислорода) n_c в молекуле сорбата (температура колонки 230°С): 1 – кетоны, 2 – сложные эфиры, 3 – простые эфиры, 4 – н-алканы.*

равным числом n_c, выявляет вклад взаимодействий электростатического характера в зависимости от природы молекул. Удерживание этих кислородсодержащих соединений соответствует полученным ранее калориметрическим и спектроскопическим данным [23], где было показано, что наиболее прочную водородную связь с гидроксильными группами кремнезема образуют кетоны, далее идут сложные, а затем простые эфиры.

Таблица 1. Физико-химические характеристики и относительные (к *н*-нонану) удерживаемые объемы при 150°С ($V_{отн}^{150}$) и при 250°С ($V_{отн}^{250}$) для изученных веществ

Вещество	M	μ, D	α, Å^3	$T_{кип}$	$V_{отн}^{150}$	$V_{отн}^{250}$
Метилацетат	74.1	1.75	7.3	57.0	1.73	1.25
Этилацетат	88.1	1.81	9.2	77.0	3.49	1.88
Пропилацетат	102.1	1.80	11.0	101.8	6.26	2.50
Бутилацетат	116.1	1.85	12.8	126.5	11.29	3.85
Диэтиловый эфир	74.1	1.26	8.8	35.0	1.72	1.31
Дипропиловый эфир	102.1	1.13	12.5	90.0	3.45	1.88
Дибутиловый эфир	130.1	1.09	16.1	143.0	11.11	3.38
Ацетон	58.1	2.78	6.6	56.2	2.16	1.34
Метилэтилкетон	72.1	2.76	8.5	79.53	3.36	2.50
Метилбутилкетон	100.2	2.73	12.1	128.0	10.83	3.17
н-Декан	142.3	0	–	174	1.60	1.47
н-Ундекан	156.3	0	–	195.8	2.55	2.00

Энергия межмолекулярного адсорбционного взаимодействия молекул с кремнеземом, связанная с образованием водородной связи, зависит от расположения соответствующей функциональной группы в адсорбирующейся молекуле. Выдвинутая относительно алкильной цепи карбонильная группа в молекулах кетонов и сложных эфиров способствует образованию более сильной водородной связи по сравнению с простыми эфирами. Атом кислорода простого эфира, расположенный посреди углеводородной цепи между метиленовыми группами большого радиуса, слабее контактирует с поверхностью адсорбента и вносит меньший вклад в величину энергии адсорбции по сравнению с атомом кислорода карбонильной группы. Различия в адсорбции кетонов и сложных эфиров связаны, по-видимому, с меньшим эффективным зарядом на атоме кислорода в карбонильной группе эфиров.

При адсорбции на кремнеземе возможны все виды ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействий (дисперсионные, индукционные, ориентационные) и водородная связь, находящиеся в сложной взаимосвязи. Электростатическое взаимодействие сближает адсорбирующуюся молекулу с адсорбционным центром поверхности, увеличивает вероятность их взаимной поляризации, усиливая общую энергию адсорбционного взаимодействия. Однако в случае молекул, способных к образовнию водородной связи с гидроксильными группами поверхности кремнезема, адсорбция и хроматографическое удерживание таких веществ, по-видимому, определяются в первую очередь механизмом образования этой связи. Об этом в частности свидетельствует отсутствие корреляции между удерживанием кислородсодержащих веществ и такими их физико-химическими характеристиками, как масса молекул, их поляризуемость и дипольный момент (табл. 1). Так, можно отметить, что в то время как ацетон – симметричный кетон выходит из колонки позже метилацетата – молекулы с той же температурой кипения, близкой поляризуемостью, большей массой и меньшим дипольным моментом, выход несимметричного метилбутилкетона отмечается раньше близкого ему по температуре кипения и поляризуемости бутилацетата при всех температурах колонки, несмотря на значительно больший дипольный момент кетона. Возможно, для несимметричных кетонов сложнее выполняется условие коллинеарности, необходимое для образования водородной связи, по сравнению с симметричными, а роль электростатического ориентационного взаимодействия, определяющегося дипольным моментом, по-видимому, незначительна по сравнению с доминирующим механизмом образования водородной связи.

Влияние геометрии молекул проявляется при адсорбции изомерных молекул, обладающих од-

ной и той же функциональной группой, например, изомеров бутил- и пропилацетата (табл. 2). Порядок выхода их из колонки при всех температурах определяется разветвленностью углеродного скелета. Уменьшение числа звеньев, контактирующих с поверхностью, и увеличение равновесного расстояния молекул от поверхности адсорбента снижает дисперсионную составляющую энергии взаимодействия, а разветвленность скелета создает стерические препятствия для образования водородной связи. Эти факторы приводят к ослаблению удерживания разветвленных молекул. Интересно отметить, что различий в геометрии молекул пропилацетата и метилового эфира масляной кислоты, которые можно рассматривать как изомеры, достаточно для проявления заметной разницы в удерживании при всех температурах.

Из табл. 1, где приведены относительные (к *н*-нонану) удерживаемые объемы исследованных кислородсодержащих соединений при 150 и 250°С, следует, что для всех молекул наблюдается с ростом температуры снижение этих величин, свидетельствующее об уменьшении энергии специфического взаимодействия, т.е. взаимодействий электростатического типа. Влияние температуры проявляется, в частности, и в изменении порядка выхода некоторых веществ. Так, метилацетат, диэтиловый эфир, ацетон при 150°С выходят из колонки после *н*-декана, а при 250°С – после *н*-нонана. Дипропиловый эфир и метилэтилкетон при 150°С удерживаются сильнее *н*-ундекана, а при 250°С выходят из колонны после *н*-декана.

Из рис. 2, 3, на которых представлены типичные зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ для представителей всех изученных классов соединений, виден нелинейный характер зависимости для кислородсодержащих соединений; для *н*-алканов сохраняется

Таблица 2. Значения исправленных удельных удерживаемых объемов (V_g) при 150 и 250°С для изомеров бутилацетата и пропилацетата

Вещество	150°С	250°С
втор-Бутилацетат	128.8	5.5
Изобутилацетат	134.9	5.9
Бутилацетат	158.5	6.0
Изопропилацетат	91.2	4.4
Пропилацетат	97.7	4.8
Метиловый эфир масляной кислоты	75.0	3.8

линейная зависимость во всем температурном интервале. На основании вышеперечисленных фактов и литературных данных можно предположить, что увеличение температуры приводит к ослаблению взаимодействий кислородсодержащих соединений с кремнеземом по механизму образования водородной связи. Из рассчитанных по уравнениям (1) и (2) значений теплот адсорбции $q_{1,T}$ при разных температурах определены средние для двух температурных интервалов (150 - 200°С и 200 - 250°С) величины теплот адсорбции для всех сорбатов и разности между этими теплотами, $\Delta q_{1,T} = q_{1,T}^{175} - q_{1,T}^{225}$, представленные в табл. 3. Там же приведены литературные данные статических и газохроматографических измерений теплот адсорбции. Зависимости средних теплот адсорбции $q_{1,T}^{175}$ и $q_{1,T}^{225}$ от поляризуемости для кетонов, сложных и простых эфиров представлены на рис. 4 - 6 соответственно.

Из табл. 3 видно, что теплоты адсорбции всех членов ряда сложных эфиров (кроме метилацета-

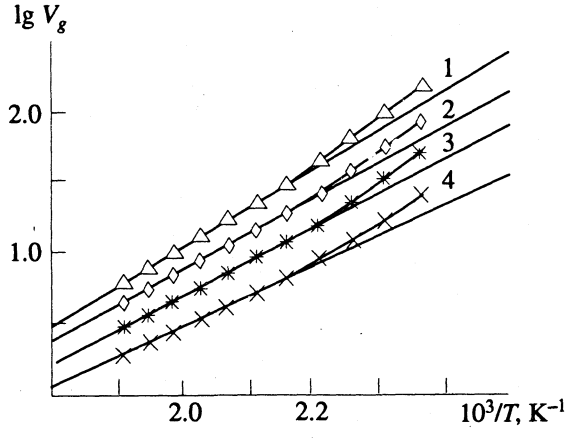


Рис. 2. *Зависимости величин lg V_g от обратной температуры для сложных эфиров: 1 – метилбутилового, 2 – метилпропилового, 3 – метилэтилового, 4 – диметилового.*

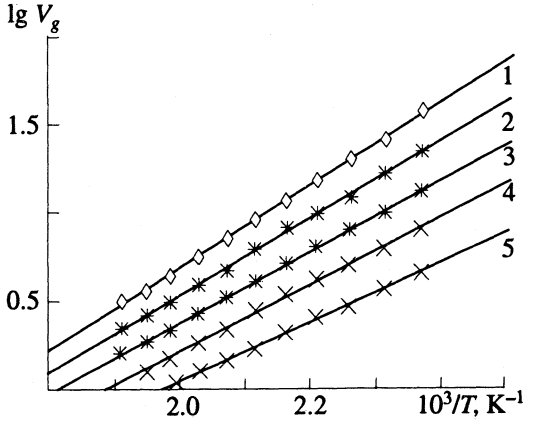


Рис. 3. *Зависимости величин lg V_g от обратной температуры для н-алканов: 1 – C_{11}, 2 – C_{10}, 3 – C_9, 4 – C_8, 5 – C_7.*

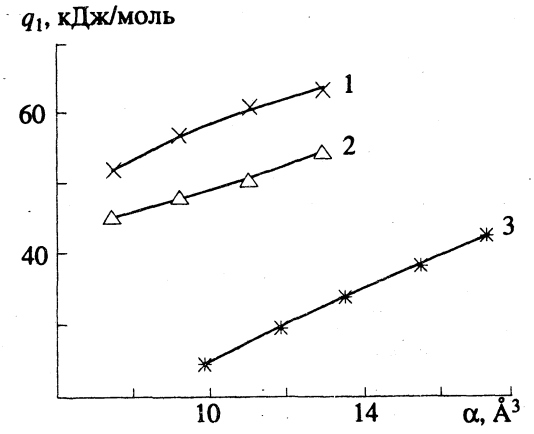


Рис. 4. *Зависимости теплоты адсорбции (q_1) от поляризуемости (α, Å³) сорбата для сложных эфиров при 175 (1), 225°C (2) и н-алканов (3) в интервале 150 - 250°C.*

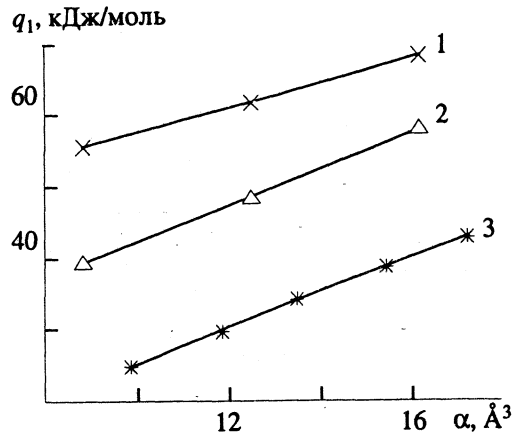


Рис. 5. *Зависимости теплоты адсорбции (q_1) от поляризуемости (α, Å³) для простых эфиров при 175 (1), 225°C (2) и н-алканов (3) в интервале 150 - 250°C.*

та) уменьшаются примерно на одну и ту же величину, $\Delta q_{1,T} = 9 - 10$ кДж/моль. По-видимому, вклад COO-группы в энергию адсорбции практически одинаков для молекул этого ряда, а отмеченное уменьшение теплот, $\Delta q^T_{1,T}$, соответствует примерно одинаковому ослаблению водородной связи карбонильного кислорода этой группы с поверхностными гидроксилами.

В ряду простых эфиров величина $\Delta q^T_{1,T}$ уменьшается от 17 кДж/моль для диэтилового эфира до 8 кДж/моль у дибутилового эфира. Такая разница в значениях $\Delta q^T_{1,T}$ простых эфиров возможно связана со снижением роли атома кислорода в адсорбционном взаимодействии по мере удлинения углеводородной части этих молекул. Кроме того, с ростом температуры, когда усиливаются колебания молекул, вероятность образования водородной связи с атомом кислорода, экранированным углеводородной цепью, существенно падает, что может приводить к полному исчезновению такого взаимодействия. Следует отметить, что значения теплоты $q^{225}_{1,T}$ для диэтилового эфира практически совпадает с теплотой адсорбции этой молекулы на дегидроксилированном кремнеземе (табл. 3), подтверждая это предположение.

Для кетонов, образующих с силанольными группами поверхности наиболее прочные водородные связи [23], полученные значения $\Delta q^T_{1,T}$ меньше, чем для других молекул кислородсодержащих веществ, причем величины $\Delta q^T_{1,T}$ слабо растут при переходе от ацетона к бутилэтилкетону. По-видимому, в ряду несимметричных кетонов рост алкильной цепи облегчает процесс ослабления водородной связи, затрудняя наиболее выгодную ориентацию молекул относительно гидроксильной группы поверхности кремнезема. Таким образом, для всех изученных кислородсодержащих соединений наблюдается заметное уменьшение теплот адсорбции с повышением температуры.

Интересен тот факт, что и при дополнительном измерении теплот адсорбции тех же соединений на силохроме С-120 в области более низких температур (130°C) получили более высокие значения, чем на силохроме С-80 при 175 и 225°C (табл. 3). Вместе с тем из данных табл. 3 и рис. 4 - 6 хорошо видно существенное различие в изменении теплот адсорбции с ростом температуры у кислородсодержащих соединений разных классов. При сравнении молекул с близкой поля-

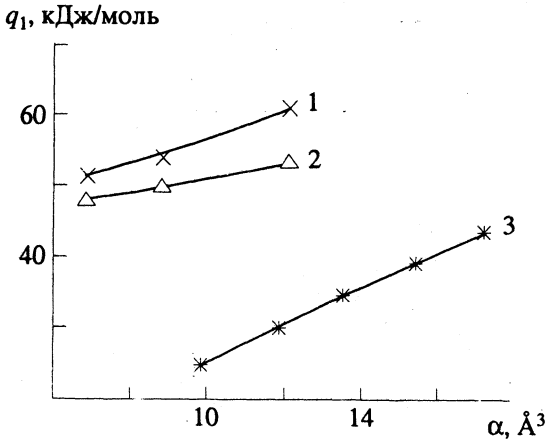


Рис. 6. *Зависимости теплоты адсорбции (q_1) от поляризуемости (α, Å³) для кетонов при 175 (1), 225°C (2) и н-алканов (3) в интервале 150 - 250°C.*

Таблица 3. Средние значения (q_1^T), разность (Δq_1^T) измеренных теплот адсорбции и литературные данные (статические – [23], ГХА – [24]). Все величины q в кДж/моль

Вещество	С-120	С-80			[23]		[24]
	q_1^{130}	q_1^{175}	q_1^{225}	Δq_1^T	$q_{гидр}$	$q_{дегидр}$	$q_{гидр}^{150}$
Метилацетат	56.7	51.7 ± 1.0	45.5 ± 3.1	6.2	67.3*	42.2*	53.5
Этилацетат	60.6	57.4 ± 3.1	47.5 ± 2.3	9.3			58.6
Пропилацетат	61.8	60.6 ± 2.8	50.1 ± 3.4	10.5			62.7
Бутилацетат		63.5 ± 3.7	54.3 ± 3.2	9.2			
Диэтиловый эфир	59.5	55.6 ± 3.9	38.5 ± 2.1	17.1	61.9*	36.0*	
Дипропиловый эфир	62.7	61.9 ± 4.1	47.2 ± 3.4	14.7			
Дибутиловый эфир		66.4 ± 4.3	58.2 ± 3.3	8.2			72.3
Ацетон	59.2	51.8 ± 1.5	47.2 ± 2.0	4.6	63.5*	37.6*	59.9
Метилэтилкетон	65.1	56.0 ± 2.3	50.2 ± 2.4	5.8			63.1
Метилбутилкетон		62.9 ± 4.3	55.8 ± 2.6	7.1			

* *Величины q соответствуют заполнению* $\theta = 0.5$.

ризуемостью, у которых вклад неспецифических (дисперсионных) взаимодействий примерно одинаков, наиболее сильное уменьшение теплот адсорбции наблюдается для простых эфиров, наименьшее для кетонов, сложные эфиры занимают промежуточное положение. Например, для молекул диэтилового эфира, этилацетата и метилкетона эти значения $\Delta q_1 = q_{1,T}^{175} - q_{1,T}^{225}$ составили соответственно 17.1; 9.3 и 5.8 кДж/моль. Эта последовательность хорошо согласуется с уменьшением прочности водородной связи в ряду кетоны > сложные эфиры > простые эфиры [1, 23].

Однако из рис. 4 - 6, иллюстрирующих вышесказанное, следует, что вклад специфических взаимодействий в энергию адсорбции кислородсодержащих соединений и при 225°C остается значительным. Несмотря на падение теплот адсорбции кислородсодержащих молекул с ростом температуры, значения их остаются выше значений теплот адсорбции *н*-алканов близкой поляризуемости. Эта разница, т.е. вклад специфических взаимодействий, может быть обусловлена остаточным вкладом взаимодействий электростатического характера и образования водородной связи, и, возможно, различием во вкладах индукционной энергии этих молекул в энергию адсорбционного взаимодействия, которая так же, как и дисперсионная энергия, не зависит от температуры.

Таким образом, влияние температуры на адсорбцию органических молекул разных классов сложным образом связано с геометрической и электронной структурой молекул адсорбатов. Изменение энергии адсорбционного взаимодействия в гомологических рядах при этом определяется изменениями вкладов ориентационного взаимодействия и взаимодействия по механизму образования водородной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
2. *Иогансен А.В.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 71, 77.
3. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
4. *Березин Г.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
5. *Bertush T.I., Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Petrova R.S.* // Chromatographia. 1970. V. 3. N. 8. P. 369.
6. *Goedert M., Guiochon G.* // Anal. Chem. 1970. V. 42. P. 962; 1973. V. 45. P. 1188.
7. *Vidal-Madjar C., Guiochon G.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 732.
8. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Афреймович А.Я.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 981.
9. *Poshkus D.P., Afreimovich A.Y.* // *J. Chromatogr.* 1971. V. 58. P. 55.
10. *Dzhigit O.M., Kiselev A.V., Rachmanova T.A., Zhdanov S.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. N. 12. P. 2662.
11. *Березин Г.И., Киселев А.В., Сагателян В.Т., Чистозвонова О.С.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 1. С. 214; 1972. Т. 46. №. 3. С. 756.

12. *Derkaui A., Kiselev A.V., Kuznetsov B.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 1685.

13. *Деркауи А., Киселев А.В., Кузнецов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 159.

14. *Мухаммед М.К.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.

15. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.

16. *Яворский В.М., Деглар А.Л.* Справочник по физике. М.: Наука, 1968. С. 246.

17. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.

18. *Пиментел Дж., Мак-Клелан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964.

19. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* // Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. С. 5.

20. *Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill I.C.* Spectrometric Identification of Organic Compaunds. N.Y.: Wiley, 1976.

21. *Nikitin Yu.S., Ro Ron Tek, Shonija N.K.* // J. Chromatogr. 1988. V. 446. P. 55.

22. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 240.

23. *Curtoys G., Davydov V.Ya., Kiselev A.V., Kuznetsov B.V.* // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 48. N. 1. P. 58.

24. *Ле Зунг.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1971.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13

МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАЗИРАВНОВЕСНОГО РАЗРЯДА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА В УСЛОВИЯХ ПОСТОЯННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

© 1993 г. М. Г. Руденко

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 18.08.92 г.

Проведено моделирование процесса разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в квазиравновесных условиях (концентрация кислоты на поверхности раздела электрод/раствор электролита считалась постоянной). Исследованы зависимости характеристик разряда от толщины электрода. Приведено подробное описание программы расчета этих характеристик и ее применения к оценке численных констант разряда.

Исследование процессов разряда различных типов аккумуляторов чрезвычайно осложнено значительной гетерогенностью системы. Приходится учитывать три основных процесса: диффузию в свободном растворе электролита, диффузию и миграцию в растворе электролита в порах и собственно электрохимическую реакцию. В свинцово-кислотных аккумуляторах протекание этих процессов значительно усложняется образованием малорастворимого и малопроводящего сульфата свинца на поверхности зерен твердой фазы (которая представляет собой оксид свинца в положительном электроде и свинец – в отрицательном электроде).

За последние 20 лет для описания процессов, происходящих в различных типах электродов, получила распространение макрооднородная модель, согласно которой характеристики процесса меняются вдоль оси x, но остаются постоянными в плоскости, перпендикулярной этой оси. Схематическое изображение аккумулятора в рамках макрооднородной модели приведено на рис. 1.

Впервые описание процесса разряда свинцово-кислотного аккумулятора в рамках макрооднородной модели было сделано в [1 - 3]. В [4] была предложена модель для описания разряда положительного электрода. Полученная система дифференциальных уравнений решалась методом Кранка–Николсона с квазилинеаризацией диффузионного уравнения. В [5] та же система уравнений решалась численно в квазиравновесном приближении и результаты сравнивались с полученными без использования квазиравновесного приближения. Был сделан вывод, что при малых плотностях тока разряда расчет дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными.

В настоящей работе предлагается новый алгоритм для решения системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в квазиравновесном приближении. По данному алгоритму проведены расчеты

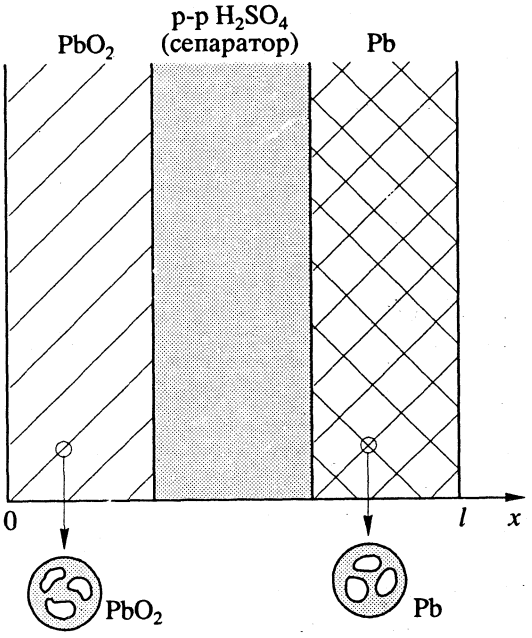


Рис. 1. *Схематическое изображение свинцово-кислотного аккумулятора в рамках макрооднородной модели; значение $x = 0$ соответствует центру положительной пластины, $x = l$ – центру отрицательной пластины.*

характеристик процесса разряда положительного электрода в условиях постоянной концентрации кислоты на границе раздела электрод/раствор электролита и исследована зависимость данных характеристик от толщины электрода.

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ

Транспортные процессы в электролите в порах в квазиравновесном приближении описываются следующими уравнениями [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{D_0}{D_{ef}} f(3-2t_1)\, i, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{1}{(\kappa_{ef}/\kappa_0)\, A}\left(i + b\frac{\partial C}{\partial z}\right). \qquad (2)$$

Здесь введены безразмерные величины:

$$z = x/L,\ C = c/c_{sol},\ \tau = D_0 t/L^2,\ A = \kappa_0 RT/ILF,$$

$$i = i_2/I,\ b = F(D_1 - D_2)c_{sol}/IL,\ E = FE'/RT,$$

$$f = IL/FD_0 c_{sol},$$

где L – половина толщины электродной пластины, м; c_{sol} – начальная концентрация серной кислоты, кмоль/м^3; D_0 – коэффициент диффузии в свободном растворе, м^2/с; D_{ef} – коэффициент бинарной диффузии в растворе электролита в порах, м^2/с; I – габаритная плотность тока, А/м^2; κ_0 – начальное значение коэффициента проводимости в растворе электролита, Ом$^{-1}$ м$^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, А с/кг-экв; $D_{1,2}$ – коэффициенты диффузии ионов H^+ и HSO_4^- соответственно, м^2/с; t_1 – число переноса ионов водорода; E' – потенциал электрода, В.

Уравнение (1) может быть получено интегрированием уравнения материального баланса в квазиравновесном приближении, т.е. при $\partial C/\partial\tau = 0$. Согласно уравнению (1), количество кислоты, поступающее за определенное время в выделенный элемент объема электрода, полностью расходуется на протекание электрохимической реакции. Для установления такого режима требуется некоторое переходное время, которое в различных типах электродов составляет от 10 до 10^4 с [5]. Уравнение (2) представляет собой закон Ома для раствора электролита в порах. Уравнение скорости электрохимической реакции определяется моделью электрохимического процесса.

Следуя [6], будем считать, что на положительном электроде свинцово-кислотного аккумулятора протекают следующие реакции:

$$PbO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-, \qquad (I)$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}, \qquad (II)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(тв), \qquad (III)$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O. \qquad (IV)$$

Суммарное уравнение реакции:

$$PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_4(тв) + 2H_2O.$$

Анализ уравнений химической кинетики для системы (I) - (IV) показывает, что обратная реакция (I) при обычных условиях практически полностью подавлена, а прямая реакция (I) протекала бы до конца, если бы этому не препятствовало образование малорастворимого и малопроводящего сульфата свинца. При этом для скорости реакции получается уравнение [7]:

$$\partial i/\partial z = g(1-X)C^2\exp(-\alpha_c E), \qquad (3)$$

где $g = -FKLc_{sol}^2 K_m/I$, α_c – катодный коэффициент переноса. Здесь X – концентрация $PbSO_4$, мол. доли; K_m – коэффициент перехода от концентрации в мольных долях к молярной концентрации; $K = 2k_1\exp(-E_0^+/RT)$, где k_1 – константа скорости прямой реакции (I), м^6/(кмоль^2 с); E_0^+ – работа выхода электрона из металла, Дж.

Принципиальное отличие уравнения (3) от уравнения для скорости электрохимической реакции, использованного в [5], заключается в том, что в явном виде выписана зависимость предэкспоненциального члена от локальной концентрации серной кислоты.

Для обратимых реакций уравнение для скорости реакции записывается в более общем виде [8]:

$$\partial i/\partial x = i_0 a\{\exp(\alpha_a\eta) - \exp(-\alpha_c\eta)\},$$

где $i_0 = i_0(c)$ – ток обмена, А/м^2; a – удельная площадь активной поверхности, м^2/м^3. Уравнение (3) является частным случаем этого уравнения при условии, что влияние обратной реакции незначительно.

Граничные условия для системы уравнений (1) - (3):

$$\text{при } z = 0,\ \partial C/\partial z = 0,\ i = 0,\ F = 0, \qquad (4)$$

$$\text{при } z = 1\ C = 1 \text{ либо } i = 1. \qquad (5)$$

Равенство нулю градиента концентрации и тока в центре электродной пластины вытекает из условий симметрии. Заметим, что при выполнении условия $i(0) = 0$, согласно уравнению (1), автоматически следует выполнение условия $\frac{\partial C}{\partial z}(0) = 0$. Условие $E(0) = 0$ соответствует выбору потенциала сравнения. На границе раздела электрод/раствор электролита поддерживается

либо постоянная концентрация ($C = 1$), либо постоянный ток ($i = 1$).

Начальное условие: $C(z, 0) = 1$.

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ОТ ПОРИСТОСТИ И ЛОКАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Зависимость коэффициентов диффузии и проводимости от пористости вычислялась следующим образом [5]:

$$D_{ef} = (\varepsilon/\varepsilon_0)^p D_c,$$

$$\kappa_{ef} = (\varepsilon/\varepsilon_0)^p \kappa_c,$$

где ε – пористость, ε_0 – начальное значение пористости. Значение p определялось перед началом расчета, $1 \le p \le 2$.

Для расчета D_c и κ_c использовались эмпирические формулы из [5]:

$$D_c/D_0 = 0.706 + 0.294C,$$

$$\kappa_c/\kappa_0 = \begin{cases} 0.20 + 2.10C - 1.3C^2, & 0.2 \le C \le 1, \\ 2.8^{\wedge}C, & C < 0.2 \end{cases}$$

либо из [8]:

$$D_c = (1.75 + 260c) \times 10^{-5} \exp(7.29 - 2174/T),$$

$$\kappa_c = c\exp\,[1.1104 + 199.475c - 1.6097781c^2 + + (3.91615 - 9.9406c - \frac{72.1860}{T})/T\,].$$

Здесь c имеет размерность моль/см^3, D_c – см^2/с, κ_c – Ом$^{-1}$ см$^{-1}$.

При вычислениях на данном временно́м шаге величины D_c и κ_c считались постоянными, определяемыми из распределения концентрации на предыдущем временно́м шаге.

ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА

Система уравнений (1) - (3) решалась методом Рунге–Кутта четвертого порядка с начальными значениями $i(0) = 0$, $E(0) = 0$, $C(0) = C_0$, где C_0 – некоторая произвольная константа. В результате счета определялись значения $C(1)$ и $i(1)$. К уравнениям (1) - (3) добавлялись еще три уравнения, полученные из исходных дифференцированием по параметру C_0:

$$\partial w/\partial z = f_1, \qquad (1')$$

$$\partial u/\partial z = f_2, \qquad (2')$$

$$\partial v/\partial z = f_3, \qquad (3')$$

$$w(0) = 1,\ u(0) = v(0) = 0. \qquad (4')$$

Здесь $w = \partial C/\partial C_0$, $u = \partial E/\partial C_0$, $v = \partial i/\partial C_0$; f_1, f_2, f_3 – соответствующие функции z, u, v, w, а также их производных. В результате решения системы уравнений (1') - (3') с начальными условиями (4') определялись значения $w(1)$ и $v(1)$. Затем методом ньютоновской итерации определялось новое значение C_0 по формуле

$$C_{0\text{нов}} = C_{0\text{ст}} - [C(1) - 1]/w(1).$$

Затем система уравнений (1) - (3) решалась с новым значением C_0 и т.д. Итерация продолжалась до тех пор, пока разность между значениями C_0 на двух последовательных шагах итерации не становилась меньше некоторого заданного δ_1. Подробно данный алгоритм для произвольной системы уравнений описан в [9].

После окончания итерации рассчитывались характеристики процесса разряда (распределение концентрации кислоты, тока, их градиентов и т.д.). После этого задавалось приращение $\Delta\tau$ и рассчитывалось распределение степени разряда и пористости по формулам:

$$X(z, \tau + \Delta\tau) = X(z, \tau) - \frac{IL}{D_0 q_0}\frac{\partial i}{\partial z}\Delta\tau, \qquad (6)$$

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_0 - \frac{V_p - V_r}{V_r}(1 - \varepsilon_0)X(z), \qquad (7)$$

где q_0 – первоначально имеющееся количество заряда на единицу объема, А с/м^3; ε_0 – начальное значение пористости; V_p – молярный объем $PbSO_4$, м^3/кмоль; V_r – молярный объем PbO_2, м^3/кмоль. После этого вновь вычислялись характеристики процесса разряда для значений $X(z)$ и $\varepsilon(z)$, вычисленным по формулам (6), (7). Процесс повторялся до достижения некоторого заданного времени τ_{max}.

ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Итерационные методы позволяют численно оценить кинетические параметры рассматриваемой модели разряда. Например, оценим K в параметре g уравнения (3), исходя из условия, что в начале разряда на границе раздела электрод/раствор электролита поддерживаются постоянными ток и концентрация кислоты. Для этого к системам уравнений (1) - (3) и (1') - (3') добавим уравнения

$$\partial w_1/\partial z = f_4, \qquad (1'')$$

$$\partial u_1/\partial z = f_5, \qquad (2'')$$

$$\partial v_1/\partial z = f_6, \qquad (3'')$$

$$w_1(0) = u_1(0) = v_1(0) = 0. \qquad (4'')$$

Здесь $w_1 = \partial C/\partial g$; $u_1 = \partial E/\partial g$; $v_1 = \partial i/\partial g$; f_4, f_5, f_6 – соответствующие функции, получающиеся дифференцированием правой части уравнений (1) - (3) по параметру g. Решая совместно системы уравнений (1) - (3), (1') - (3') и (1'') - (3'') с некоторыми значениями C_0 и g, определяем конечные значения $v(1)$, $w(1)$, $v_1(1)$ и $w_1(1)$. Затем методом ньюто-

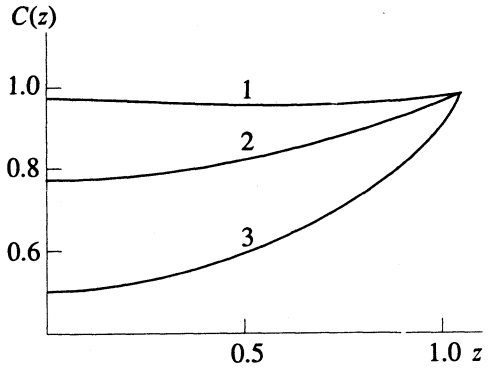


Рис. 2. *Распределение концентрации серной кислоты в начале разряда для пластин различной толщины L: 1 – 1, 2 – 3.5, 3 – 4 мм.*

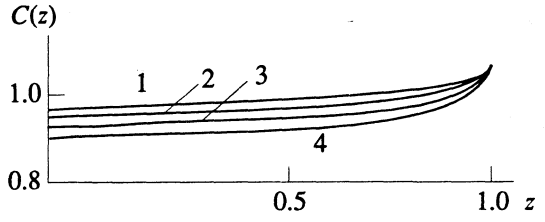


Рис. 3. *Распределение кислоты в положительном электроде свинцово-кислотного аккумулятора в начале разряда (1) и через 52 (2), 104 (3) и 235 мин (4) после начала разряда.*

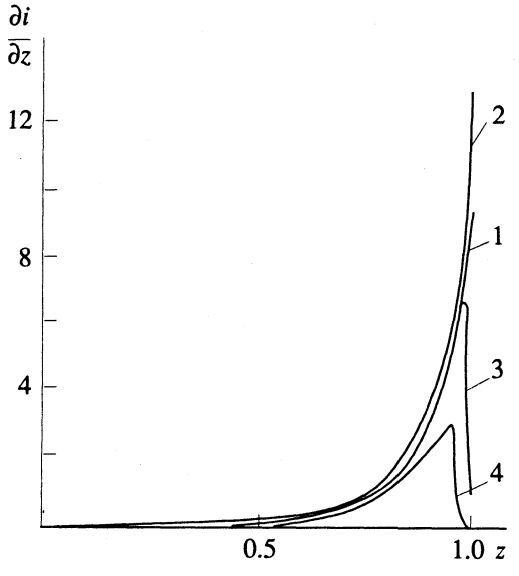


Рис. 4. *Распределение скорости реакции в положительном электроде свинцово-кислотного аккумулятора. Условия разряда те же, что и для рис. 3.*

новской итерации находим новые значения C_0 и g по формулам

$$C_{0\text{нов}} = C_{0\text{ст}} - \Delta C_0,$$

$$g_{\text{нов}} = g_{\text{ст}} - \Delta g,$$

где ΔC_0 и Δg являются решением системы уравнений

$$v(1)\Delta C_0 + v_1(1)\Delta g = i(1) - 1,$$

$$w(1)\Delta C_0 + w_1(1)\Delta g = C(1) - 1.$$

Итерация продолжается до тех пор, пока разность между старыми и новыми значениями C_0 и Δg не станет меньше заданной точности вычислений. При вычислении подобным образом получаем $k = k_0 \simeq 1 \times 10^{-7}$ м^6/(кмоль^2 с). Дальнейшие вычисления показывают, что для того, чтобы выполнялось условие $C(1) = 1$, $i(1) \le 1$, необходимо, чтобы было $k < k_0$.

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИРАВНОВЕСНОГО ПРОЦЕССА РАЗРЯДА ПРИ УСЛОВИИ ПОСТОЯННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Моделирование разряда в квазиравновесном приближении при условии постоянства концентрации кислоты на границе раздела электрод/раствор электролита подтверждает зависимость поведения процесса разряда от толщины электрода, описанную теоретически для разряда в условиях постоянного (т.е. однородного) потенциала [7]. На рис. 2 показано распределение концентрации кислоты для условий разряда: $I = -125$ А/м^2, $c_{sol} = 5$ кмоль/м^3, $k = 10^{-7}$ м^6/(кмоль^2 с^1), $D_0 = 2.62 \times 10^{-10}$ м^2/с что соответствует $\xi = 4$ мм для $L = 1$, 3.5 и 4 мм. Расчеты показывают, что в этих условиях устанавливается равновесное распределение концентрации кислоты, не меняющееся с течением времени. Здесь ξ – эффективная глубина зоны реакции, т.е. расстояние от поверхности вглубь электрода, до которого реакция идет достаточно эффективно. Эффективная глубина зоны реакции рассчитывалась по формуле [7]:

$$\xi = (D_c/C_0 k(3 - 2t_1)(1 - X_0)K_m)^{1/2}.$$

Здесь C_0 – концентрация кислоты на поверхности раздела электрод/раствор электролита, кмоль/м^3; X_0 – концентрация $PbSO_4$ на поверхности электрода в мольной доле; K_m – коэффициент перехода от концентрации в мольной доле к молярной концентрации:

$$K_m = 1/[V_p X + V_r(1 - X)].$$

Заметим, что при вычислении коэффициентов диффузии и проводимости по формулам Ньюмена [8] для коэффициентов диффузии получается значение на порядок больше, чем вычисленное по формулам, приведенным в [4]. Это приводит к резкому увеличению эффективной глубины зоны реакции, поэтому электроды, применяемые в промышленности (толщиной 2 - 7 мм), становятся тонкими по сравнению с эффективной глубиной зоны реакции. При этом протекание разряда сильно меняется: быстро устанавливается равновесное распределение концентрации кислоты

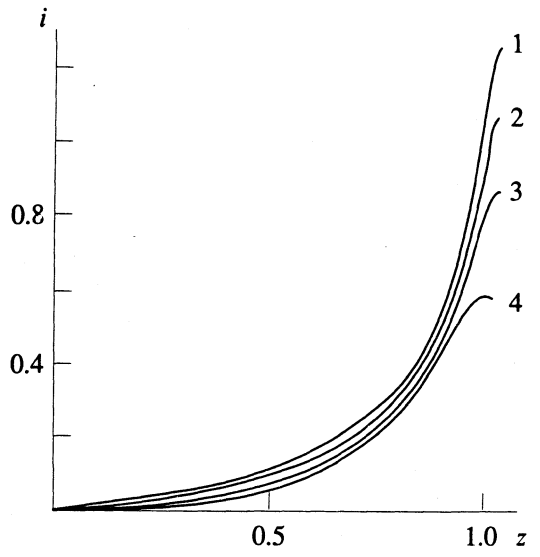


Рис. 5. *Распределение плотности тока в положительном электроде свинцово-кислотного аккумулятора в начале разряда (1) и через 52 (2), 104 (3) и 235 мин (4) после начала разряда.*

(а также плотности тока), практически не меняющееся с течением времени.

Распределение кислоты и скорости реакции в тонком ($L \ll \xi$) электроде показано на рис. 3, 4 (параметры разряда: $X_{max} = 0.7$, $I = -125$ А/м^2, $L = 3.5$ мм, $K = 1 \times 10^{-7}$ кмоль/(м^6 с), $\xi = 14$ мм).

В [10] коэффициенты диффузии серной кислоты в ячейке свинцово-кислотного аккумулятора определялись экспериментально и сравнивались с полученными тремя различными теоретическими методами. Было обнаружено значительное отличие между экспериментальными и теоретическими значениями. Теоретические значения были на порядок меньше значений, приведенных в [11]. В то же время в концентрированных растворах была обнаружена сильная зависимость коэффициентов диффузии от концентрации и времени, что приводит к большому разбросу экспериментальных значений, измеренных на различных глубинах (т.е. в слоях с различной концентрацией серной кислоты). Поэтому в [10] был сделан вывод, что в настоящее время невозможно получить точные средние значения коэффициентов диффузии в концентрированных растворах серной кислоты.

На рис. 4 видно продвижение реакции вглубь электрода по мере протекания разряда. В начальной стадии разряда скорость реакции на поверхности электрода на порядок превышает скорость реакции в более глубоко лежащих электродных слоях. По мере пассивации активной поверхности сульфатом свинца в распределении скорости реакции возникает максимум, который с течением времени также сдвигается вглубь электрода. Суммарная скорость реакции по мере протекания разряда падает почти вдвое (рис. 5).

Автор выражает благодарность С.Ф. Бурлацкому (ИХФ РАН, г. Москва) за обсуждение результатов и полезные замечания, а также М.В. Ларкиной – за помощь в проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Micka K., Rousar I.* // Electrochim. Acta. 1973. V. 18. P. 629.
2. *Micka K., Rousar I.* // Ibid. 1974. V. 19. P. 499.
3. *Micka K., Rousar I.* // Ibid. 1976. V. 21. P. 599.
4. *Simonsson D.* // J. Appl. Electrochem. 1973. V. 3. P. 261.
5. *Simonsson D.* // Ibid. 1974. V. 4. P. 109.
6. *Дасоян М.А.* Химические источники тока. Справочное пособие. Л.: Энергия, 1969.
7. *Бурлацкий С.Ф., Руденко М.Г.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 135.
8. *Nguyen T.V., White R.E., Gu H.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 2008.
9. *Keller H.B.* Numerical Methods for Two - Point Boundary – Value Problems. Boston, Massachusets, 1968.
10. *Armenta-Deu C., de Andres M.C., Doria J.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 1030.
11. International Critical Tables. V. 5. P. 63.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.323.4

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕССОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИРИБОГУАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИИ

© 1993 г. А. Г. Козлов, О. В. Давыдова, С. И. Каргов

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

Поступила в редакцию 20.05.92 г.

Из зависимостей удельной электропроводности бессолевых растворов полирибогуаниловой кислоты (поли(G)) – Me^+-поли(G) (где Me = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4) от концентрации с использованием подхода Маннинга рассчитаны параметры плотности заряда (ξ) и подвижности полиона (λ_p) в диапазоне концентраций полинуклеотида c_p от 1×10^{-4} до 2.2×10^{-3} М. Показано, что значения ξ для всех солей практически не зависят от концентрации и лежат в интервале 4.2 - 5.3 для K^+-, Rb^+-, NH_4^+, Na^+-поли(G) и 2.4 - 3.3 для Li^+-, Cs^+-поли(G). Сделан вывод о существовании в бессолевых растворах поли(G) структур, отличных от четырехспиральной. Более низкие значения ξ и λ_p, полученные для Li^+- и Cs^+-поли(G), а также особенности спектров кругового дихроизма приписаны специфическому взаимодействию этих ионов с молекулой полинуклеотида. Обсуждены некоторые аспекты применения теории Маннинга к определению структурных и транспортных характеристик полиэлектролитов.

В связи с тем, что участки хромосомных дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), обогащенные гуанином и вовлекаемые в процессы рекомбинации, могут обладать разнообразными биологическими функциями, изучение конформационных особенностей гуанина и его производных в моно- и гомополинуклеотидах давно вызывает интерес исследователей [1].

В настоящее время доминирует точка зрения, что в нейтральной среде гели гуанозина, поли(I) и поли(G) образуют четырехцепочечные параллельные спирали с основаниями в anti-конформации [2]. Параметры такой структуры для полирибогуаниловой кислоты (поли(G)) уточнены методом рентгеноструктурного анализа [3]. В то же время методом электронной микроскопии для поли(G) [4] и методом ЯМР для поли(G) [5] и для гуанозинмонофосфата [6] показано, что эти соединения в нейтральном растворе могут образовывать двухспиральные структуры.

Устойчивость вторичной структуры гелей гуанозина и растворов поли(I) в присутствии щелочных металлов исследована в работах [7, 8]. В связи с тем, что в отношении поли(G) такие данные отсутствуют, изучение соответствующих ионных форм этого полинуклеотида представляет несомненный интерес.

В настоящей работе методами кондуктометрии и спектроскопии кругового дихроизма исследованы бессолевые растворы различных ионных форм поли(G). Для расчета транспортных характеристик и структурных параметров поли(G) на основе кондуктометрических данных использован подход Маннинга [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного образца использовали калиевую соль поли(G) (НПО "Вектор", Новосибирск) с молекулярной массой ~300000. Для получения различных ионных форм полинуклеотида водный раствор K^+-поли(G) пропускали через колонку с катионитом КУ-2 × 8 в Me^+-форме, где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$. Полноту перевода в соответствующую ионную форму контролировали, анализируя элюат на содержание ионов калия методом эмиссионной фотометрии пламени на приборе "FLAPHO-4" (Германия). Концентрацию полинуклеотида (c_p) определяли спектрофотометрическим и потенциометрическим методами, как описано ранее [11]. В работе использовали соли квалификации "ос. ч." и бидистиллированную воду, дополнительно очищенную на установке "Milli-Q" (Millipore, США), с удельной электропроводностью не более 1×10^{-6} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$.

Сопротивление растворов измеряли на прецизионном кондуктометре фирмы "LKB" с точностью ± 0.25% при частоте переменного тока 2 кГц. Использовали термостатированную проточную ячейку с постоянной, равной 0.052 см$^{-1}$. При расчетах электропроводности солей поли(G) из удельной электропроводности K раствора вычитали удельную электропроводность растворителя, полученную экстраполяцией зависимости

K от c_p на $c_p = 0$ в области низких концентраций. Расчеты проводили на компьютере IBM/PC–AT, с использованием программ, написанных на языке "BASIC".

Спектры кругового дихроизма (КД) снимали на дихрографе J 500 с фирмы "Jasco" (Япония). Использовали кварцевые кюветы с различной длиной оптического пути (0.1 - 1.0 см) в зависимости от концентрации полинуклеотида.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретические подходы. Согласно Маннингу [9, 10], подвижность линейного полиона, моделируемого бесконечным линейным набором дискретных зарядов, для случая одновалентных противоионов в бессолевых разбавленных растворах выражается следующей формулой:

$$\lambda_p = \frac{0.866FA|\ln(\kappa b)|}{10^4 + 0.134FA\,(\lambda_1^\circ)^{-1}|\ln(\kappa b)|}, \qquad (1)$$

где $A = 4\varepsilon_0\varepsilon kT/3\eta e$, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, e – элементарный заряд, F – число Фарадея, λ_1° – предельная подвижность противоиона, b – расстояние между зарядами вдоль оси полиона; κ – параметр экранирования Дебая, определяемый для бессолевых растворов по формуле

$$\kappa = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon kT} \times 10^3 N_A \xi^{-1} c_p\right)^{1/2}, \qquad (2)$$

где N_A – число Авогадро, ξ – параметр плотности заряда полиона:

$$\xi = e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon kTb). \qquad (3)$$

Вышеприведенные выражения относятся к полиону с однозарядными группами и высокой плотностью заряда ($\xi > 1$). Коэффициенты в формулах (1) - (3) отличаются от коэффициентов в аналогичных соотношениях работ [9, 10] в связи с использованием единиц СИ. При этом для эквивалентной электропроводности и концентрации сохранены традиционные единицы см^2/(Ом моль) и моль/л соответственно.

Поскольку для бессолевых растворов, согласно [9], удельная электропроводность выражается формулой

$$K = K_0 + 0.866 \times 10^{-3}\xi^{-1}c_p(\lambda_1^\circ + \lambda_p), \qquad (4)$$

то, выражая расстояние b через ξ в формуле (3) и подставляя его вместе с соотношением (2) в формулу (1), а затем в (4), получим следующее выражение для удельной электропроводности бессолевого раствора:

$$K = K_0 + 0.866 \times 10^{-3}\xi^{-1}c_p \times \qquad (5)$$

$$\times \left(\lambda_1^\circ + \frac{0.866FA\left|\frac{1}{2}\ln(c_p\xi^{-3}) + B\right|}{10^4 + 0.134FA\,(\lambda_1^\circ)^{-1}\left|\frac{1}{2}\ln(c_p\xi^{-3}) + B\right|}\right),$$

где коэффициент B зависит только от температуры. Подставляя в уравнение (5) экспериментальные значения K, t, c_p и решая его относительно ξ методом итераций, аналогично расчетам в работе [12], получим зависимости ξ и вычисляемых из ξ параметров от c_p. Следует отметить, что такой подход был с успехом использован для оценки конформации ксантана [13] и Na^+-tРНК [12] в растворе.

Прежде чем переходить к обсуждению результатов, рассмотрим коротко вопрос, вызывающий дискуссии в литературе и касающийся распределения противоионов вокруг молекулы полиэлектролита. (Подробный обзор на эту тему см., например, в работе [14]).

Согласно Маннингу, противоионы делятся на две популяции – "свободные" и "связанные", причем доля связанных одновалентных противоионов определяется по формуле:

$$\beta = 1 - \xi^{-1}. \qquad (6)$$

Соотношение (6) выведено Маннингом для случая избытка низкомолекулярной соли [15] и входит в формулы (2) и (4) в виде $\alpha = \xi^{-1}$, где α – степень диссоциации полиэлектролита. Таким образом, согласно Маннингу, величина β имеет постоянное значение при ξ = const и не зависит от концентрации поддерживающего электролита. Более того, параметр, $R_м$ – радиус области, окружающей полиион и включающей долю противоионов $1 - \xi^{-1}$, также является величиной постоянной, не зависящей от присутствия соли [15].

Расчеты, использующие уравнение Пуассона–Больцмана (ПБ) и метод Монте-Карло (МК) для описания непрерывного распределения ионов вокруг полиона, моделируемого равномерно заряженным цилиндром ($\xi > 1$) [16], дают более низкие значения β для доли противоионов, находящихся в цилиндрическом слое радиуса $R_м$, причем расхождение со значениями, рассчитанными по формуле (6), увеличивается с понижением концентрации соли. Как показали авторы [17] на основе аналитического решения уравнения ПБ для бессолевого раствора, величина $R_м$ меняется пропорционально $\kappa^{-1/2}$, т.е. возрастает при уменьшении концентрации полиэлектролита. Тем не менее, большая часть противоионов сосредоточена в непосредственной близости от полиона, образуя диффузное облако, и может считаться "конденсированной". Характерно, что согласно формуле (43) из работы [17], уменьшение радиуса

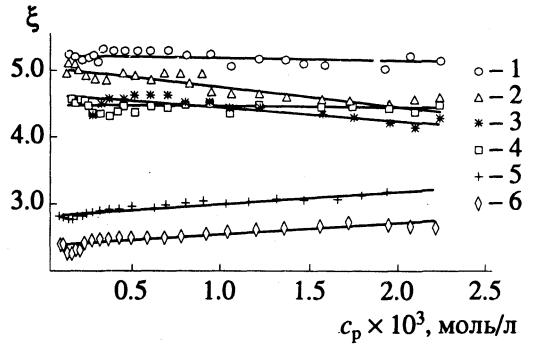


Рис. 1. *Зависимости параметра ξ от концентрации полинуклеотида для K^+- (1), Rb^+- (2), NH_4^+- (3), Na^+- (4), Cs^+ (5) и Li^+ (6) солей поли(G), рассчитанные из экспериментальных данных с использованием формулы (5).*

цилиндра, используемого в качестве исходной модели (т.е. приближение к модели бесконечной нити), приводит к уменьшению величины $R_м$.

Отметим также недавнюю работу [18], в которой предложена модель лигандного связывания противоионов на молекуле полиэлектролита конечной длины, моделируемой набором дискретных зарядов. Согласно расчетам, основанным на этой модели, доля противоионов, связывающихся с полиионом, возрастает с увеличением его длины и стремится к конечной величине, совпадающей с рассчитанной по теории Маннинга, причем в этом случае практически не наблюдается зависимости от концентрации поддерживающего электролита.

Имеются также и экспериментальные данные, подтверждающие выводы теории Маннинга. Так, методом ЯМР была оценена реальная степень связывания ряда катионов с молекулой ДНК в растворе [19]. Оказалось, что доля связанных противоионов практически не зависит от концентрации добавленной соли, причем полученные значения β лучше согласуются с рассчитанными по теории Маннинга, чем на основе подходов ПБ и МК. Возможные причины таких расхождений подробно обсуждаются в работе [20].

Таким образом, хотя подходы ПБ и МК и являются более строгими при описании распределения противоионов вокруг полиона, теория Маннинга, несмотря на кажущуюся простоту, в ряде случаев лучше удовлетворяет экспериментальным данным. Кроме того, разработанный Маннингом подход остается до настоящего времени единственным, позволяющим рассчитывать структурные и транспортные характеристики, исходя только из измерений электропроводности. Другие экспериментальные подходы требуют определения ряда дополнительных параметров, например чисел переноса полиона [21], что существенно усложняет эксперимент.

Результаты кондуктометрических измерений. На рис. 1 представлены зависимости ξ от c_p, рассчитанные на основе экспериментальных данных с использованием формулы (5). Видно, что значения ξ для K^+, Rb^+, NH_4^+ и Na^+-солей поли(G) лежат в диапазоне от 4.2 до 5.3, а для Cs^+- и Li^+-солей – в интервале 2.4 - 3.3 и практически не зависят от концентрации полинуклеотида. Согласно рентгеноструктурным данным, расстояние между стэкированными основаниями в четырехспиральной структуре поли(G) составляет 3.4 Å [3]. С учетом того, что на это расстояние приходится четыре фосфатных заряда, получаем b = 0.85 Å, или ξ = 8.4. Более низкие значения ξ, полученные нами для исследованных солей, могут свидетельствовать в пользу структуры, отличающейся от четырехспиральной.

Имеются данные, свидетельствующие о возможности существования двухцепочечных спиральных структур с участием гуанина [4 - 6]. Так, при изучении динатриевой соли гуанозин-5'-монофосфата методом ЯМР было показано, что при комнатных температурах образуются стэкированные ассоциаты, состоящие из асимметричных димеров, стабилизированных водородными связями, а при понижении температуры – из симметричных димеров, по-видимому, с другим типом водородных связей [6]. Данные авторов [5], изучавших нейтральные растворы поли(G) методом ЯМР, подтверждают возможность образования двухспиральной структуры непосредственно из четырехспиральной при разрушении половины связей между атомами N(1)H–O(6) оснований. На электронно-микроскопических снимках, полученных для бессолевых растворов поли(G) [14], были обнаружены протяженные двухцепочечные участки расплетенной четырехцепочечной структуры, причем обнаруженные дефекты, как оказалось, исчезают с увеличением концентрации добавленной соли. Таким образом, незначительное изменение внешних условий может, по-видимому, вызывать обратимый переход из четырехцепочечной в двухцепочечную конформацию без существенного изменения параметров структуры при разрушении половины связей N(1)H–O(6) и N(2)H–N(7) между основаниями четырехцепочечной спирали. Значение ξ, соответствующее такой структуре, равно 4.2.

Полученные нами значения ξ для солей K^+-, Rb^+-, NH_4^+- и Na^+-поли(G) дают основания полагать, что в отсутствие поддерживающего электролита эти соли поли(G) могут иметь структуру, промежуточную между двух- и четырехспиральной формами, причем склонность к образованию мультиспирали убывает в ряду катионов в порядке: $K^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Na^+ > Cs^+ > Li^+$. Характерно, что аналогичные ряды получены для поли(I)

[8] и гелей гуанозинмонофосфата, образующего четырехспиральную структуру, состоящую из стэкированных тетрамерных ассоциатов при высокой концентрации соли [7].

Соли Li^+- и Cs^+-поли(G) имеют значения ξ ниже 4.2, что можно было бы связать с частичной денатурацией поли(G) в присутствии этих катионов. Однако УФ-спектры, полученные для этих растворов, практически совпадают со спектрами остальных солей и согласуются со спектрами, которые приписываются упорядоченной структуре соли K^+-поли(G) [22]. Более того, не наблюдается их существенного изменения вплоть до 90°C. Увеличение поглощения, отражающее разрушение структуры (h_{270} = 1.5 - 1.6 [22]), происходит лишь в щелочной среде (pH = 13.0).

Таким образом, заниженные значения ξ можно, по-видимому, объяснить или образованием новой упорядоченной структуры, или дополнительным специфическим связыванием этих катионов с поли(G) (такое связывание отмечено, например, для ионов Li^+ с ДНК [23]), которое приводит к уменьшению реальной плотности заряда полиона, а следовательно, к уменьшению рассчитанных значений ξ. Напомним, что теория Маннинга не рассматривает катионы, специфически связанные с молекулой полиона [15], поэтому единственным результатом такого взаимодействия является уменьшение реальной плотности заряда полиона, который в данном случае рассматривается как единое целое вместе с этими катионами. На рис. 2 представлены зависимости величин λ_p от концентрации полинуклеотида, рассчитанные по формуле (1) на основании полученных значений ξ. Видно, что подвижность полиона в случае Li^+- и Cs^+-солей поли(G) увеличивается с разбавлением (как и в присутствии других катионов). Пунктирными кривыми на рис. 2 представлены зависимости λ_p от c_p, рассчитанные исходя из значения ξ = 4.2 для Li^+- и Cs^+-поли(G) по формуле (1). Смещение экспериментальных кривых относительно расчетных может являться результатом специфического связывания ионов Li^+ и Cs^+ с полиионом. Доля этих ионов, оцененная по величине смещения, может составлять до 40%.

Спектры кругового дихроизма. На рис. 3 представлены спектры кругового дихроизма рассмотренных выше солей поли(G). Общий вид кривых с положительной полосой в области

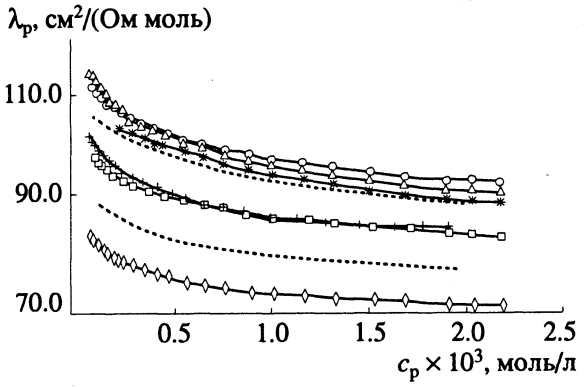


Рис. 2. *Зависимости подвижности полиона (λ_p) от концентрации бессолевых растворов поли(G) (обозначения те же, что и на рис. 1), рассчитанные с использованием экспериментальных значений ξ по формуле (1). Пунктирные кривые относятся к зависимостям λ_p от c_p, рассчитанным по формуле (1) для ξ = 4.2 (верхняя и нижняя кривые относятся к Cs^+- и Li^+-поли(G) соответственно).*

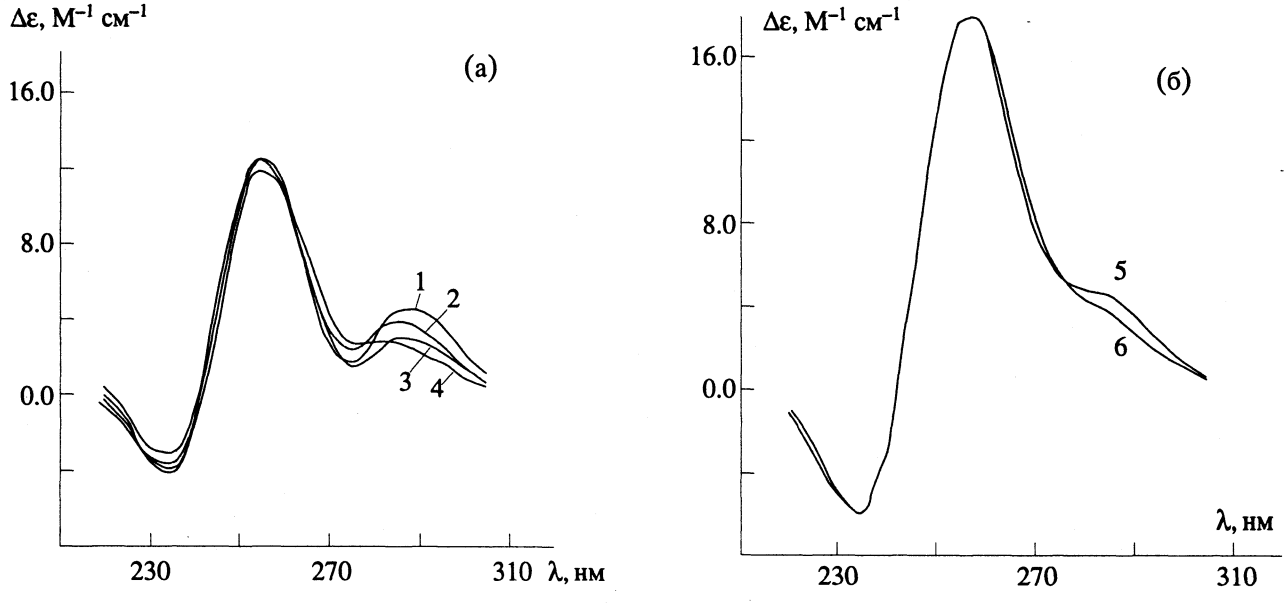


Рис. 3. *КД-спектры бессолевых растворов Me^+-поли(G) для $c_p = 2.2 \times 10^{-3}$ моль/л: 1 – NH_4^+, 2 – Rb^+, 3 – K^+, 4 – Na^+, 5 – Cs^+, 6 – Li^+.*

260 нм и отрицательной – в области 235 нм практически не меняется при уменьшении концентрации полинуклеотида в 20 раз, что согласуется с литературными данными [4, 11, 24] и свидетельствует о существовании упорядоченной вторичной структуры, сохраняющейся при разбавлении. Однако тонкие различия в спектрах позволяют разделить соли поли(G) на две группы. В первую входят NH_4^+-, Rb^+-, K^+-, Na^+-, а во вторую – Cs^+- и Li^+-поли(G) (рис. 3а и 3б соответственно).

Особенностью первой группы является хорошо выраженная (для Na^+- поли(G) в меньшей степени) положительная полоса в области 280 - 290 нм. Соли второй группы характеризуются большими значениями эллиптичности в областях 235 и 260 нм по сравнению с первой группой. Согласно данным работы [25], полоса в области 260 нм отражает взаимодействия между основаниями, в то время как изменение спектра при больших длинах волн может быть связано с изменением геометрии спиральной структуры. В таком случае, различия в КД-спектрах для двух групп солей можно приписать различающимся вторичным структурам. С учетом кондуктометрических данных можно предположить, что ионы Li^+ и Cs^+, специфически связываясь с конкретными группами полиона, могут способствовать образованию устойчивой структуры, отличной от той, которая существует в присутствии противоионов первой группы. Выяснение конформационных особенностей, типа водородного связывания и других деталей таких структур требует, однако, привлечения дополнительных экспериментальных методов. Интересные варианты, рассматривающие конформационные возможности поли(G) и опирающиеся на экспериментальные данные, а также полезное обсуждение можно найти в работах [4, 11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зенгер В.* Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987. Гл. 13.
2. *Guschlbauer W., Chantot J.-F., Thiele D.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 1990. V. 8. N. 3. P. 491.
3. *Zimmerman S.B., Cohen G.H., Davies D.R.* // J. Mol. Biol. 1975. V. 92. N. 2. P. 181.
4. *Лесник Е.А., Кочкина И.М., Тихоненко А.С., Варшавский Я.М.* // Молекуляр. биология. 1980. Т. 14. № 4. С. 820.
5. *Yamada A., Akasaka K., Hatano H.* // Biopolymers. 1978. V. 17. N. 1. P. 749.
6. *Petersen S.B., Led J.J., Johnston E.R., Grant D.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N. 19. P. 5007.
7. *Pinnavaia T.J., Marshall C.I., Mettler C.D. et al.* // Ibid. 1978. V. 100. N. 11. P. 3625.
8. *Miles H.T., Frazier J.* // Ibid. 1978. V. 100. N. 25. P. 8037.
9. *Manning G.S.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N. 3. P. 262.
10. *Manning G.S.* // Ibid. 1981. V. 85. N. 11. P. 1506.
11. *Козлов А.Г., Кузнецов И.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1047.
12. *Станиславский О.Б., Давыдова О.В., Кузнецов И.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1300.
13. *Jones S.A., Goodall D.M., Culter A.N., Norton I.T.* // Eur. Biophys. J. 1987. V. 15. N. 3. P. 185.
14. *Франк-Каменецкий М.Д., Аншелевич В.В., Лукашин А.В.* // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 4. С. 595.
15. *Manning G.S.* // Biophys. Chem. 1978. V. 9. N. 1. P. 65.
16. *Mills P., Anderson C.F., Record M.T., Jr.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N. 19. P. 3984.
17. *Le Bret M., Zimm B.H.* // Biopolymers. 1984. V. 23. N. 2. P. 287.
18. *Dewey T.G.* // Ibid. 1990. V. 29. N. 14. P. 1793.
19. *Padmanabhan S., Paulsen M., Anderson C.F., Record T.M., Jr.* // Monovalent Cations in Biological Systems. Ed. by C.A.Pasternak. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990. Ch. 13.
20. *Anderson C.F., Record M.T., Jr.* // Ann. Rev. Biophys. Chem. 1990. V. 19. P. 423.
21. *Vink H.* // J. Chem. Soc., Faraday. Trans. I. 1989. V. 85. N. 3. P. 699.
22. *Fresco J.R., Massoulie J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N. 9. P. 1352.
23. *Кузнецов И.А., Каргов С.И., Козлов А.Г.* // Молекуляр. биология. 1984. Т. 18. № 6. С. 1583.
24. *Howard F.B., Frazier J., Miles H.T.* // Biopolymers. 1977. V. 16. N. 4. P. 791.
25. *Cech C.L., Tinoco I., Jr.* // Nucl. Acids Res. 1976. V. 3. N. 2. P. 399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.323.4

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИРИБОГУАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОДДЕРЖИВАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА. СРАВНЕНИЕ ПОДХОДОВ ВИНКА И МАННИНГА

© 1993 г. А. Г. Козлов, О. В. Давыдова, С. И. Каргов

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

Поступила в редакцию 14.07.92 г.

Получены линейные зависимости удельной электропроводности растворов калиевой соли полирибогуаниловой кислоты от концентрации добавленной соли ($c_{KCl}/c_p \leq 2$) при нескольких фиксированных концентрациях полинуклеотида, лежащих в диапазоне от 2×10^{-4} до 2×10^{-3} М. По результатам, обработанным с использованием подходов Винка и Маннинга, предположено существование двухспиральной структуры полирибогуаниловой кислоты в растворах с низким содержанием соли.

Конформационные возможности полирибогуаниловой кислоты (поли(G)) в связи с важной биологической ролью, которую могут играть участки хромосом, обогащенные гуанином [1], давно привлекают интерес исследователей. Рентгеноструктурный анализ волокон поли(G) позволил предложить четырехспиральную структуру для этого полинуклеотида и уточнить ее параметры [2]. Наряду с этим существуют данные ЯМР [3] и электронной микроскопии [4] о том, что в бессолевых растворах и при низких концентрациях поддерживающего электролита возможно образование двухцепочечных структур.

Использование метода кондуктометрии и подхода Маннинга [5, 6] позволило оценить конформации ксантана в растворе [7], а также получить транспортные и структурные характеристики соли Na^+- *t*РНК [8] и поли(G) [9] в бессолевых растворах.

В данной работе исследованы зависимости удельной электропроводности растворов соли K^+-поли(G) от концентрации добавленной простой соли при нескольких фиксированных концентрациях полинуклеотида. Для обработки полученных данных использовали подходы Маннинга [6] и Винка [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали калиевую соль поли(G) (НПО "Вектор", Новосибирск) с молекулярной массой ~300000. К раствору поли(G) фиксированной концентрации добавляли раствор хлорида калия и измеряли сопротивление после добавления каждой порции титранта. Приготовление растворов поли(G), измерение их сопротивления на прецизионном кондуктометре фирмы "LKB", а также определение концентрации полинуклеотида, проводили как описано ранее [9, 11].

Растворы KCl готовили из соли квалификации "ос. ч.". Использовали бидистиллированную воду, дополнительно очищенную на установке "Milli-Q" (Millipore, США), с удельной электропроводностью не более 1×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. Аликвоты титранта добавляли при помощи микрошприца так, чтобы объем исходного раствора менялся не более чем на 2%. Расчеты проводили на компьютере IBM/PC–AT с использованием программ, написанных на языке "BASIC".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно Винку [10], удельная электропроводность раствора полиэлектролита, содержащего простую соль, выражается формулой:

$$K = (1-\beta)\,[\Lambda_s^\circ c_s + \alpha(\lambda_1^\circ + \lambda_p)\,c_p] \times 10^{-3}, \quad (1)$$

где α – степень диссоциации полиэлектролита, λ_1° – предельная подвижность противоиона, λ_p – подвижность полиона, $\Lambda_s^\circ = \lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ$ – эквивалентная электропроводность простой соли при бесконечном разбавлении, а c_s и c_p – концентрации соли и полиэлектролита соответственно. Коэффициент 10^{-3} появляется в формуле (1) в связи с использованием для эквивалентной электропроводности единиц $см^2/(Ом\,моль)$. Величина β отражает понижение электропроводности за счет межионных взаимодействий и включает в себя электрофоретический и релаксационный эффекты. Таким образом, фактор $1-\beta$ учитывает влияние трения на все ионы в многокомпонентном растворе.

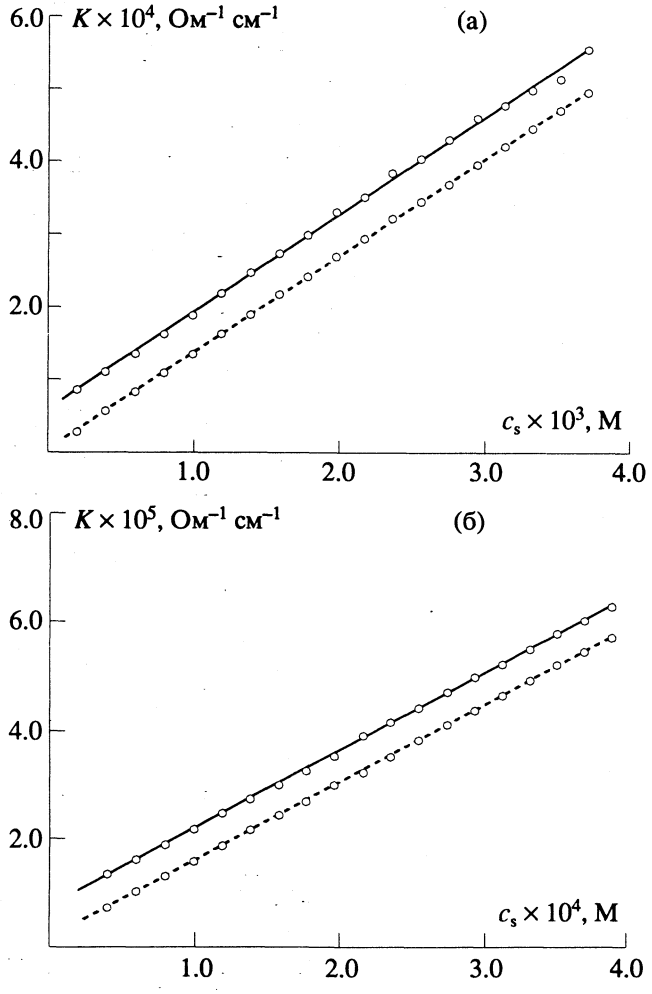


Рис. 1. *Зависимости удельной электропроводности растворов поли(G) (сплошные прямые) и KCl в отсутствие поли(G) (пунктирные прямые) от концентрации KCl для $c_p = 2.0 \times 10^{-3}$ М (а) и $c_p = 2.0 \times 10^{-4}$ М (б).*

Формулу (1) можно представить в виде:

$$K = (\Lambda_s c_s + \Lambda_p c_p) \times 10^{-3}, \qquad (2)$$

где $\Lambda_s = \Lambda_s^\circ(1 - \beta)$ – кажущаяся эквивалентная электропроводность соли в присутствии полиэлектролита, а $\Lambda_p = \alpha(1 - \beta)(\lambda_1^\circ + \lambda_p)$ – эквивалентная электропроводность полиэлектролита в присутствии соли.

Таблица 1

$c_p \times 10^3$, М	$1 - \beta$	$\alpha(\lambda_1^\circ + \lambda_p)$ [10]	$\xi^{-1}(\lambda_1^\circ + \lambda_p)$ [6]
2.0	0.891 ± 0.014	33.9 ± 0.5	34.9 ± 2.8
1.5	0.900 ± 0.005	34.2 ± 0.2	32.5 ± 2.3
1.2	0.910 ± 0.009	33.1 ± 0.3	35.0 ± 2.3
0.8	0.920 ± 0.008	39.2 ± 0.3	36.9 ± 2.6
0.5	0.933 ± 0.006	37.0 ± 0.2	39.3 ± 1.7
0.2	0.947 ± 0.006	41.1 ± 0.3	35.2 ± 1.5

Экспериментальные зависимости K от c_s, полученные при добавлении раствора KCl к бессолевому раствору K^+-поли(G) до соотношения $c_{KCl}/c_p \simeq 2$ для шести фиксированных концентраций полинуклеотида, лежащих в диапазоне от 2×10^{-4} до 2×10^{-3} М, хорошо аппроксимируются прямыми линиями с коэффициентами корреляции не менее 0.999. Две из них для крайних значений c_p приведены на рис. 1. В целях наглядности на рисунке пунктирными линиями приведены также зависимости K_s от c_s, полученные в отсутствие поли(G) и использованные в дальнейшем для расчетов по теории Маннинга (см. ниже). Таким образом, поскольку $dK/dc_s = \text{const}$, изменение концентрации соли в растворе с фиксированной концентрацией поли(G) не влияет на межионные взаимодействия (β) и эквивалентную электропроводность полиэлектролита (Λ_p).

Величины $1 - \beta$ и $\alpha(\lambda_1^\circ + \lambda_p)$, полученные из коэффициентов линейных зависимостей K от c_s, обработанных по методу наименьших квадратов[1], для разных концентраций поли(G) представлены в табл. 1. В то время как величина β уменьшается при понижении концентрации полинуклеотида, отражая уменьшение эффектов межионного взаимодействия, некоторое увеличение значений $\alpha(\lambda_1^\circ + \lambda_p)$ может быть связано как с ростом степени диссоциации полиэлектролита, так и с увеличением подвижности полиона. Однако, учитывая высокую плотность заряда ($\xi > 1$) молекулы поли(G) и устойчивость ее вторичной структуры в исследованном диапазоне концентраций полинуклеотида и соли [4, 11 - 13], можно предположить, что степень ее диссоциации существенно не меняется. В таком случае увеличение значений $\alpha(\lambda_1^\circ + \lambda_p)$ может быть связано с ростом подвижности полиона при разбавлении.

Непосредственно оценить значения α и λ_p по методу Винка, исходя из полученных результатов, не представляется возможным без привлечения дополнительных параметров, например, чисел переноса полиона, определенных независимыми методами [14]. Однако такую оценку позволяет сделать подход Маннинга, разработанный в [6].

После некоторых преобразований и перевода в единицы СИ формула из работы [6] для подвижности полиона, моделируемого линейным набором дискретных зарядов, в системе, содержащей

[1] Доверительные интервалы рассчитаны с использованием коэффициентов распределения Стьюдента для 95%-ой вероятности.

Таблица 2. Средние значения параметров ξ и $\alpha = \xi^{-1}$, рассчитанные по формуле (7) из зависимостей K от c_s для разных концентраций поли(G)

$c_p \times 10^3$, М	ξ	α	$c_p \times 10^3$, М	ξ	α
2.0	4.07 ± 0.45	0.25 ± 0.03	0.8	3.98 ± 0.26	0.25 ± 0.02
1.5	4.41 ± 0.36	0.23 ± 0.02	0.5	3.77 ± 0.20	0.27 ± 0.01
1.2	4.12 ± 0.36	0.24 ± 0.02	0.2	4.39 ± 0.23	0.23 ± 0.01

1 : 1 валентный электролит, принимает следующий вид:

$$\lambda_p = \frac{FA|\ln(\kappa b)|}{10^4 + (1/6)FA\left[(\lambda_1^\circ)^{-1} + (\lambda_2^\circ)^{-1}\right]|\ln(\kappa b)|}, \quad (3)$$

где $A = 4\varepsilon_0\varepsilon kT/3\eta e$, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, e – элементарный заряд, η – вязкость растворителя, F – число Фарадея, b – расстояние между зарядами вдоль оси полиона, κ – параметр Дебая, определяемый по формуле

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon kT} 10^3 N_A (2c_s + \xi^{-1}c_p), \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро, а ξ – безразмерный параметр плотности заряда

$$\xi = e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon kTb. \quad (5)$$

Поскольку удельная электропроводность раствора полиэлектролита, содержащего простую соль, выражается формулой

$$K = K_s + 10^{-3}\xi^{-1}c_p\left(\frac{5}{6}\lambda_1^\circ - \frac{1}{6}\lambda_2^\circ + \lambda_p\right), \quad (6)$$

где K_s – удельная электропроводность раствора соли в отсутствие полиона, то подставляя в нее выражение (3) и проводя несложные преобразования с использованием соотношений (4) и (5), получим:

$$K = K_s + 10^{-3}\xi^{-1}c_p\left[\left(\frac{5}{6}\lambda_1^\circ - \frac{1}{6}\lambda_2^\circ\right) + FA\left|\frac{1}{2}ln(2c_s\xi^{-2} + c_p\xi^{-3}) + B\right| / \left(10^4 + \frac{1}{6}FA\left((\lambda_1^\circ)^{-1} + (\lambda_2^\circ)^{-1}\right) \times \left|\frac{1}{2}ln(2c_s\xi^{-2} + c_p\xi^{-3}) + B\right|\right)\right], \quad (7)$$

где коэффициент B зависит только от температуры.

Подставляя в уравнение (7) экспериментальные значения K, K_s, c_p, c_s и T и решая его относительно ξ методом итераций, получали зависимости ξ и вычисляемых из ξ параметров – λ_p (формула (3)) и $\alpha = \xi^{-1}$ (согласно Маннингу [15]) от c_s. Как оказалось, значения ξ и α в пределах экспериментальной ошибки почти не зависят от концентраций соли и полинуклеотида (их средние значения приведены в табл. 2). Однако полученные величины ξ занижены по сравнению с ожидаемыми для четырехспиральной структуры. Действительно, согласно рентгеноструктурным данным, расстояние между стэкированными основаниями в четырехспиральной структуре поли(G) составляет 3.4 Å [2]. С учетом того, что на это расстояние приходится 4 фосфатных заряда, получаем $b = 0.85$ Å и, с использованием формулы (5), $\xi = 8.4$. Более низкие значения ξ могут свидетельствовать об образовании при низкой концентрации поддерживающего электролита или в бессолевом растворе структуры поли(G), отличной от четырехспиральной, например, двухспиральной, образующейся при разрушении половины связей между N(1)H–O(6) атомами оснований [3, 4]. Следует отметить, что аналогичные значения ξ на основании кондуктометрических данных получены для бессолевых растворов поли(G) [9].

Зависимости λ_p от r, где $r = c_s/c_p$, рассчитанные для нескольких фиксированных концентраций полинуклеотида, приведены на рис. 2. Как и следовало ожидать, в соответствии с формулой (3), для ξ = const наблюдается некоторое увеличение подвижности полиона при уменьшении концентрации как соли, так и полинуклеотида. Однако довольно большие ошибки, получаемые при рас-

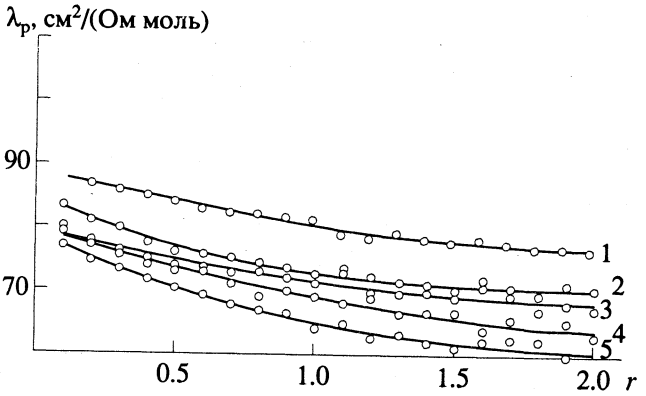


Рис. 2. *Зависимости λ_p от r, где $r = c_s/c_p$, рассчитанные по формуле (3) с использованием вычисленных значений ξ при различных концентрациях c_p: 1 – 2×10^{-4}, 2 – 5×10^{-4}, 3 – 8×10^{-4}, 4 – 1.5×10^{-3}, 5 – 2×10^{-3} М.*

чете ξ, не позволяют считать изменение λ_p при понижении c_s достаточно достоверным.

С целью сравнения подходов Винка и Маннинга представляется интересным сопоставить величины $\alpha(\lambda_1^\circ + \lambda_p)$, полученные из линейных зависимостей K от c_s, в первом случае, и рассчитанные из значений ξ – во втором (табл. 1). Хорошее совпадение этих величин дает основание предполагать, что параметры α и λ_p, рассчитанные с использованием теории Маннинга, отражают реальную степень диссоциации и подвижность полиона при низкой концентрации поддерживающего электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guschlbauer W., Chantot J.-F., Thiele D.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 1990. V. 8. N. 3. P. 491.
2. *Zimmerman S.B., Cohen G.H., Davies D.R.* // J. Mol. Biol. 1975. V. 92. N. 2. P. 181.
3. *Yamada A., Akasaka K., Hatano H.* // Biopolymers. 1978. V. 17. N. 1. P. 749.
4. *Лесник Е.А., Кочкина И.М., Тихоненко А.С., Варшавский Я.М.* // Молекуляр. биология. 1980. Т. 14. № 4. С. 820.
5. *Manning G.S.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N. 3. P. 262.
6. *Manning G.S.* // Ibid. 1981. V. 85. N. 11. P. 1506.
7. *Jones S.A., Goodall D.M., Culter A.N., Norton I.T.* // Eur. Biophys. J. 1987. V. 15. N. 3. P. 185.
8. *Станиславский О.Б., Давыдова О.В., Кузнецов И.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1300.
9. *Козлов А.Г., Давыдова О.В., Каргов С.И.* // Там же. В печати.
10. *Vink H.* // J. Chem. Soc., Faraday. Trans. I. 1984. V. 80. N. 2. P. 507.
11. *Козлов А.Г., Кузнецов И.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1047.
12. *Fresco J.R., Massoulie J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N. 9. P. 1352.
13. *Pochon F., Michelson A.M.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 1965. V. 53. N. 6. P. 1425.
14. *Vink H.* // J. Chem. Soc., Faraday. Trans. I. 1989. V. 85. N. 3. P. 699.
15. *Manning G.S.* // Quart. Rev. Biophys. 1978. V. 11. N. 2. P. 179.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34+541.18

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ НА НЕКОТОРЫЕ БИОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРОВИ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

© 1993 г. И. Н. Кузнецова*, Т. В. Олейник*, А. Я. Хайруллина**

*Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт гематологии и переливания крови

**Академия наук Беларуси, Институт физики, Минск

Поступила в редакцию 08.06.92 г.

При использовании теоретических положений метода многократного рассеяния (МР) применительно к крови исследована возможность регистрации тонких взаимодействий частиц эмульсий перфторуглеродов (ПФУ) с эритроцитами и плазмой. Показано, что эмульсии ПФУ, отдавая растворенный в них кислород эритроцитам, могут вызывать морфологические изменения клеток крови, а также влиять на структуру макромолекул плазмы. Установлено, что характер взаимодействия кровь–эмульсия ПФУ может быть специфическим для крови больных по сравнению с кровью здоровых людей.

Благодаря химической инертности жидких перфторуглеродов (ПФУ) и способности ПФУ растворять большие объемы газов, эмульсии на их основе изучают в качестве газопереносящих сред [1, 2]. Появившиеся в последнее время сообщения о побочных реакциях на вливание эмульсий ПФУ [2, 3] свидетельствуют о необходимости изучения механизмов взаимодействия этих сред с клетками крови, а также о необходимости расширения и углубления представлений об их биосовместимости с кровью и плазмой.

Эмульсии ПФУ как среды с газотранспортной функцией могут отдавать (или забирать) в сосудистом русле кислород от эритроцитов и изменять условия доставки газов кровью. Возможны также контактные взаимодействия между клетками крови и эмульсией ПФУ, как коллоидной системы с очень мелкими частицами (средний диаметр – 0.10 мкм) и большой площадью поверхности. Не исключена и возможность взаимодействия между белками плазмы и эмульсиями ПФУ. Эти взаимодействия должны вызывать изменения таких биофизических параметров крови как степень оксигенации гемоглобина в эритроцитах, изменение агрегативных характеристик форменных элементов крови, изменение структуры и состава белков плазмы и клеток. Количественная характеристика этих взаимодействий возможна с помощью оптических методов, основанных на многократном рассеянии [4 - 6].

В работах [4, 5] было показано, что целый ряд параметров, фигурирующих в теории переноса излучения, являются чувствительными как индикаторы состояния клеток, их морфологических и биохимических изменений при различных воздействиях. Следуя методологии, изложенной в этих работах, на основании измерений коэффициентов диффузного отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ оптически толстых слоев цельной венозной крови в видимой и ближней ИК-области спектра рассчитываются следующие параметры: 1) показатель поглощения $K(\lambda)$, значение которого обусловлено в первую очередь содержанием производных гемоглобина (*окси-*, *дезокси-* и *мет-*формы), а также концентрацией и состоянием белковых структур плазмы; 2) параметр q/ε, значения которого определяются размерами эритроцитов и их агрегатов, а также показателем преломления этих клеток крови относительно дисперсионной среды. Помимо названных параметров K_λ и q/ε нетрудно найти процентное содержание оксигемоглобина c_{HbO_2} по формуле [5]:

$$c_{HbO_2} = \frac{1}{2}\left[2.5 - \frac{K_1(\lambda = 700)}{K_2(\lambda = 805)}\right]. \qquad (1)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали эмульсии на основе перфтордекалина (I) и перфтортрибутиламина (II), взятых в соотношении I/II = 7/3, которые получали методом гомогенизации при высоком давлении с использованием в качестве поверхностно-активного вещества проксанол 268. Физико-химические параметры эмульсии находили согласно методам, описанным в [7]. Содержание фазы I/II составило 14.6 об. %, средний диаметр частиц составил 0.04 мкм. Венозную кровь смешивали в шприце без контакта с воздухом в соотношении 5 : 1 (опыт). В контрольных опытах вместо эмульсии ПФУ использовали раствор эмульгатора. Уровень гематокрита в опыте и контроле находился в одних и тех же пределах (35 - 50%). Относительное содержание фторуглеродной фазы эмульсии

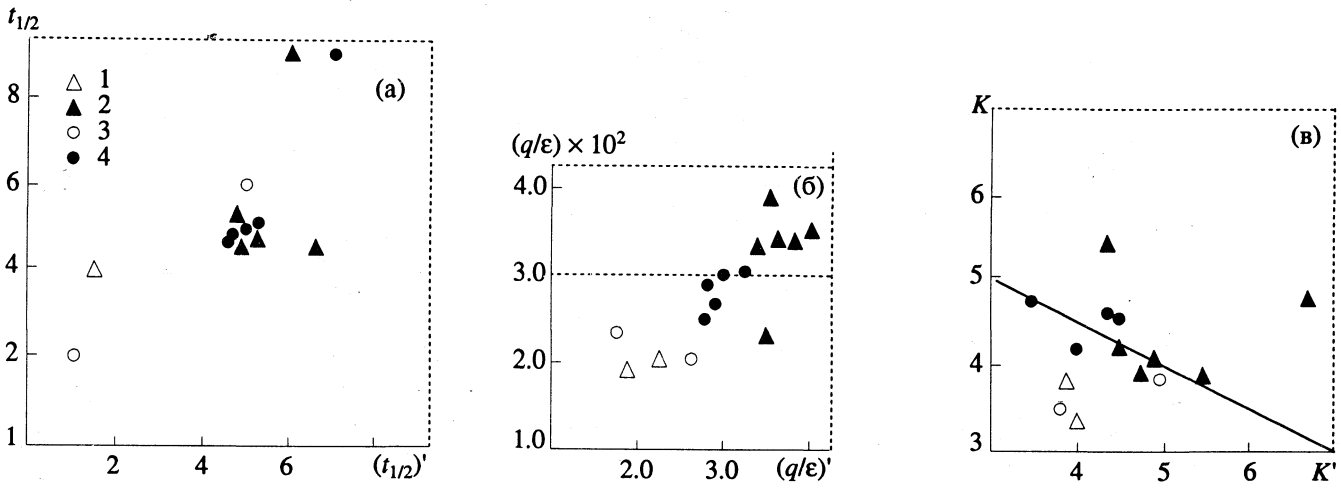


Рис. 1. *Диаграмма распределения оптических параметров $t_{1/2}$ (а), q/ε (б), K (в) крови после смешения с эмульсией ПФУ и с эмульгатором: смеси эмульсий с кровью доноров (1) и больных атеросклерозом (2); смеси эмульгатора с кровью доноров (3) и больных атеросклерозом (4).*

в пробах крови составляло 4 - 7% от объема эритроцитов.

Для измерения относительных коэффициентов диффузного пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ использовали установку, описанную в работе [7]. Кроме названных параметров находили также время агрегации эритроцитов $t_{1/2}$, исходя из коэффициента диффузного отражения R при $\lambda = 805$ нм, которая является изобестической для *окси-* и *дезокси*-гемоглобина [5]. Относительная погрешность определения указанных параметров метода многократного рассеяния (МР) составляет 5 - 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения степени оксигенации эритроцитарного гемоглобина после смешения крови с эмульсией и эмульгатором. Отмечены достоверно большие значения c_{HbO_2} в опыте (критерий U–Вилкоксона–Манна–Уитни $p < 0.05$ [8]) по сравнению с контролем за счет большего содержания O_2 во фторуглеродной фазе эмульсии и поглощения O_2 эритроцитами. Подобные результаты были получены ранее другим методом в работе одного из авторов [9].

В условиях многократного рассеяния хорошо улавливаются кооперативные эффекты, проявляющиеся обычно во времени. На рис. 1 представлены диаграммы распределения оптических параметров смесей кровь–эмульсия ПФУ и кровь–эмульгатор в плоскости квадрата на одной стороне которого отложены исходные значения параметра, а на другой – его же значения спустя 1 ч после смешения исследуемых сред. Тесное расположение точек $t_{1/2}$ (рис. 1а), близкое к центру квадрата, для большинства экспериментов с эмульсией ПФУ и эмульгатором свидетельствует о нечувствительности этого параметра к воздействию небольших объемов названных сред. Исключение составили два случая, один из которых относится к донорской крови.

Таблица 1. Степень оксигенации эритроцитов крови после смешения с эмульсией ПФУ (А, опыт) и эмульгатором (Б, контроль)

Препарат	c_{HbO_2}, %						
А	67	33	69	64	67	48	44
Б	31	25	–	25	–	41	–

Распределение другого параметра q/ε неравномерно (рис. 1б). Для крови двух доноров значения q/ε в опыте и контроле расположены в нижней области квадрата (I), а для крови больных атеросклерозом[1] – в его верхней части. Причем "пятно" значений q/ε для смеси кровь больных–эмульсия ПФУ, находящееся в правом верхнем углу квадрата, не перекрывается "пятном" для смесей той же крови с эмульгатором, которое располагается ниже и ближе к центру квадрата. Частицы эмульсий ПФУ и эритроциты мало поглощают в данной области спектра [7, 10]. Поэтому, согласно теоретическим представлениям по спектроскопии крови, изменение рассеяния света кровью при добавлении небольших объемов сред происходит, вероятнее всего, за счет морфологических изменений клеток крови больных атеросклерозом, более выраженных на введение эмульсии ПФУ, чем на эмульгатор. Для крови доноров эти морфологические изменения не характерны.

Для показателя поглощения K_{805} также обнаружена тенденция в различии его распределения для крови доноров и больных (рис. 1в). Точки,

[1] Кровь больных брали из НИИ кардиологии Министерства здравоохранения Беларуси.

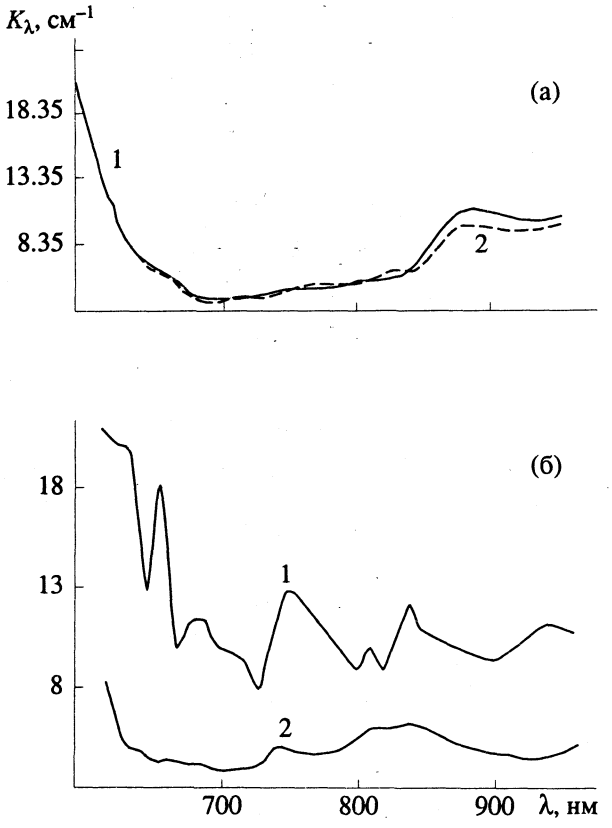


Рис. 2. *Спектральные зависимости параметра K_λ для крови здорового человека (а) и больного атеросклерозом (б). 1 – исходная кровь, 2 – кровь с эмульсией ПФУ.*

соответствующие смеси кровь–эмульсия, для больных атеросклерозом имеют тенденцию располагаться над прямой, проведенной через большинство точек (опыт и контроль вместе). Точки для смесей донорская кровь–эмульсия ПФУ находятся ниже этой прямой.

Обнаруженная тенденция к различию в воздействии эмульсии ПФУ на кровь доноров и больных наглядно проиллюстрирована на рис. 2. Для крови здорового человека спектральный ход зависимости параметра K_λ с эмульсией и без нее практически не меняется. Для крови больного атеросклерозом отмечено значительное изменение спектрального хода зависимости K_λ в присутствие эмульсии ПФУ по сравнению с исходным образцом крови.

Исходя из биофизического смысла параметра K_λ, различия в воздействии эмульсии ПФУ на кровь больных атеросклерозом и доноров можно связать с особенностями структуры макромолекул плазмы, функциональное состояние которых (и структура) нарушаются при различного вида патологиях. В рассматриваемом случае из-за нарушения обмена холестерола при атеросклерозе [11], вероятно, происходит окисление его молекулы в присутствии эмульсии ПФУ. Возможность протекания этого процесса для холестерола в составе эмульсии ПФУ на поверхности частиц была установлена в работе [12].

Таким образом, результаты показали, что метод МР чувствителен для регистрации небольших воздействий эмульсий ПФУ на кровь здоровых и больных людей. При смешении эмульсии ПФУ с кровью, кроме оксигенации эритроцитарного гемоглобина, происходит взаимодействие с клетками крови и различными компонентами плазмы. Характер этого взаимодействия зависит от функционального состояния макромолекул мембран клеток крови и плазмы. Согласно полученным данным, эти взаимодействия могут быть специфическими для крови больных с нарушениями какого-либо обмена. Соответственно эмульсии ПФУ могут выступать в качестве инструмента при изучении фундаментальных механизмов обмена и регуляции в живом организме при использовании для этой цели достаточно простых методических приемов, развитых для спектроскопии крови метода многократного рассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова И.Н., Гербут К.А., Лягушкина Л.В.* // Физиол. журн. СССР. 1986. Т. 72. № 2. С. 231.
2. *Крылов Н.Л., Мороз В.В., Белоярцев Ф.Ф.* // Военно-мед. журн. 1985. № 8. С. 36.
3. *Седова Л.А., Пятовская Н.Н., Беркос М.В.* // Медицинский реферативный журн. 1987. Раздел 18. № 1. С. 20.
4. *Дубова Г.С., Хайруллина А.Я., Шумилина С.Ф.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 39. № 6. С. 1058.
5. *Буглов Е.Д., Бондаренко В.С., Костин Г.М., Хайруллина А.Я.* // Медицинская техника. 1989. № 4. С. 17.
6. *Хайруллина А.Я.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 6. С. 1000.
7. *Кузнецова И.Н., Хайруллина А.Я., Безрукова А.Г.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3150.
8. *Гублер Е.В., Генкин А.А.* Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях. Л.: Медицина, 1973. 139 с.
9. *Кузнецова И.Н.* // Хим.-фарм. журн. 1980. Т. 13. № 7. С. 9.
10. *Иванов А.П., Макаревич С.А., Хайруллина А.Я.* // Журн. прикл спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 662.
11. *Мусил Я.* Основы биохимии патологических процессов: Пер. с чеш. М.: Медицина, 1985. 432 с.
12. *Березов А.И., Иванов А.С., Ивков В.Г. и др.* // Бюл. эксперим. биол. и медицины. 1990. Т. 110. № 9. С. 285.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.183.123.7

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА СТРОЕНИЕ АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫХ ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) В СУЛЬФАТНОЙ И ХРОМОВОКИСЛОЙ СРЕДЕ

© 1993 г. О. Ф. Стоянова*, А. Л. Шварц**

*Воронежский государственный университет

**Российская академия наук, Институт металлургии им. А.А. Байкова, Москва

Поступила в редакцию 18.06.92 г.

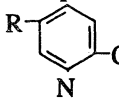
Методом дифференциальной ИК-спектроскопии показано, что формирование внутренней сферы комплексов железа(III) с функциональными группами полиамфолита АНКБ-2 обусловлено анионным составом реакционной среды.

Ранее [1, 2] методами ЭПР, ИК- и гамма-резонансной спектроскопии было установлено, что ионы железа(III) в сульфатной и хромовокислой средах образуют с лигандными группами полиамфолита АНКБ-2 ионитные комплексы различных типов. Сведения о составе внутренней координационной сферы таких комплексов представляют несомненный интерес в связи с их высокой каталитической активностью [3], а также с возможностью применения полиамфолита АНКБ-2 для решения ряда экологических проблем [4]. Известно, что вакантные места в структуре координационного центра могут занимать низкомолекулярные анионы, природа которых определяет многие важные свойства ионитных комплексов [5, 6].

В данной работе исследовано участие сульфат- и хромат-ионов в процессе формирования ионитных комплексов железа(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

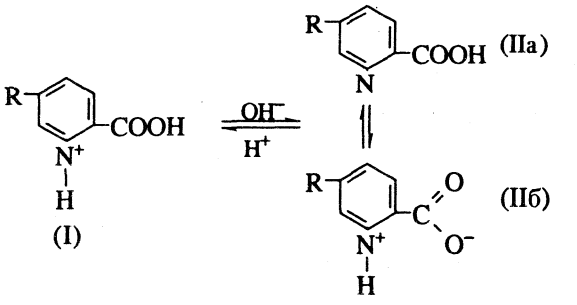
Аминокарбоксильный полиамфолит АНКБ-2, содержащий группу α-пиколиновой кислоты



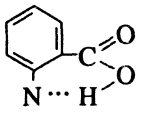
был получен в кислотно-сульфатной форме обработкой растворами серной кислоты с pH = 0 и 1.2. Ионитные комплексы получали насыщением полиамфолита АНКБ-2 железом(III) в статических условиях из растворов сульфата железа (pH = 1.2) и хромового ангидрида с концентрацией хрома(VI) – 75.0 г/л (pH = 0). Соотношение ионит–раствор составляло 1 : 100. ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре типа JFS-85 фирмы "Брукер" с разрешением 4 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток в смеси с KBr. Для выявления слабых спектральных изменений использовали технику разностной спектроскопии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектр полиамфолита АНКБ-2 в кислотно-хлоридной форме подробно описан нами ранее [1, 7]. В слабокислых и кислых средах существуют следующие ионные формы полиамфолита:

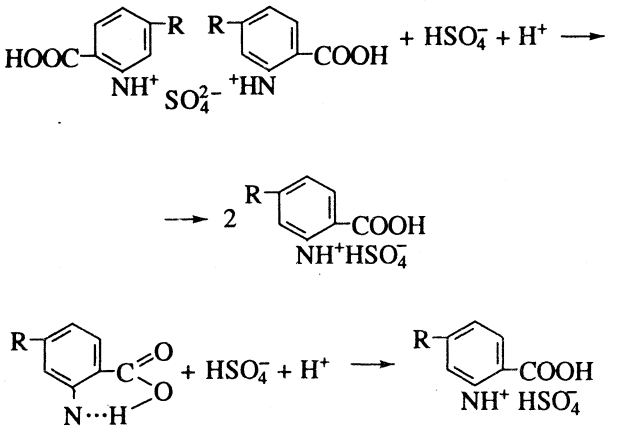


В водных растворах при низких значениях pH происходит присоединение протона к атому азота пиридинового кольца (форма I). В слабокислых и нейтральных средах пиколинатная группировка находится в виде неионизированной формы (IIа) и в форме внутренней соли (IIб). Незаряженная форма пиколинатной группы может существовать и в хелатной форме:

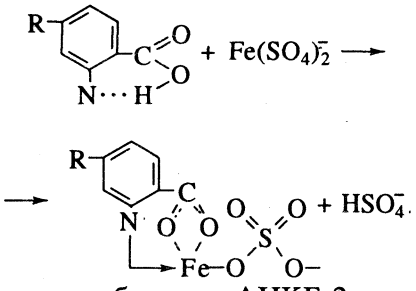


Анализ спектрограмм образцов полиамфолита АНКБ-2 в кислотно-сульфатной форме, обработанных растворами серной кислоты с pH = 0 и 1.2, показал, что в зависимости от кислотности внешнего раствора меняется и форма нахождения сульфат-ионов в полиамфолите. Так, при pH = 1.2 (рис. 1б, спектр 1) в ИК-спектре сорбента обнаруживаются полосы поглощения SO_4^{2-}-иона (1120, 1050, 615 $см^{-1}$) [8, 9], сорбированных за счет электростатического взаимодействия. Переход к бо-

лее кислым средам (pH = 0) ведет к появлению полос поглощения, характерных для координационно-связанных сульфат-ионов [8], в частности, линий поглощения, характерных для гидросульфат-иона HSO_4^- (1230, 1180, дублет 1060 - 1030, 875, 590 и 440 $см^{-1}$) [9]. Наиболее отчетливо изменения в ИК-спектрах полиамфолита при различных кислотностях проявляются в дифференциальном ИК-спектре (рис. 1а). По-видимому, с ростом кислотности среды и соответственно повышения кислотности в фазе полиамфолита происходит протонирование сульфат-ионов в фазе ионита по следующей схеме:



Аналитическим признаком взаимодействия ионов железа(III) с ионогенными группировками полиамфолита (рис. 1б, спектры 2, 3) является резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения 1720 $см^{-1}$ (колебания связи C=O в COOH-группах) и рост интенсивностей полос при 1650 и 1350 $см^{-1}$, ответственных за асимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильных групп, координированных ионами железа(III) [10]. По мере насыщения смолы ионами металла наблюдается уменьшение интенсивности полосы (плечо) поглощения при 2500 - 2600 $см^{-1}$, соответствующей внутримолекулярной водородной связи, что также указывает на разрушение цвиттер-ионных структур и образование ионитных железосодержащих комплексов. Одновременное возрастание интенсивности сигналов от координированных сульфат-ионов, например, полос поглощения при 1030 и 590 $см^{-1}$, позволяет предположить следующий механизм сорбционного взаимодействия:



Так как ионообменник АНКБ-2 при реализации данного сорбционного механизма является

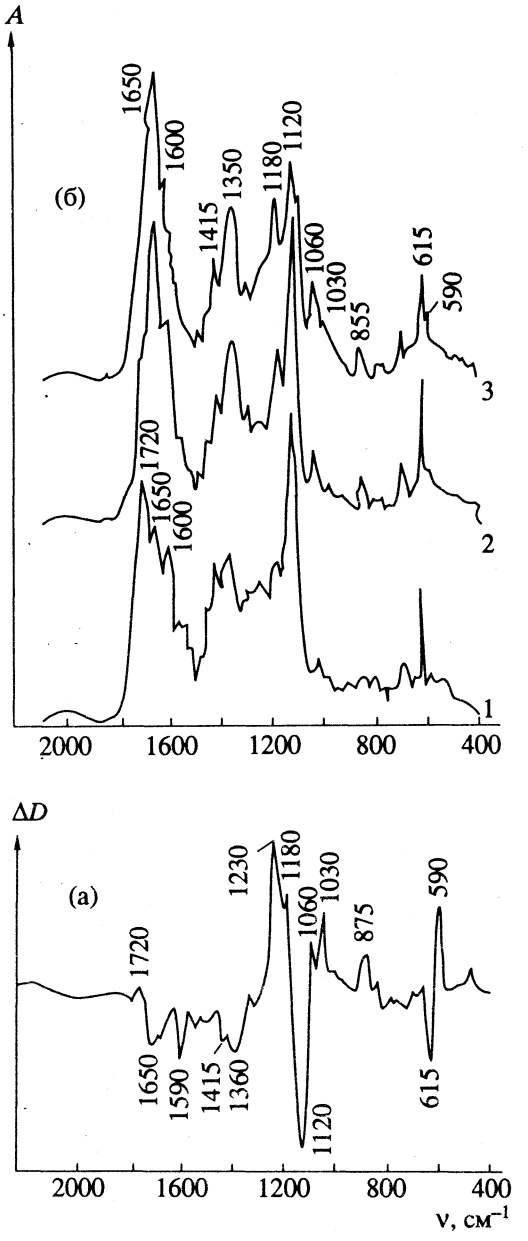


Рис. 1. *Дифференциальный ИК-спектр образцов АНКБ-2, обработанных растворами серной кислоты с pH = 0 и 1.2 (а) и ИК-спектры полиамфолита АНКБ-2 (б) в H-сульфатной форме, pH = 1.2 (1) и в Fe-форме, pH = 1.2 при COE_{Fe} 2.79 (2), 7.16 мг-экв/г (3).*

полимерным лигандом, формирующиеся в его фазе ионитные комплексы могут содержать как минимум два атома железа(III), соединенных мостиковой SO_4^{2-}-группой. На схеме изображена часть структурной формулы ионитного комплекса железа(III).

Однако существование полосы поглощения при 1720 $см^{-1}$ даже в условиях практически полной реализации обменной емкости по ионам железа(III) (COE_{Fe} = 7.2 мг-экв/г) и увеличение интенсивности полос поглощения координирован-

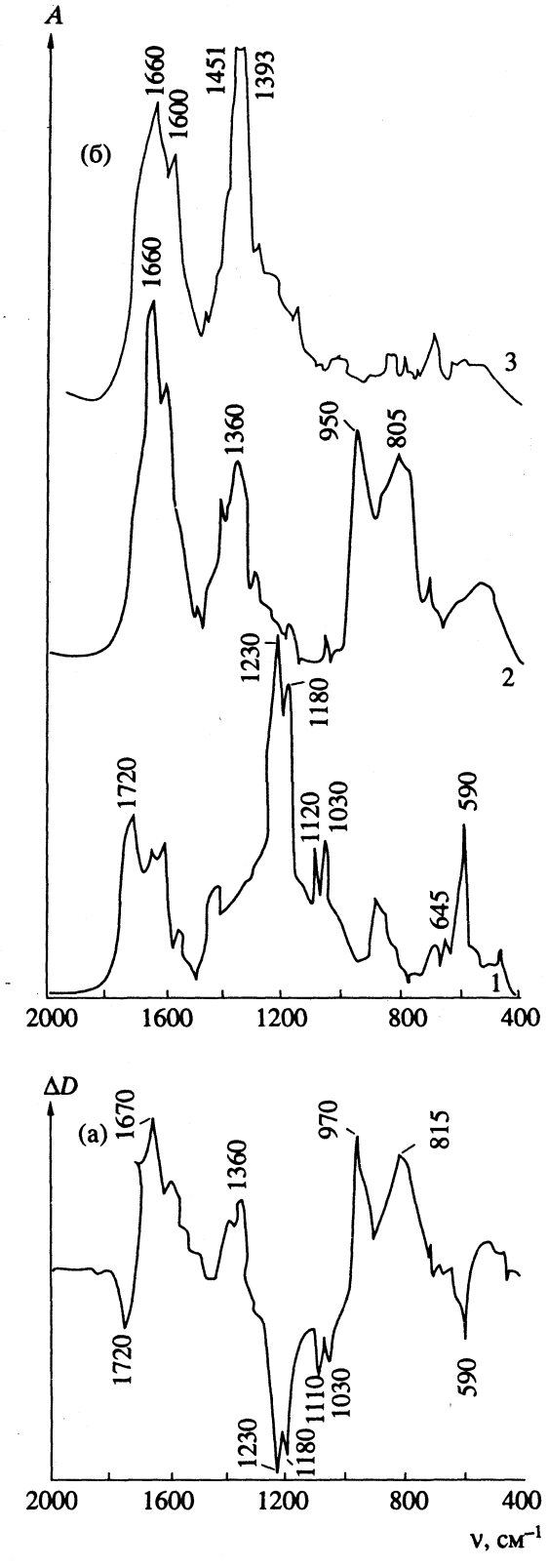


Рис. 2. *Дифференциальный ИК-спектр образца АНКБ-2, обработанного раствором Cr(VI) с pH = 0 и H-сульфатной формы АНКБ-2, pH = 0 (а) и ИК-спектры полиамфолита АНКБ-2 (б): 1 – H-сульфатная форма, pH = 0; 2 – образец АНКБ-2, насыщенный из раствора хрома(VI), pH = 0; 3 – образец АНКБ-2, насыщенный из раствора хрома(III), pH = 3.2.*

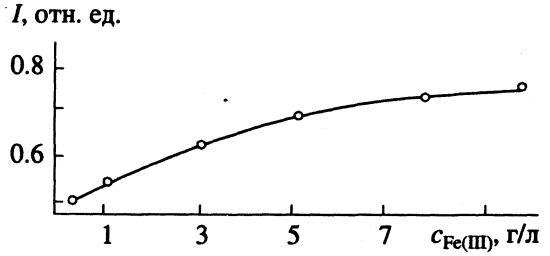
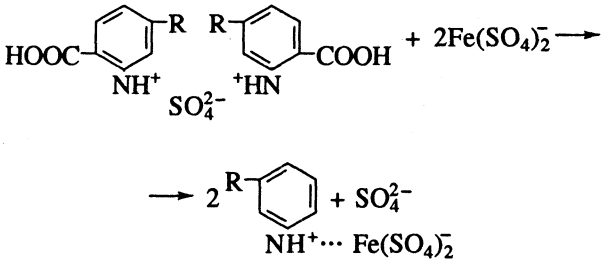


Рис. 3. *Изменение относительной интенсивности (I) полосы поглощения иона $Cr_2O_7^{2-}$ в спектрах образцов полиамфолита АНКБ-2 в зависимости от концентрации железа(III) в насыщающем растворе. Сорбция железа(III) из раствора хрома(VI), $c_{Cr(VI)}$ = = 75.0 г/л.*

ного сульфат-иона при насыщении смолы ионами железа(III) делают вероятным анионообменный механизм сорбции:



Подтверждение наличия в полиамфолите двух различным образом координированных ионов железа(III) получено методами ЭПР и гамма-резонансной спектроскопии [2].

При сорбции хрома(VI) полиамфолитом АНКБ-2 в кислотно-сульфатной форме (pH = 0) происходит вытеснение сульфат-ионов бихромат-ионами: практически исчезают полосы поглощения сульфат-ионов, появляются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к бихромат-ионам (780 - 810, 950 - 970 $см^{-1}$, рис. 2а) [8]. Полностью исчезает также полоса поглощения неионизированной COOH-группы (1720 $см^{-1}$) и увеличивается интенсивность полос поглощения ионизированных карбоксильных групп 1670 и 1360 $см^{-1}$. Ионизация карбоксильных групп, вероятно, связана с протекающим в фазе АНКБ-2 окислительно-восстановительным процессом Cr(VI) → Cr(III) [11] и последующей координацией ионов Cr(III) с карбоксильными группировками (рис. 2б, спектры 2, 3).

В ИК-спектрах образцов полиамфолита АНКБ-2, насыщенных Fe(III) из растворов хрома(VI), рост интенсивности[1] полосы поглощения, относящейся к колебаниям бихромат-иона (805 - 950 $см^{-1}$) с увеличением содержания желе-

[1] Расчет интенсивности проводили методом базисной линии: для сравнения использовали полосу поглощения бензольного кольца (1600 $см^{-1}$), присутствующую во всех спектрах и не перекрытую поглощением других группировок.

за(III) в фазе сорбента при постоянной концентрации хрома(VI) в насыщающем растворе является результатом их совместной сорбции в виде комплексного аниона $Fe(Cr_2O_7)_2^-$ (рис. 3). Поскольку состав образующихся в фазе ионита соединений тесно связан с процессами, протекающими в жидкой фазе, сорбция комплексного иона $Fe(Cr_2O_7)_2^-$ подтверждается работами, описывающими формы существования железа(III) и хрома(VI) при их совместном присутствии в растворе [12, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стоянова О.Ф., Углянская В.А., Измайлова Д.Р. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2495.
2. *Григорьева Г.А., Стоянова О.Ф., Чебирова Ф.Х.* // Там же. 1987. Т. 61. № 8. С. 2112.
3. *Астанина А.Н., Стоянова О.Ф., Пропой Н.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 10. С. 2199.
4. *Стоянова О.Ф., Измайлова Д.Р., Куролап Н.С. и др.* // Там же. 1986. Т. 59. № 7. С. 1477.
5. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336с.
6. *Копылова В.Д., Астанина А.Н.* Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. 192 с.
7. *Каргман В.Б., Шварц А.Л., Залкинд Г.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 60. № 9. С. 2364.
8. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
9. *Смирнов А.Л., Юрлов С.А., Сукова Л.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3377.
10. *Lumme P.O.* // Suomen. Kem. 1958. V. 31 B. N. 7 - 8. P. 294.
11. *Григорьева Г.А., Потапов В.К., Измайлова Д.Р. и др.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1985. № 17. С. 41.
12. *Espenson E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3328.
13. *Афонский С.С., Зосимович Д.П.* // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 5. С. 1004.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8:536:537.635

ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ КАТИОНОВ ЛИТИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД–ДИГЛИМ

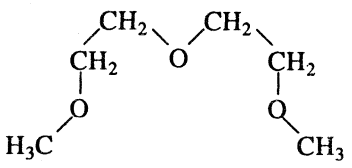
© 1993 г. А. И. Мишустин

Московский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию 03.04.92 г.

Методом спин-решеточной релаксации ядер лития-7 определена стандартная энергия Гиббса переноса катионов лития из диметилсульфоксида в диглим. Показано, что сольватирующая способность диглима близка к диметоксиэтану (глиму).

Диметиловый эфир диэтиленгликоля $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$, называемый также диглимом (I), применяется в качестве растворителя, например, в литиевых источниках тока нового поколения. Однако его сольватирующая способность, в частности, по отношению к катионам лития, изучена недостаточно. В литературе нам не удалось обнаружить термодинамических характеристик сольватации ионов в I. Изучение сольватирующей способности I представляет не только практический, но и теоретический интерес, поскольку молекула I имеет три возможных места координации катиона (атома O):



В принципе, возможна монодентатная, бидентатная и даже тридентатная координация молекулы I катионами подходящего размера. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о структуре комплексов, образуемых молекулами I и катионами в жидкой фазе. Один из возможных способов определения сольватирующей способности I по отношению к ионам – изучение предпочтительной сольватации данного иона в смешанном растворителе, что позволяет определить место растворителя в ряду растворителей. Так, в работах [1, 2] методом ЯМР высокого разрешения ядер катионов натрия-23 было установлено, что сольватирующая способность растворителей по отношению к катионам натрия растет в ряду: тетрагидрофуран–метанол–1,2-диметоксиэтан–диглим–триглим–гликоль. Подобная последовательность установлена по теплотам комплексообразования катионов натрия со спиртами и эфирами в ацетоне [3].

Цель данной работы – изучение предпочтительной сольватации катионов лития в смеси I с диметилсульфоксидом. Последний был выбран в качестве растворителя сравнения из-за его высокой сольватирующей способности и стабильности. Предпочтительная сольватация катионов лития была определена с помощью разработанного нами ранее метода спин-решеточной релаксации ядер катионов лития-7 [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения времен спин-решеточной релаксации (T_1) ядер лития-7 проводили методом адиабатического быстрого прохождения через резонанс на нестандартном спин-релаксометре на частоте 6.35 МГц. Диметилсульфоксид очищали по стандартным методикам. Безводные диглим и тетрафторборат лития были любезно предоставлены профессором В.Н. Плахотником. Все образцы готовили в сухом боксе весовым методом. Температура измерений составляла 25 ± 1°C, точность измерений T_1 была 5 - 10% в зависимости от концентрации соли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений представлены на рис. 1 в виде зависимости скорости релаксации ($1/T_1$) от мольной доли I в смешанном растворителе. Были исследованы зависимости $1/T_1$ как от состава растворителя, так и от концентрации соли. Как видно из рисунка, график зависимости $1/T_1$ от состава растворителя имеет максимум при 83 мол. % диглима , независимо от концентрации соли. Форма графика соответствует теоретической для бинарных смесей идеальных растворителей [5]. Согласно теории [4], положение максимума свидетельствует о предпочтительной сольватации катионов лития молекулами диметилсульфоксида (II). Если связи катион–донорный атом приближенно тетраэдрические и если допустить в качестве первого приближения монодентатную координацию молекул I катионами, то уравнения (27) и (28) работы [4] дают значение стандартной

энергии Гиббса переноса катионов лития из II в I, равное 15.7 кДж/моль.

Теперь рассмотрим реальную ситуацию, когда сосуществуют сольватные комплексы катионов с моно- и бидентатной координацией молекул I. Обозначим через n_1 и n_2 доли моно- и бидентатно координированных молекул диглима ($n_1 + n_2 = 1$). Предположим сначала, что все молекулы I бидентатно координированы, т.е. $n_1 = 0$, $n_2 = 1$, и что сохраняется приближенно тетраэдрическая ориентация связей катион–кислород. Тогда можно использовать математический формализм, развитый в [4], но вместо мольной доли I использовать мольную долю электронодонорных атомов молекул I. Обозначив стехиометрические мольные доли молекул I и II через x и $1 - x$ соответственно, получаем мольные доли электронодонорных атомов I и II равными $2x/(1 + x)$ и $(1 - x)/(1 + x)$ соответственно. Тогда константа равновесия замещения связей катион–атом кислорода молекулы I на связи катион–атом кислорода молекулы II равна [4]:

$$K^{1/4} = 2x/(1 - x). \quad (1)$$

Стандартная энергия Гиббса переноса катионов лития из I в II равна:

$$\Delta G^0_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}} = -RT \ln K. \quad (2)$$

Расчет дает $\Delta G^0_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}} = -22.6$ кДж/моль, т.е. при учете бидентатной координации I сольватирующая способность молекул I уменьшается на $4RT \ln 2$, т.е. на 6.9 кДж/моль. В действительности стандартная энергия Гиббса переноса катионов лития из I в II является промежуточной между крайними значениями, равными −15.7 и −22.6 кДж/моль, так как в растворе сосуществуют сольватокомплексы с обоими типами координации. Можно приближенно выразить эту величину через n_2:

$$\Delta G^0_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}},\ \text{кДж/моль} = -15.7 - 6.9n_2. \quad (3)$$

Ранее нами получен набор стандартных химических потенциалов катиона лития в различных растворителях относительно ацетонитрила, выбранного в качестве растворителя сравнения. Выразим полученный в настоящей работе результат в ацетонитрильной шкале растворителей, используя известное значение стандартной энергии Гиббса переноса катионов из ацетонитрила в II [4]:

$$\Delta G^0_{\mathrm{CH_3CN}\to\mathrm{I}},\ \text{кДж/моль} = (-11.9) + 6.9n_2. \quad (4)$$

Аналогичным методом была определена стандартная энергия Гиббса переноса катионов лития из ацетонитрила в 1,2-диметоксиэтан [6], равная −14.6 кДж/моль. Сравнение значений для I и 1,2-диметоксиэтана показывает, что их сольватирующая способность относительно катионов лития почти одинакова.

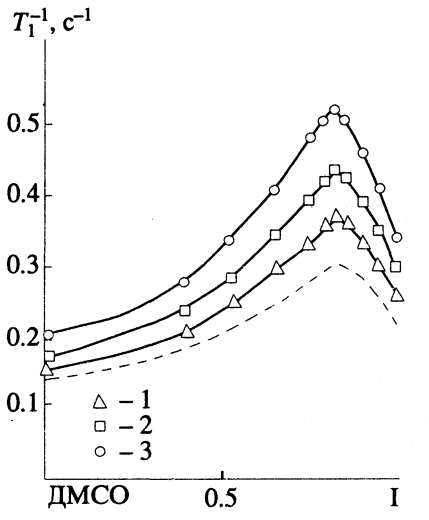


Рис. 1. *Зависимости скорости релаксации ядер лития-7 от состава (в мольных долях) смешанного растворителя диметилсульфоксид–диглим. Концентрация $LiBF_4$ выражена числом молей, приходящихся на 55.5 молей смешанного растворителя, и обозначена: 1, 2, 3. Пунктир – экстраполяция к бесконечному разбавлению соли.*

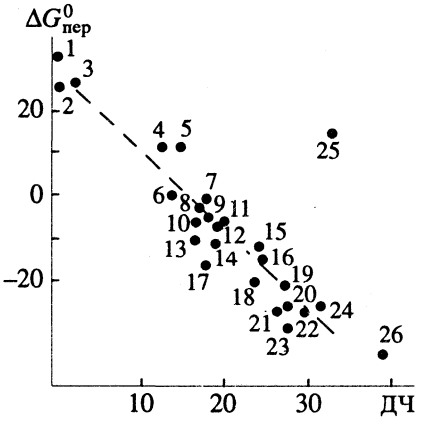


Рис. 2. *Стандартные энергии Гиббса переноса катионов лития из ацетонитрила в растворители (кДж/моль, в шкале мольных долей, 298 K): 1 – сульфурилхлорид, 2 – тионилхлорид, 3 – нитрометан, 4 – фосфорилхлорид, 5 – пропиленкарбонат, 6 – ацетонитрил, 7 – 2-метилтетрагидрофуран, 8 – ацетон, 9 – 4-бутиролактон, 10 – этилацетат, 11 – тетрагидрофуран, 12 – этанол, 13 – метилацетат, 14 – метанол, 15 – диглим, 16 – 1,2-диметоксиэтан, 17 – вода, 18 – тетрабутилфосфат, 19 – метилпропионамид, 20 – N-метилпирролидон, 21 – диметилформамид, 22 – диметилсульфоксид, 23 – диметилацетамид, 24 – диэтилформамид, 25 – пиридин, 26 – гексаметилфосфортриамид.*

На рис. 2 сопоставлены стандартные химические потенциалы катионов лития в различных растворителях (относительно ацетонитрила) с донорными числами (ДЧ) растворителей [7]. Значение для I приведено для монодентатной координации, а учет бидентатной координации должен сдвинуть точку вверх на величину 6.9 n_2 кДж/моль,

не превышающую 6.9 кДж/моль. Очевидно, это не должно привести к существенному ухудшению корреляции.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что, независимо от типа дентатности, молекулы глима и диглима по своей сольватирующей способности относительно катионов лития подчиняются общей закономерности, установленной для большинства изученных растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Detellier Ch., Laszlo P.* // Helvetica Chimica Acta. 1976. V. 59. f. 4. P. 1333.
2. *Laszlo P.* // Angew. Chemie. 1978. B. 90. S. 271.
3. *Arnett E.M., Ko H.C., Chao C.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4776.
4. *Мишустин А.И.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 191.
5. *Подковырин А.И., Мишустин А.И.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1166.
6. *Мишустин А.И., Плахотник В.Н., Дамье В.Н. и др.* // Термодинамика и термохимия растворов. М.: Изд. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. В. 148. С. 109.
7. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. С. 135.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183:542.97

СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОНИТА КУ-2-8 В АММОНИЕВЫХ ФОРМАХ

© 1993 г. К. Х. Джумакаев, И. И. Май, Н. С. Бекова, Е. Х. Махметов

Академия наук Республики Казахстан,
Институт органического синтеза и углехимии, Карганда

Поступила в редакцию 06.04.92 г.

Методом ИК-спектроскопии исследовано строение функциональных групп аммониевых форм катионита КУ-2-8, полученных взаимодействием его с аминами. Установлено, что КУ-2-8 в аммониевых формах катализирует реакцию гидратации 3-цианпиридина.

Активные центры сульфокатионита в водородной и металлических формах были изучены еще Цунделем [1, 2]. Катиониты в аммониевых формах мало изучены. В [3, 4] приведены спектры ПМР сульфокатионита КУ-2, противоионом которого является NH_4^+.

Нами изучена адсорбция на катионите КУ-2-8 аммиака, метиламина, диэтиламина, триэтиламина и на основании ИК-спектроскопических данных предложены вероятные структуры активных центров образующихся при этом аммониевых форм катионита, установлено их каталитическое действие на реакцию гидратации никотинонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию аминов на катионите изучали в реакторе, снабженном мешалкой, в который помещали 2 г катионита КУ-2-8 в Н-форме, 2 г амина, 34 мл воды (в случае с аммиаком брали его 24%-ный водный раствор) и перемешивали 1 - 2 ч при 20, 25, 30 и 40°С. Совместную адсорбцию аминов и нитрила проводили аналогично, прибавляя к указанной смеси 1 г никотинонитрила. Затем катионит отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе, растирали до мелкоизмельченной пудры, таблетировали с перекристаллизованным и высушенным KBr в соотношении 1 : 100 и снимали ИК-спектры на спектрометре UR-20 в области 400 - 4000 $см^{-1}$.

В стационарном режиме проводили гидратацию 3-цианпиридина. В реактор объемом 300 мл помещали КУ-2-8 в Н-форме, никотинонитрил, амин и воду (или аммиак) в соотношениях нитрил : : вода : амин = 1 : 25 : 1 (моль/моль), нитрил : катионит = 1 : 1 (г/г) и перемешивали 1.5 ч при 90°С. После реакции снимали ИК-спектры катионита так же, как и при изучении адсорбции. Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом на хроматографе "Хром-5" с ДИП, на колонке длиной 1.5 м с неподвижной жидкой фазой 15% SE-30 на хромосорбе N-AW-ДМCS, а также по данным ИК-спектров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены ИК-спектры катионита КУ-2-8 в H^+-, NH_4^+-, $NH_3CH_3^+$-, $NH_2(C_2H_5)_2^+$- и $NH(C_2H_5)_3^+$-формах, образовавшихся при проведении совместной адсорбции аминов и никотинонитрила. Следует отметить, что спектры, снятые после адсорбции гидратации в присутствии аминов идентичны. В спектрах 2 - 5 наряду с резким снижением непрерывного поглощения по сравнению со спектром 1 появились очень интенсивные полосы поглощения в областях 2880 - 3200, 1410 - 1460, 1650 - 1700 $см^{-1}$ (2), 2500 - 3100, 1470 - 1530, 1600 - 1650 $см^{-1}$ (3), 2500 - 3100, 1460 - 1480, 1600 - 1650 $см^{-1}$ (4) и 2500 - 3020, 1460 - 1490 $см^{-1}$ (5), характерные для валентных и деформационных колебаний ионов аммония [5]. Это свидетельствует о том, что, адсорбируясь, амины присоединяют протон катионита и превращаются в аммониевые ионы. При этом активные центры катионита приобретают новые структуры, подобные приведенным в работе [6], и представляют собой сульфоаммониевые соли, в которых взаимодействие осуществляется посредством водородной связи между атомами водорода аммониевых групп и атомами кислорода сульфогруппы.

В спектре 3 кроме того появилась сильная полоса с максимумом 950 $см^{-1}$, а в спектрах 4 и 5 – полосы средней интенсивности около 800 и 1080 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связи C–N адсорбированных аминов [7]. В спектрах 2 и 3 кроме указанных присутствует полоса поглощения в области 2260 - 2270 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям группы C≡N

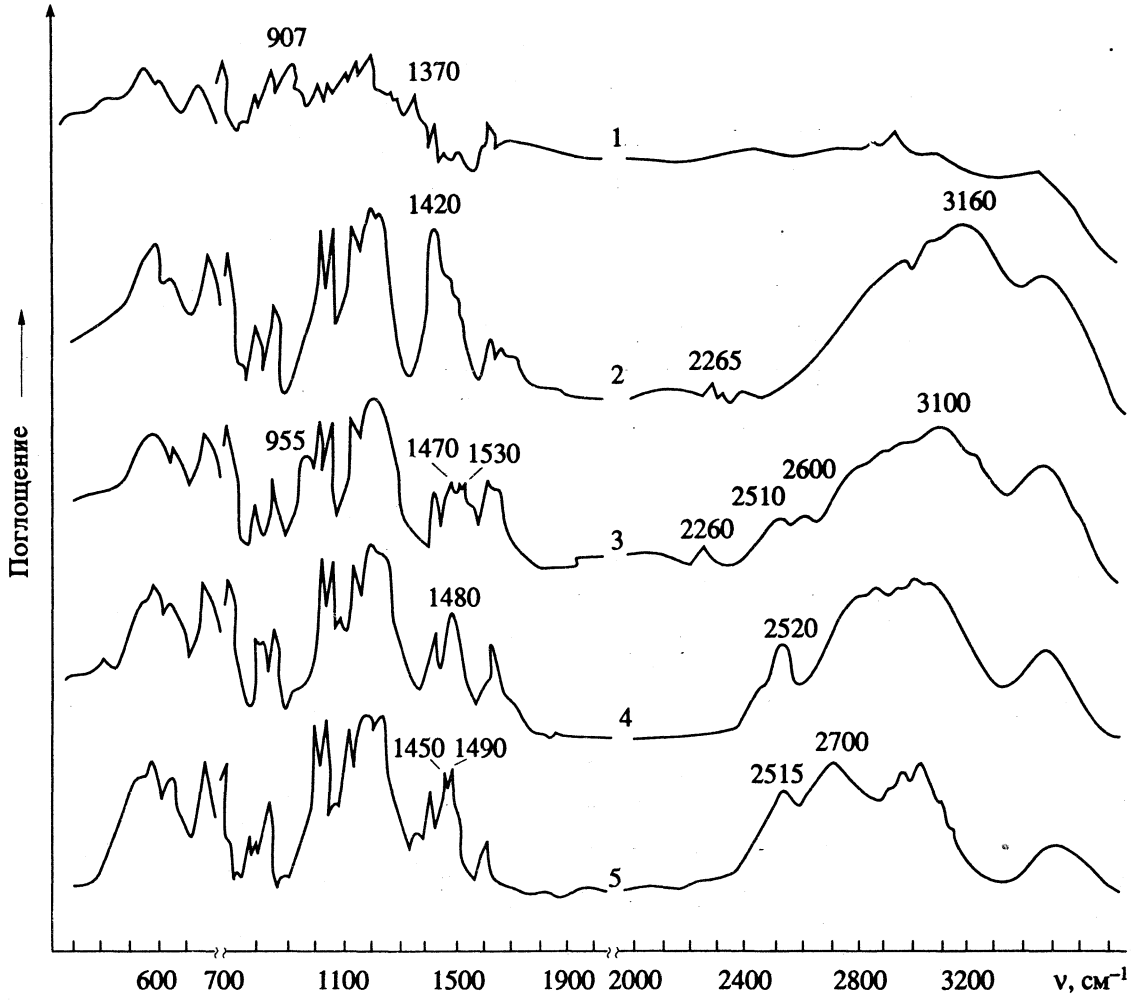


Рис. 1. *ИК-спектры катионита КУ-2-8 в Н-форме (1) и после проведения совместной адсорбции 3-цианпиридина и аммиака (2), метиламина (3), диэтиламина (4) и триэтиламина (5).*

адсорбированного 3-цианпиридина, смещенная относительно полосы поглощения исходного нитрила в сторону больших частот на 10 - 15 $см^{-1}$ [8], а в спектрах 4 и 5 эти полосы отсутствуют. Следовательно, на катионите, в котором противоионами являются NH_4^+ или $CH_3NH_3^+$, 3-цианпиридин адсорбируется путем образования водородных связей [9], а с противоионами $NH_2(C_2H_5)_2^+$ и $NH(C_2H_5)_3^+$ такого типа адсорбции не наблюдается.

При проведении гидратации нитрилов используются как кислотные, так и щелочные катализаторы. Имеются данные о гидратации цианпиридинов в присутствии сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме [10 - 12]. Однако при этом протекает гидролиз образующихся амидов, и катализатор отравляется карбоксилат-ионами [13]. Использованию катионита КУ-2-8 в Н-форме в качестве катализатора гидратации цианпиридинов препятствует образование молекулами нитрилов с протоном активного центра катионита стабильных иминпиридиниевых катионов, блокирующих сульфогруппы ионита [14]. Гидратация нитрилов с добавками аминов приводит к образованию N-замещенных амидов, катализаторами реакции могут служить кислые реагенты [15].

При проведении гидратации никотинонитрила на катионите КУ-2-8 в Н-форме в присутствии аммиака, метиламина, диметиламина и диэтиламина в катализатах опытов замещенного амида нами не обнаружено. Единственным продуктом реакции являлся никотинамид, выход которого составил в присутствии аммиака – 25, метиламина – 35, диметиламина – 45, диэтиламина – 93%. Необходимо отметить, что в отсутствие катионита нитрил с водой и аминами в реакцию не вступает.

Гидратация 3-цианпиридина на КУ-2-8 в присутствии аминов протекает, вероятно, за счет поляризации циангруппы нитрила на образовавшихся в результате адсорбции аминов активных центрах катионита – сульфоаммониевых солях. При этом молекулы атакующей воды могут

одновременно взаимодействовать как с атомом азота, так и с атомом углерода.

Подобный механизм, включающий также поляризацию C≡N-группы на гидратированном активном центре [16] катализатора, предложен нами ранее для реакции гидратации изоникотинонитрила на анионите АВ-17-8 в ОН-форме [17, 18].

Проведенные исследования показывают, что в присутствии аминов активные центры катионита КУ-2-8 в Н-форме превращаются в аммониевые соли с высокой поляризующей способностью, и катионит в этом случае может служить катализатором реакций нитрилов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zundel G., Metzgen H.* // Z. Phys. Chem. 1968. B. 58. S. 225.
2. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом ИК-спектроскопии. М.: Мир, 1972. 350 с.
3. *Манк В.В., Гребенюк В.Д., Куриленко О.Д.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 5. С. 1115.
4. *Манк В.В., Лебовка Н.И.* Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев.: Наук. думка, 1988.
5. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
6. *Джумакаев К.Х., Май И.И., Бекова Н.С. и др.* М., 1989. 28 с. – Деп. в ВИНИТИ 25.11.89. № 7517 - В89.
7. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 453 - 457.
8. *Бекова Н.С.* Гидролитический алкоголиз нитрилов на ионитах: Дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1991. 154 с.
9. *Денисов Г.С.* Спектроскопия взаимодействующих молекул. Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. С. 170 - 191.
10. *Blaszkowska Z., Grochowscka H.* // Przem. Chem. 1967. V. 46. P. 655.
11. *Ross W.G.* // J. Biochem. Pharmakol. 1967. V. 16. P. 675.
12. *Чекмарева И.Б., Янина М.М., Жданович Е.С. и др.* // Ионный обмен и иониты / Под ред. В.Г. Самсонова, Н.И. Никитина. Л.: Наука, 1970. С. 322.
13. *Джумакаев К.Х., Май И.И., Джумадуллаева С.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2811.
14. *Май И.И., Джумакаев К.Х., Бекова Н.С., Койкаранова М.С.* // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2249.
15. *Зильберман Е.Н.* Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972. 447 с.
16. *Май И.И., Абуляисова Л.К., Джумакаев К.Х.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1413.
17. *Джумакаев К.Х., Май И.И., Джумадуллаева С.А., Аяпбергенов К.А.* М., 1988. 12 с. – Деп. в ВИНИТИ 23.05.88. № 4134 - В88.
18. *Джумакаев К.Х., Джумадуллаева С.А., Май И.И. и др.* // Докл. АН РК. 1991. Т. 317. № 6. С. 1405.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.25:541.572.52

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОН–ХЛОРОФОРМ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. Е. Ю. Куликова, А. Н. Петров, А. В. Сидорычева, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 25.06.92 г.

На основании изучения системы метилэтилкетон–хлороформ установлено наличие равновесий 1 : 1 и 2 : 1. Получены количественные характеристики процессов комплексообразования.

Метод ЯМР – один из наиболее часто употребляемых для изучения молекулярной ассоциации в растворах неэлектролитов. Высокая чувствительность ЯМР позволяет регистрировать слабые межмолекулярные взаимодействия [1]. Особенности определения параметров ассоциации описаны в работе [2]. Константы ассоциации находятся путем обработки на ЭВМ концентрационных зависимостей химических сдвигов $\delta^A(x)$. Известно, что молекулы $CHCl_3$ обладают способностью к образованию комплексов на основе Н-связи между собой и с молекулами других растворителей и вместе с тем имеют достаточно простое строение.

Цель настоящей работы – определение наиболее вероятной структуры комплексов метилэтилкетон–хлороформ и расчет термодинамических параметров ассоциации.

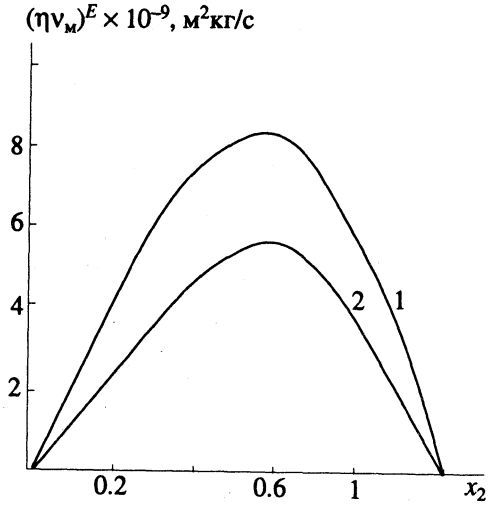


Рис. 1. *Зависимости избыточной молярной вязкости $(\eta v_м)^E$ от состава раствора при 283 (1) и 298 K (2).*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Специфика работы с неводными растворителями требует тщательной их очистки от примесей. Наличие примесей в образце может существенно исказить результаты спектральных измерений, особенно при малых концентрациях одного из компонентов. Очистку проводили по стандартной методике, описанной в [3]. Растворы готовили весовым способом без контакта с атмосферой. Содержание воды в образцах контролировали методом газожидкостной хроматографии. Спектры ЯМР ^{1}H смесей метилэтилкетон–хлороформ получали на спектрометре РЯ-2309 с рабочей частотой 90 МГц. Детали эксперимента описаны в работах [2, 4, 5].

Измерение вязкости проводили на вискозиметрической установке, описанной в работе [6]. Основой установки служит вискозиметр типа Уббелоде с висячим уровнем и фотоэлектронной схемой регистрации времени истечения жидкости. Конструкция установки обеспечивает изоляцию исследуемого раствора от атмосферы при загрузке вискозиметра раствором. Погрешность измерения кинематической вязкости не превышала 0.005% [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический сдвиг ^{1}H для чистого хлороформа незначительно зависит от температуры, что свидетельствует о малой степени ассоциации в чистом хлороформе за счет образования водородных связей. (В дальнейшем мы будем пренебрегать самоассоциацией хлороформа.) В табл. 1 приведены рассчитанные константы (K_{ij}) образования комплексов равновесий 1 : 1 и 2 : 1, энтальпии и энтропии образования комплексов хлороформа с метилэтилкетоном. Погрешность в определении констант равновесия оценивалась в 10% для равновесия 1 : 1 и 15% для равновесия 2 : 1, энтальпий образования – 10%.

Таблица 1. Константы ассоциации K_{ij} (в шкале молярностей) при различных температурах, энтальпии и энтропии образования комплексов в системе метилэтилкетон–хлороформ

K_{ij}	258 K	278 K	298 K	318 K	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, э. е.
K_{11}	0.261	0.193	0.140	0.108	10.1	50.1
K_{21}	0.021	0.129	0.086	0.061	14.0	86.0

Анализ полученных значений констант ассоциации приводит к выводу, что в изученной системе присутствуют довольно значительные межмолекулярные взаимодействия. Численное значение констант ассоциации сопоставимо с полученными для систем с водородными связями [4, 5].

Из сравнения приведенных результатов с данными для системы ацетон–хлороформ, хорошо изученнсй как физико-химическими, так и спектроскопическими методами [5] следует, что для обеих систем характерны равновесия 1 : 1 и 2 : 1. Вместе с тем для системы метилэтилкетон–хлороформ в литературе практически отсутствуют данные по физико-химическим свойствам. Нами были проведены измерения вязкости этой системы. Полученная зависимость приведена на рис. 1. Представленная диаграмма состав – свойство свидетельствует в пользу рассмотрения двух равновесий 1 : 1 и 2 : 1.

Результаты измерений химических сдвигов ЯМР, а также математическое моделирование процессов ассоциации (см. табл. 1) в системе метилэтилкетон–хлороформ показали, что данная система полностью описывается ассоциативными равновесиями с образованием комплексов состава 1 : 1 и 2 : 1:

$$X + M \rightleftharpoons XM,$$
$$2X + M \rightleftharpoons X_2M.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1968. Т. 1. С. 630.

2. *Никифоров М.Ю.* Ассоциативные равновесия и физико-химические свойства бинарных неэлектролитных растворов: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1988. С. 168.

3. *Гордон А.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.

4. *Крестов Ал.Г., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 358.

5. *Альпер Г.А., Никифоров М.Ю., Петров А.Н., Крестов Г.А.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 4. С. 837.

6. *Петров А.Н., Альпер Г.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1991. Т. 61. № 2. С. 397.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.595. 6+536.48

НЕРАВНОВЕСНЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ ОПЕРАТОР Д. Н. ЗУБАРЕВА ДЛЯ МЕЖФАЗОВОЙ ОБЛАСТИ РАЗДЕЛА: НЕКОТОРЫЕ УТОЧНЕНИЯ

© 1993 г. Э. В. Вейцман

Поступила в редакцию 27.07.92 г.

Проанализировано и уточнено выражение для обобщенной силы массопереноса в межфазовой области раздела (МОР). На основе указанного анализа проведено уточнение в выражении неравновесного статистического оператора Д.Н. Зубарева для МОР.

Выражение для обобщенной силы X_α^{i+1} массопереноса в межфазовой области раздела (МОР) согласно [1] имеет следующий вид для изотермического случая:

$$X_\alpha^{i+1} = \frac{1}{T}[F_{i\alpha} - (\nabla\mu_i)_T], \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, $F_{i\alpha}$ – (квази)внешняя сила, действующая в МОР на вещество сорта "i" (i = 1, 2, 3, ...), μ_i – химический потенциал вещества сорта "i".

Сила $F_{i\alpha}$ может складываться из чисто внешних сил, действующих в МОР на вещество сорта "i" (гравитационные, центробежные и т.д., но не электромагнитные), и квазивнешней, обусловленной резкой неоднородностью вещества в изучаемой области

$$F_{i\alpha} = -(\nabla\varphi_i)_T, \quad (2)$$

φ_i – суммарный потенциал (квази)внешних сил, действующих в МОР на вещество сорта "i" (Дж/кг).

В свою очередь, в работе [2] показано, что в выражении типа (1) при отсутствии внешнего поля сил вместо величины μ_i следует использовать $\mu_{\text{П},i}$, т.е. часть величины μ_i, остающейся после вычета из μ_i величины

$$\mu_{\text{I},i} \sim (\partial U_\text{I}/\partial\rho_i)_{S,V,\rho_j}, \; i \neq j,$$

U_I – часть внутренней энергии, обусловленная исключительно межчастичными взаимодействиями, $\rho_{i(j)}$ – плотность вещества сорта "i" ("j"), S – энтропия, V – объем. Тогда

$$F_{i\alpha} = -(\nabla\Psi_i)_T = -(\nabla\mu_{\text{I},i})_T, \quad (3)$$

т.е. массоперенос в МОР в отсутствие внешних силовых полей осуществляется, во-первых, за счет макросил, возникающих благодаря резкой неоднородности вещества в изучаемой области, во-вторых, за счет соударений микрочастиц между собою (диффузия).

Вообще-то выражение (1) будет справедливым и вне МОР, т.е. для обычной диффузии, но в этом случае неоднородность вещества в системе на много порядков ниже, чем в МОР и $|F_{i\alpha}| \ll |(\nabla\mu_{\text{I},i})_T| \approx \approx |(\nabla\mu_i)_T|$.

Теперь мы можем внести уточнения и в выражение для неравновесного статистического оператора $\hat{\rho}$ Д.Н. Зубарева для МОР; с учетом вышеизложенного имеем (без внешнего поля сил, только при наличии квазивнешнего):

$$\hat{\rho} = Q^{-1}\exp\left\{-\sum_m\int_V F_m(\mathbf{x}, t)\,P_m(\mathbf{x}) \times \right.$$
$$\times \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t_1}\left(j_m(\mathbf{x}, t_1)\,\nabla F(\mathbf{x}, t+t_1) + \right.$$
$$\left.\left. + P_m(\mathbf{x}, t_1)\frac{\partial F_m(\mathbf{x}, t+t_1)}{\partial t}\right) dt_1\right] d\mathbf{x}\Bigg\}, \quad (4)$$

подробная расшифровка величин, входящих в (4), дается в [1], здесь же мы расшифруем только величины, имеющие непосредственное отношение к массопереносу, т.е. для $m = i + 1 = 2, 3, \ldots, l$:

$$F_{i+1}(\mathbf{x}, t) = -\beta(\mathbf{x}, t)\,[\varphi_i(\mathbf{x}) + \mu_{\text{П},i}(\mathbf{x}, t) - $$
$$- \frac{\tilde{m}_i}{2}v^2(\mathbf{x}, t)\,], \quad (5)$$

$$\beta(\mathbf{x}, t) \equiv 1/T(\mathbf{x}, t), \quad \varphi_i(\mathbf{x}) = \Psi_i(\mathbf{x}) = \mu_{\text{I},i}(\mathbf{x}),$$

$\tilde{m}_i$ – масса квазитона (модельной частицы) сорта "i", v – массовая скорость.

При наличии поля внешних сил имеем:

$$\varphi_i(\mathbf{x}) = \Psi_i(\mathbf{x}) + \mu_{\text{II},i}(\mathbf{x}, t) + \tilde{\varphi}(\mathbf{x}) = \tilde{\kappa}_i(\mathbf{x}, t), \quad (6)$$

где $\tilde{\varphi}_i(\mathbf{x})$ – потенциал внешнего поля сил;

$$\beta(\mathbf{x}, t)\tilde{\kappa}_i(\mathbf{x}, t) \equiv \kappa_i(\mathbf{x}, t). \quad (7)$$

Тут следует отметить, что если величины μ_i и $\mu_{\text{II},i}$ являются функциями времени t, то и величина $\mu_{\text{I},i}$ должна зависеть от времени. В этом случае, однако, должна нарушаться линейность между обобщенными потоками и обобщенными силами. Здесь мы рассматриваем случай, когда зависимость $\mu_{\text{I},i}$ от t слаба, и ею можно пренебречь.

В выражении для обобщенных потоков j_m, расшифровка которых дается в [1], фигурируют величины κ_i, определяемые по (6) и (7).

Стало быть, нет необходимости выделять из величины $P_0(\mathbf{x}) = H(\mathbf{x})$ (плотность энергии) при получении (5) плотность энергии межчастичных взаимодействий с последующим объединением ее с химическим потенциалом μ_i. Достаточно последний разбить на две части: $\mu_{\text{I},i}$ и $\mu_{\text{II},i}$, и, в случае существования внешних силовых полей оговоренных выше типов, объединить с величиной $\mu_{\text{I},i} = \Psi_i$ потенциал $\tilde{\varphi}_i(\mathbf{x})$ этих полей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вейцман Э.В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2332.
2. *Вейцман Э.В.* // Докл. РАН. 1992. Т. 326. № 3. С. 470.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.89-145:541.11:543.227

СОЛЬВАТАЦИЯ ЭФИРА 18-КРАУН-6 В АЦЕТОНИТРИЛЕ, МЕТАНОЛЕ И ВОДЕ

© 1993 г. А. В. Зубынин, В. П. Баранников, А. И. Вьюгин, Г. А. Крестов

Российская академия наук,

Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 13.01.92 г.

Калориметрическим методом получены величины энтальпий сольватации эфира 18-краун-6 в ацетонитриле, метаноле и воде. Проведено сопоставление суммарных тепловых эффектов сольватации с энтальпиями взаимодействия в сольватах. Предложено уравнение для оценки энтальпий сольватации по энтальпиям взаимодействия для макроциклов в протонодонорных средах. Сопоставлением экспериментальных данных с результатами теоретического расчета для различных конформеров эфира 18-краун-6 показано, что в водном растворе доминирует конформер с симметрией D_{3d}.

Макроциклы типа 18-краун-6 известны как эффективные рецепторы ионов и полярных молекул. Сольватное окружение таких лигандов существенно влияет на их конформацию. Конформационное состояние лиганда в растворителях разной природы должно проявляться в термодинамических характеристиках сольватации и оказывать заметное влияние на его реакционную способность в процессах комплексообразования в растворе. В данной работе калориметрическим методом получены и проанализированы энтальпии сольватации эфира 18-краун-6 в ацетонитриле, метаноле и воде. Информативным оказалось их сопоставление с величинами энтальпий взаимодействия в сольватах краун-эфира, полученными термогравиметрическим методом.

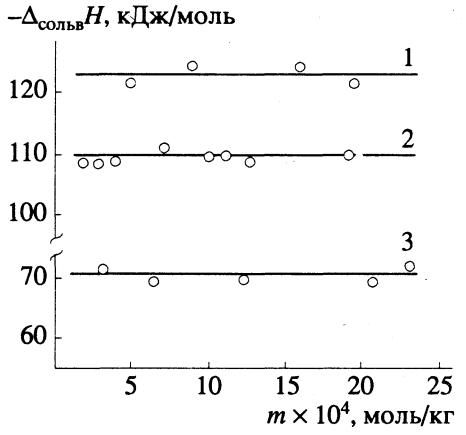


Рис. 1. *Концентрационные зависимости энтальпий сольватации 18-краун-6 в воде (1), ацетонитриле (2) и метаноле (3).*

Исследования выполняли на калориметре растворения с изотермической оболочкой при 298.15 K. Эфир 18-краун-6 с содержанием основного вещества 99% и температурой плавления 36.5°C подвергали тщательной осушке в вакууме. Ацетонитрил и метанол квалификации "ч" подвергали очистке и обезвоживанию по известным методикам [1], содержание воды не превышало 0.05%. Исследования сольватов выполняли на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия), темп нагрева образцов составлял 1.25 K/мин. Сольваты 18-краун-6 готовили упариванием его раствора в соответствующем растворителе. Порядок определения энтальпий взаимодействия в сольватах макроциклов описан в [2].

На основании данных по тепловым эффектам растворения и величине энергии кристаллической решетки, определенной ранее [3], вычислены изменения энтальпии при сольватации 18-краун-6 ($\Delta_{сольв}H$), представленные на рис. 1. Отсутствие концентрационной зависимости $\Delta_{сольв}H$ для всех изученных растворителей свидетельствует о незначительности вклада дальней сольватации и взаимодействий макроцикл–макроцикл в общую энергетику процесса сольватации. Характерно, что отмеченная закономерность наблюдается как для протонодонорных метанола и воды, так и для апротонного ацетонитрила, несмотря на различный механизм сольватации краун-эфира в этих средах.

Для растворов 18-краун-6 в ацетонитриле установлено наличие специфического взаимодействия с двумя молекулами CH_3CN [4, 5]. Образованию сольватокомплекса $L \cdot 2CH_3CN$ способствует линейная конфигурация сильно полярных молекул ацетонитрила и оптимальные расстояния между донорными атомами 18-член-

ного цикла в конформации D_{3d}. По термогравиметрическим данным сольват 18-краун-6 включает 2 специфически связанных молекулы с энтальпией взаимодействия −50 кДж/моль и 12 молекул CH_3CN с энтальпией взаимодействия −41.2 кДж/моль (табл. 1).

Ранее [2] было предложено уравнение для расчета энтальпий сольватации макроциклов в апротонных растворителях по энтальпиям взаимодействия в сольватах. Уравнение учитывает два основных энергетических вклада: взаимодействие макроцикл–растворитель, характеризуемое энтальпией испарения из сольвата, и разрыв самоассоциатов растворителя в области ближнего сольватного окружения, характеризуемое энтальпией испарения из чистого растворителя:

$$\Delta_{\text{сольв}}H = \sum_i [n_i(\Delta_{\text{исп}}H^{\text{p}} - \Delta_{\text{исп}}H^{\text{c}})], \qquad (1)$$

где n_i – число молекул растворителя в сольвате с одинаковыми энергетическими характеристиками: $\Delta_{\text{исп}}H^{\text{p}}$, $\Delta_{\text{исп}}H^{\text{c}}$ – теплоты испарения молекул растворителя из чистого растворителя и из сольвата. Для сольвата 18-краун-6 с ацетонитрилом уравнение (1) также дает удовлетворительный результат, согласующийся с экспериментальной величиной (табл. 1). В соответствии с уравнением (1), вклад специфической сольватации составляет −30.6 кДж/моль и вклад универсальной сольватации −78 кДж/моль.

Основной вклад в сольватацию 18-краун-6 в протонодонорных средах вносят Н-связи растворителя с шестью донорными центрами цикла. Поэтому вода как более сильный акцептор (AN равно 54.8) значительно эффективнее сольватирует краун-эфир по сравнению с метанолом (AN равно 41.3). Энтальпии взаимодействия в сольватах с водой на 2 кДж/моль выше, а с метанолом на 7 кДж/моль ниже энтальпий взаимодействия растворитель–растворитель. Энергетический выигрыш при сольватации в этих системах можно объяснить кооперативностью взаимодействий молекул растворителя в ближней сольватной области и их связанностью с молекулами дальнего окружения, чему способствует наличие сети Н-связей в метаноле и воде. В связи с этим уравнение (1) не выполняется в средах, ассоциированных Н-связями. Здесь для корректного учета энергетического вклада от разрыва связей растворитель–растворитель при образовании ближней сольватной области нужна модель самоассоциации растворителя и его взаимодействия с растворенным веществом. Так, для образования Н-связей метанол–макроцикл в ближнем сольватном окружении потребуется разорвать только половину связей метанол–метанол.

Молекулы воды в ближнем сольватном окружении теряют четверть связей вода–вода при линейном одноцентровом взаимодействии с макроциклом или половину связей при мостиковом двухцентровом взаимодействии с циклом. Последний способ взаимодействия 18-краун-6 с водой по данным квантово-химических расчетов наиболее вероятен [6]. Поэтому для сольватов краун-эфира с метанолом и водой уравнение (1) нужно модифицировать следующим образом:

$$\Delta_{\text{сольв}}H = \sum_i \left[n_i \left(\frac{1}{2}\Delta_{\text{исп}}H^{\text{p}} - \Delta_{\text{исп}}H^{\text{c}} \right) \right]. \qquad (2)$$

Как следует из табл. 1, оценки величин $\Delta_{\text{сольв}}H$ по уравнению (2) согласуются с термохимическими данными.

Таблица 1. Энтальпии взаимодействий в сольватах 18-краун-6 с CH_3CN, H_2O, CH_3OH (ΔH, кДж/моль растворителя) и их вклад в энтальпию сольватации ($\Delta_{\text{сольв}}H$, кДж/моль краун-эфира)

Состав	$-\Delta H$	$-\Delta_{\text{сольв}}H$		
		(1)	(2)	КМ
		CH_3CN		
1 : 2 - 1 : 0	50 ± 2	108.6 ± 4.4	–	110.3 ± 0.3
1 : 12 - 1 : 2	41.2 ± 1.2			
		H_2O		
1 : 6 - 1 : 0	41.3 ± 1.5	–	126.0 ± 3.6	123.2 ± 0.2
		CH_3OH		
1 : 6 - 1 : 0	31.0 ± 1.0	–	70.7 ± 1.7	70.3 ± 0.3

Примечание. Указаны составы сольватов; КМ – калориметрический метод.

Интересно сопоставить величины энтальпии сольватации 18-краун-6 в воде, полученные экспериментально, с результатами теоретического расчета методом Монте-Карло. В [6] для различных конформеров 18-краун-6 с симметрией C_i, D_{3d} и C_1 получены энергии взаимодействия вода–макроцикл, равные −126.4; −225.3; −233.5 кДж/моль, некорректно трактуемые авторами [7] как энергии сольватации. Если учесть, по аналогии с уравнением (2), энергетические затраты в процессе сольватации на разрыв связей вода–вода в ближней сольватной области с линейной ориентацией 6 молекул H_2O для симметрии C_i (рвется четверть связей), мостиковой ориентацией 2 молекул H_2O и линейной ориентацией 4 молекул H_2O для симметрии D_{3d}, мостиковой связью 3 молекул H_2O для симметрии C_1 конформера (рвется половина связей), то получаются соответственно следующие энергии сольватации: −65.7; −144.1; −172.6 кДж/моль. Энтальпии сольватации 18-краун-6 , полученные нами экспериментально калориметрическим методом (−123.2 кДж/моль), наилучшим образом согласуются с расчетами для конформера D_{3d}, что

свидетельствует о его доминировании в водном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. и др.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
2. *Баранников В.П., Актина Е.В., Вьюгин А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 700.
3. *Зубынин А.В., Баранников В.П., Вьюгин А.И. и др.* Теплоты сублимации, плавления и испарения легкоплавкого 18-краун-6. Институт химии неводных растворов АН СССР. Иваново, 1991. – Деп. в ВИНИТИ 16.10.91, № 3982 - В91.
4. *Garrell R.L., Smyth J.C., Fronczek F.R. et al.* // J. Inclusion Phenomena. 1988. V. 6. P. 73.
5. *Grotenhius P.D.J., Kollman P.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. N. 24. P. 4046.
6. *Ranghino G., Romano S., Lehn J.M. et al.* // Ibid. 1985. V. 107. P. 7873.
7. *Цивадзе О.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991. 397 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРОГРАНАТА ДИСПРОЗИЯ

© 1993 г. Т. Б. Мирианашвили, В. С. Варазашвили, К. М. Гавричев, М. С. Царахов, Д. Ш. Цагарейшвили

Академия наук Грузии, Институт неорганической химии и электрохимии, Тбилиси

Поступила в редакцию 06.08.92 г.

На низкотемпературном вакуумном адиабатическом калориметре с точностью ±0.2% измерена теплоемкость феррограната диспрозия $Dy_3Fe_5O_{12}$ в области 20 - 300 K. С привлечением литературных данных по теплоемкости при $T < T_{20}$ рассчитаны термодинамические функции: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, которые представлены в виде таблиц. Определены стандартные значения этих функций, равные: $C^\circ_{p298.15}$ = 442.7 Дж/(моль K), S_T = 476.2 Дж/(моль K), $H_T - H_0$ = 74669 Дж/моль, $(G_T - G_0)/T$ = −225.8 Дж/(моль K).

Ряд изоморфных ферритов со структурой граната с общей формулой $R_3Fe_5O_{12}$, где R – редкоземельный элемент от Sm до Lu, обладают своеобразными магнитными свойствами, описывающимися в рамках трехподрешеточной модели Нееля [1]. Термодинамические свойства этих соединений мало изучены.

В настоящей работе исследована теплоемкость феррограната диспрозия $Dy_3Fe_5O_{12}$ в области 20 - 300 K; на основе полученных значений определены основные термодинамические функции – энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и их значения при стандартной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец феррограната диспрозия синтезировали методом твердофазного спекания окислов Dy_2O_3 и Fe_2O_3 (марки "ос. ч."). Тщательно гомогенизированную и брикетированную под давлением 3 т/см^3 смесь после предварительного отжига и промежуточного помола подвергали отжигу при 1650 K в продолжении 40 ч.

По результатам химического, рентгеноструктурного и магнитного анализов продукта синтеза установлено: содержание железа – 29.1% (теор. 29.13%), отсутствие линий исходных оксидов или промежуточных фаз, подтверждена однофазность структуры граната, определен пара-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости $Dy_3Fe_5O_{12}$, Дж/(моль K)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
20.85	19.57	54.55	91.25	92.75	168.75	137.86	254.80	194.63	343.44	250.95	405.60
22.60	22.93	57.58	97.62	96.42	175.24	142.66	263.01	199.16	348.82	255.46	410.13
24.34	26.43	60.49	103.40	100.15	183.10	147.53	271.85	203.34	353.70	260.32	413.22
26.23	29.90	63.34	109.12	103.30	189.05	149.77	275.14	207.86	358.64	264.86	418.20
28.05	34.29	66.24	115.00	106.40	195.12	154.23	282.68	212.34	364.68	269.40	421.90
30.35	38.88	69.17	120.94	109.62	200.95	158.71	290.01	216.82	369.74	273.94	425.89
33.08	45.16	72.02	126.66	112.90	207.40	163.20	297.27	221.31	374.956	279.87	428.58
36.12	51.89	74.70	132.20	115.82	212.85	167.61	304.22	225.81	380.17	284.70	432.98
39.44	58.76	76.93	136.60	119.05	219.34	172.14	310.77	230.05	384.69	289.55	436.83
42.51	65.81	77.61	137.80	122.35	225.40	176.62	317.62	234.55	389.51	294.57	440.19
45.51	72.43	79.25	141.69	125.70	231.71	181.11	327.99	237.47	390.99	299.51	443.48
48.21	78.05	82.80	148.85	128.40	236.45	185.62	330.18	241.95	395.74	303.30	446.45
51.52	85.00	87.22	157.20	133.37	246.66	190.12	336.84	246.45	401.14		

Таблица 2. Термодинамические функции феррограната диспрозия $Dy_3Fe_5O_{12}$

T, K	C_p	S_T	$-(G_T - G_0)/T$	$H_T - H_0$, Дж/моль
	Дж/(моль K)			
20	17.68	6.45	96.75	1.6125
30	38.27	17.45	374.91	4.9533
40	60.15	31.44	866.51	9.7725
50	81.94	47.22	1577.60	13.658
60	102.32	63.99	2500.70	22.312
80	142.86	99.01	4959.95	37.01
100	182.59	135.18	8211.1	53.07
120	221.23	171.76	12237.9	69.78
140	258.30	208.70	17038.6	87.06
160	292.11	245.43	22548	104.50
180	322.49	281.63	28701	122.18
200	349.65	317.04	35427	139.91
220	373.56	351.51	42665	157.58
240	394.69	384.93	50350	175.14
260	413.46	417.28	58436	192.54
280	429.83	448.54	66872	209.71
298.15	442.72	476.20	74669	225.76

метр кристаллической решетки a = 1.238 нм (1.239 [2]). Температура Кюри, установленная по температурной зависимости теплоемкости, измеренной на дифференциально-сканирующем калориметре ДСК-111, равна 551 K.

Измерения теплоемкости феррограната диспрозия проведены в вакуумном адиабатическом микрокалориметре с периодическим вводом энергии в интервале 20 - 310 K с точностью ±0.1 - 0.2% [3, 4]. Масса образца 8.5639 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены экспериментальные значения теплоемкости феррограната диспрозия, которые отнесены к формульной единице $Dy_3Fe_5O_{12}$ с молекулярной массой 958.75. Опытные данные сглажены методом наименьших квадратов по уравнениям кубической параболы, подобранных для пяти взаимоперекрывающихся температурных участков (I – 20 - 70 K, II – 60 - 120 K, III – 100 - 180 K, IV – 160 - 230 K, V – 200 - 300 K), количество и пределы которых подбирались при соблюдении условия, когда расхождения в значениях сглаженных величин C_p на общих участках соседних интервалов не превышали средней погрешности измерений (~0.1%).

В области 20 - 300 K у феррограната диспрозия не наблюдается фазового превращения с резкими аномалиями теплоемкости. Согласно работам [2, 5], аномалии C_p не имеют места также ниже 20 K, что дает возможность определить значения термодинамических функций при 20 K экстраполяцией по закону Дебая $C_p = aT^3$. Получены следующие значения: $H_{20} - H_0 = 96.75$ Дж/моль, $S_{20} = 6.45$ Дж/(моль K), $G_{20} - H_0 = -32.25$ Дж/моль. С учетом этих данных были рассчитаны термодинамические функции феррограната диспрозия во всем температурном интервале и определены их значения при стандартной температуре (табл. 2); оценена общая погрешность этих функций: $C_{p,\,298.15} \pm 0.5$ Дж/(моль K) (0.1%), $S_{298.15} \pm 1.0$ Дж/(моль K) (0.2%), $(H_{298.15} - H_0) \pm 50$ Дж/моль (0.1%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крупичка С.* Физика ферритов. М.: Мир, 1976. Т. 1. С. 220 - 260.
2. *Henderson A., Oor D., Mayer H., Remeika J.* // Phys. Rev. 1969. V. 185. N. 3. P. 1218.
3. *Ландия Н.А., Чачанидзе Г.Д., Варазашвили В.С. и др.* // IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике (Расширенные тез.). 1982. С. 294.
4. *Горбунов В.Е., Гуревич В.М., Гавричев К.С.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 235.
5. *Harris A.B., Mayer D.H.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. N. 1. P. 101.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.1.073.3;539.12.04

ИНИЦИИРОВАННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ПЕРЕГРЕТЫХ БЕНЗОЛЕ И РАСТВОРЕ БЕНЗОЛ–ПАРАТЕРФЕНИЛ В ПОЛЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 1993 г. Н. Н. Данилов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 06.08.92 г.

Изучено влияние на радиационную чувствительность перегретого бензола небольшой добавки (0.16 мол. %) сцинтиллятора паратерфенила. Выявлено, что присутствие терфенила заметно уменьшает частоту инициированного зародышеобразования в бензоле. Отмеченный эффект объяснен с точки зрения влияния люминесценции на процесс зародышеобразования паровой фазы в метастабильной жидкости.

Ионизирующее излучение ускоряет процесс образования паровой фазы в перегретой жидкости. Инициирующий эффект радиации связывают с возникновением в метастабильной фазе по следу первичной частицы локальных горячих областей – тепловых "пичков", играющих роль центров парообразования [1, 2]. Трансформация в тепло энергии ионизирующего излучения происходит в результате торможения δ-электронов с энергией порядка нескольких сот электронвольт [1]. Переход энергии δ-электронов в тепловые "пички" осуществляется за счет упругих и неупругих столкновений, рекомбинации ионов, возбуждения молекул. Энергия электронного возбуждения превращается в безызлучательном процессе в колебательную энергию молекул и в дальнейшем рассеивается в виде тепла.

В ряде случаев энергия возбуждения может быть выведена из области инициирования в результате высвечивания фотона люминесценции или передачи энергии соседним молекулам, в том числе и примесным, которые, в свою очередь, в зависимости от свойств вещества могут либо рассеять или вновь передать полученную энергию, либо излучить ее в виде кванта света [3]. Последние эффекты могут проявляться в изменении радиационной чувствительности перегретых жидкостей с сцинтилляционными свойствами.

Влияние на радиационную чувствительность люминесцентных свойств перегретой жидкости было обнаружено в [4] при анализе работы пузырьковой камеры, заполненной жидким сцинтиллятором – ксеноном и раствором ксенон–этилен (~1%), и авторами [5, 6] при изучении инициированного вскипания бензольных растворов с циклогексаном, ацетоном и этанолом. Наблюдающееся в этих опытах повышение чувствительности растворов к излучению объяснялось уменьшением сцинтилляционной эффективности основного вещества (ксенона, бензола) в растворе вследствие тушения его флуоресценции растворенной добавкой.

В данной работе была изучена радиационная чувствительность перегретой жидкости в присутствии малых количеств флуорента. Исследования проводили с бензолом и разбавленным раствором бензол–паратерфенил (с мольной долей последнего $x = 0.16\%$), являющимся эффективным сцинтиллятором [3]. Бензол также обладает сцинтилляционными свойствами, но у него эти свойства выражены в меньшей чем у раствора степени [3], и можно ожидать, что добавки паратерфенила к бензолу приведут к повышенной радиационной стойкости перегретого раствора [7].

Устойчивость перегретой жидкости и чувствительность ее к ионизирующему излучению определяли на опыте в чистой пузырьковой камере с рабочим объемом $V = 1.5 \times 10^{-3}$ м^3 посредством измерения среднего времени ожидания вскипания $\bar{\tau} = 1/J$ (J – частота зародышеобразования) [8]. В качестве исходных компонентов использовали бензол "криоскопический" и паратерфенил "сцинтилляционный". Опыты проводили при атмосферном давлении в условиях естественного радиационного фона и в поле источников γ-излучения ^{137}Cs и ^{60}Co. Мощности дозы от этих источников в области рабочего объема пузырьковой камеры составляли соответственно 2, 5 и 31 мкР/с. Для уменьшения дисперсии средние времена $\bar{\tau}$ проводили по 30 - 150 опытов при каждом значении температуры.

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости среднего времени ожидания вскипания $\bar{\tau}$ для перегретого бензола

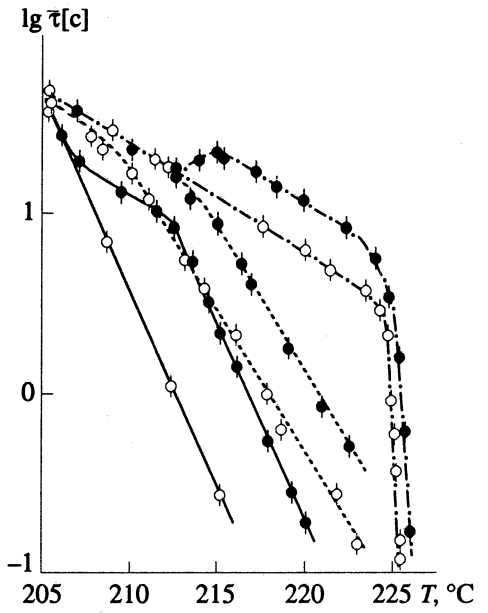


Рис. 1. *Температурные зависимости среднего времени ожидания вскипания $\bar{\tau}$ перегретых бензола и раствора бензол–паратерфенил.*

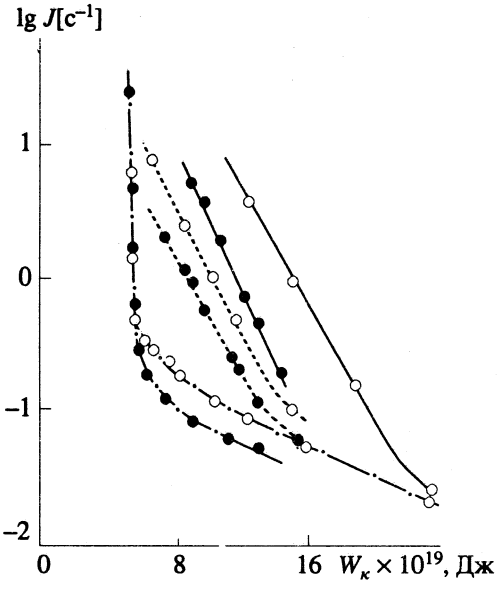


Рис. 2. *Зависимости частоты зародышеобразования $J = 1/\bar{\tau}$ от работы образования критического пузырька $W_к$ для перегретых бензола и раствора бензол–паратерфенил.*

(светлые точки) и раствора бензол–паратерфенил (темные точки) в естественных условиях (штрихпунктирные линии) и в поле источников γ-излучения ^{137}Cs (штриховые линии) и ^{60}Co (сплошные линии). Области радиационной чувствительности бензола и раствора соответствуют большим перегревам и примыкают к их границам спонтанного вскипания, для которых характерен резкий спад величины $\bar{\tau}$ с ростом температуры (крутые участки на рис. 1). Отмечается небольшой сдвиг (~0.4°) этой границы при добавлении к бензолу высококипящего паратерфенила ($T_{пл}$ = 213°C). Положение и температурный ход границы спонтанного вскипания бензола и его растворов с терфенилом согласуются с расчетом по теории гомогенного зародышеобразования [7]. Характер температурной зависимости $\bar{\tau}(T)$ в естественных условиях резко изменяется при $\bar{\tau} > 2$ с в результате инициирующего действия радиационного фона (~5×10^{-3} мкР/с) [7, 8].

Вблизи границы спонтанного вскипания при температуре $T \gtrsim 213$°C наблюдается систематическое превышение среднего времени ожидания вскипания $\bar{\tau}_р$ раствора бензол–паратерфенил над $\bar{\tau}_б$ чистого бензола (рис. 1). Это происходит как в естественных условиях, так и в поле источников γ-излучения. Отмеченный эффект возрастает с увеличением интенсивности ионизирующего излучения. Так, при температуре 216°C средние времена ожидания вскипания раствора при облучении источником ^{137}Cs в 2.5 раза больше величины $\bar{\tau}$ бензола, а в поле источника ^{60}Co эти времена отличаются примерно на порядок. Обращает на себя внимание увеличение значения производной $\beta = d\lg \bar{\tau}/dT$ для бензола и раствора с ростом интенсивности излучения.

Уменьшение радиационной чувствительности бензола в присутствии терфенила нельзя объяснить только сдвигом границы спонтанного вскипания раствора за счет увеличения при заданной температуре работы образования критического зародыша пара $W_к = \frac{4}{3}\pi r_к^2 \sigma$ ($r_к$ – радиус критического пузырька, σ – поверхностное натяжение) на величину $\Delta W_к$ = 0.016 аДж [7]. В энергетических координатах работы образования критического пузырька границы спонтанного вскипания перегретых бензола и раствора бензол–паратерфенил совпадают и соответствуют значениям $W_к < 0.56$ аДж (рис. 2). При энергиях зародышей $W_к > 0.56$ аДж вскипание носит инициирующий характер.

Наблюдаемый на опыте при растворении в бензоле флуорента сдвиг эффективной частоты зародышеобразования $J = 1/\bar{\tau}$ в поле источников ионизирующего излучения в область более низких значений величины $W_к$ может быть объяснен уменьшением избыточной энергии тепловых "пичков" на величину $\Delta W_к \simeq 0.2$ - 0.4 аДж (рис. 2) вследствие высвечивания паратерфенилом света люминесценции. Последнее значение $\Delta W_к$ близко к величине энергии фотона флуоресценции $E_\gamma \simeq 0.48$ аДж,

характерной для процесса люминесценции в органических сцинтилляторах [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александров Ю.А., Воронов Г.С., Горбунов В.М. и др.* Пузырьковые камеры. М.: Госатомиздат, 1963. 340 с.
2. *Данилов Н.Н., Синицын Е.Н., Скрипов В.П.* // Теплофизика и термодинамика. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1971. С. 11 - 22.
3. *Вяземский В.О., Ломонов И.И., Писаревский А.Н. и др.* Сцинтилляционный метод в радиометрии. М.: Госатомиздат, 1961. 430 с.
4. *Brown J.H., Glaser D.A., Perl M.H.* // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 586.
5. *Данилов Н.Н., Синицын Е.Н.* // Теплофизические свойства перегретых жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1978. С. 12 - 15.
6. *Синицын Е.Н., Данилов Н.Н.* // Теплофизика. В. 1. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1971. С. 22 - 26.
7. *Данилов Н.Н., Синицын Е.Н.* // Теплофизические свойства жидкостей и взрывное вскипание. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. С. 44 - 47.
8. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128:542.952:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА И МЕТАНОЛА НА ЦЕОЛИТЕ HZSM-5 МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. И. Ю. Пономаренко*, Е. А. Паукштис**, Л. М. Коваль*

*Томский государственный университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 15.02.92 г.

Изучена адсорбция фенола и метанола на цеолитном катализаторе HZSM-5 методом ИК-спектроскопии. Установлено, что фенол адсорбируется на поверхности Н-формы цеолита в виде прочносвязанного водородного комплекса. При адсорбции метанола на предварительно адсорбированный фенол выявлены поверхностные структуры, которые могут предшествовать образованию анизола.

Цеолиты являются наиболее распространенными каталитическими контактами кислотно-основной природы [1]. В последнее время наметилась тенденция использования их не только в крупно- и среднетоннажных процессах, но и для ускорения многочисленных реакций тонкого органического синтеза. Примером такой реакции может служить парофазное алкилирование фенола метанолом с целью получения анизола, *м*-, *п*-крезолов, ксиленолов. Однако селективное осуществление такого процесса невозможно без знания детального механизма реакции, а следовательно, и строения промежуточных поверхностных комплексов. Одним из общепринятых физико-химических методов, позволяющих установить строение интермедиатов, является ИК-спектроскопия адсорбированных молекул.

Цель данной работы – исследование форм адсорбции фенола и метанола на цеолите со структурой пентасила методом ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образец HZSM-5, имеющий отношение SiO_2/Al_2O_3, равное 25. Спектральные исследования проводили в кювете-реакторе, приспособленном для обработки образца в интервале 173 - 773 K. Цеолит прессовали в таблетки 8 - 10 мг/см^2 без связующего и прокаливали в кювете при 723 K на воздухе в течение 1 ч, а затем 1 ч – в вакууме (10^{-2} Па). Адсорбцию фенола проводили при температурах от 298 до 573 K из газовой фазы. Для этого навеску фенола в запаянной ампуле помещали в кювету-реактор с образцом. После снятия ИК-спектра чистого цеолита ампулу разбивали внутри кюветы, не нарушая вакуума. После адсорбции фенола при соответствующей температуре повторно снимали ИК-спектр образца. Адсорбцию метанола проводили аналогично с тем лишь различием, что необходимое количество метанола вводили шприцем в предварительно вакуумированную кювету.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектры фенола, адсорбированного при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Видно, что адсорбция приводит к исчезновению сильной полосы 3610 см$^{-1}$, которая относится к мостиковым кислотным гидроксильным группам в каналах цеолитов. Вместе с ней исчезают также полосы 3660 - 3670, 3730 и 3740 см$^{-1}$. Это свидетельствует о том, что все гидроксильные группы, как в каналах, так и на поверхности цеолита, селективно взаимодействуют с фенолом. Вместо указанных полос (без учета собственных полос фенола) появляется сложный спектр с максимумами в положениях: 1500, 1730, 2500 и 3000 см$^{-1}$, отвечающий связанным водородной связью с фенолом ОН-группам цеолита. Такая форма и частота линий характерна для комплексов с сильной водородной связью [2]. Кроме того, видна интенсивная полоса 3500 см$^{-1}$, указывающая на то, что в структуре поверхностного комплекса присутствуют не только связи O_s–H$\cdots O_{Ph}$, но и O_{Ph}–H$\cdots O_{Ph}$, т.е. при комнатной температуре фенол, вероятно, способен адсорбироваться на поверхности цеолита в виде димеров.

Аналогичные ИК-спектры были зарегистрированы и для образца, на котором адсорбировали фенол при 373 K. Здесь не происходит сколько-нибудь значительного изменения в спектре. Адсорбция фенола, по-прежнему, осложняется образованием димеров. Адсорбция фенола при 573 K, как и в предыдущих случаях, приводит к появлению в спектрах полос с максимумами 1500 и 1610 см$^{-1}$, которые отвечают колебаниям С–С ароматического кольца. Однако спектры, обу-

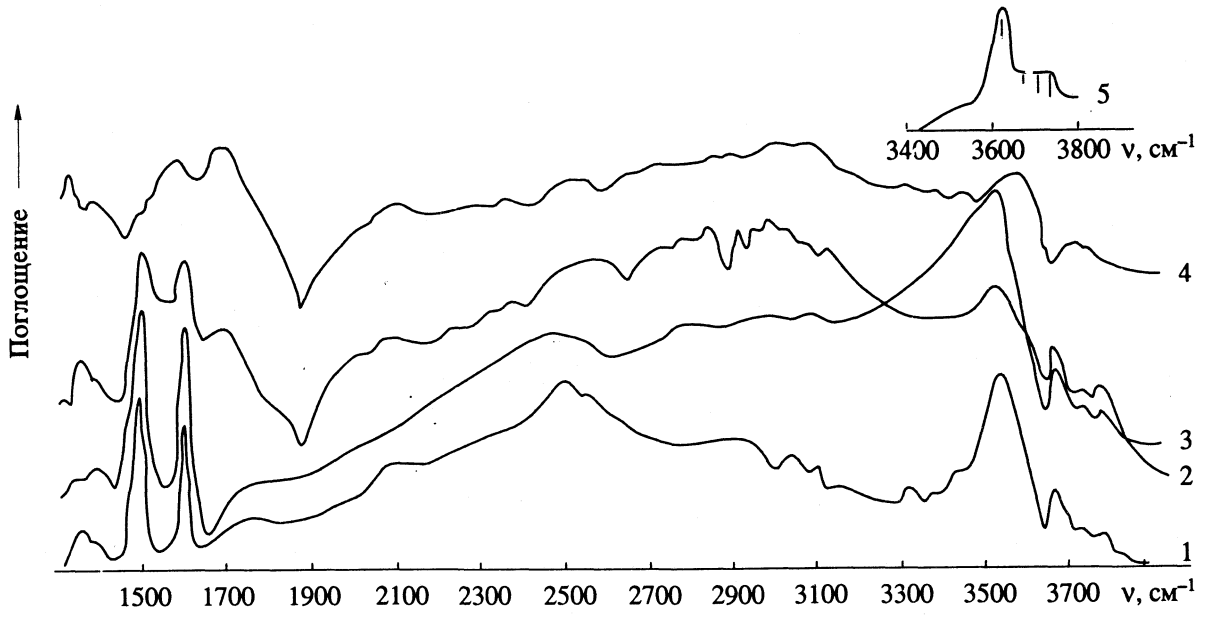
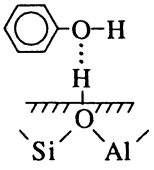
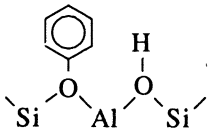


Рис. 1. *ИК-спектры фенола и метанола, адсорбированных на HZSM-5; 1 и 2 – адсорбция фенола при 573 и 298 K соответственно, 3 – адсорбция метанола на предварительно адсорбированный фенол (573 K) при комнатной температуре, 4 – адсорбция метанола при 273 K, 5 – OH-группы чистого HZSM-5.*

словленные колебаниями OH-групп, претерпевают значительные изменения. Так, сдвигаются полосы, связанные с колебаниями OH-групп цеолита (2900, 2480, 2100 и 1730 $см^{-1}$), а также исчезает сложный спектр с обертонами при частоте 3000 $см^{-1}$. Вместо него появляется интенсивная полоса с частотой 3515 $см^{-1}$, которая соответствует OH-группе фенола, дополнительно связанного с гидроксильным покровом цеолита. Таким образом, высокотемпературная адсорбция фенола приводит к образованию на поверхности цеолита структур вида:

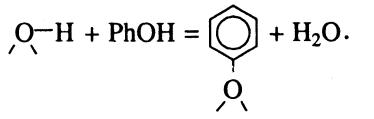


Как известно [3], адсорбция фенола на различных оксидах протекает с выделением воды, т.е. является диссоциативной. В связи с этим принципиальным становится вопрос о возможности диссоциативной адсорбции фенола на поверхности цеолитов, т.е. насколько будет выгодно существование комплекса вида:



Из предыдущего анализа ИК-спектров видно, что при адсорбции фенола на поверхности цеолита не происходит выделения воды ни при 373 K, ни при 573 K. Особо следует подчеркнуть, что после адсорбции фенола вакуумирование образца не проводилось. Это могло бы способствовать удалению воды с поверхности цеолита.

Таким образом, на цеолитах в H-форме фенол адсорбируется в виде молекулярно-связанного комплекса. В подтверждение справедливости такого вывода нами было рассчитано изменение энергии Гиббса для гипотетического процесса, протекающего в газовой фазе:



Чтобы произвести подобные расчеты, была построена зависимость PA = $f(\Delta H)$ для реакций-аналогов, где вместо поверхностных OH-групп цеолита были использованы различные кислоты. А из нее, зная PA для цеолита HZSM-5 (1180 кДж/моль), определили соответствующий тепловой эффект. Подстановка его в уравнение

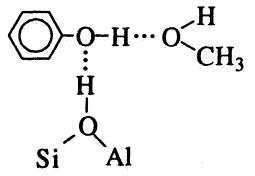
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

дает положительное значение ΔG, что указывает на существование термодинамического запрета этой реакции. Однако следует подчеркнуть, что в случае взаимодействия фенола с основаниями образование фенолята термодинамически возможно. Так, адсорбция фенола на цеолитах, модифицированных оксидами металлов, протекает с выделением воды, т.е. является диссоциативной.

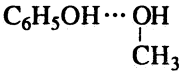
Адсорбция метанола при 273 K на поверхности цеолита сопровождается появлением в спектре большого набора широких линий. Полосы с частотами 1540 и 1640 $см^{-1}$ свидетельствуют об образовании водородно-связанных комплексов метанола с OH-группами цеолита. Полосы с частота-

ми 2890 и 2940 $см^{-1}$ соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям группы CH_3 в метаноле, а интенсивная полоса 3540 $см^{-1}$ соответствует, вероятно, колебаниям возмущенной ОН-группы метанола.

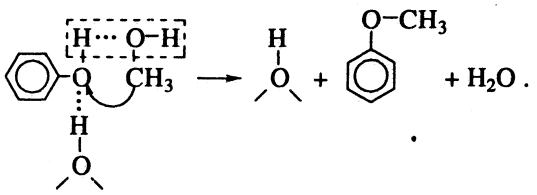
Адсорбция метанола на предварительно адсорбированный при 573 K фенол при комнатной температуре приводит к образованию водородно-связанного молекулярного комплекса вида:



Это доказывается тем, что частота ν_{OH} фенола становится равной 2800 $см^{-1}$, т.е. происходит смещение ее в низкочастотную область (характерное для Н-связывания). Как указывается в работе [4], при смешивании разбавленных растворов фенола и метанола при равных концентрациях не наблюдается изменения интенсивности полосы свободных групп ОН метанола, тогда как интенсивность полосы ОН-групп фенола резко падает. Это происходит вследствие образования димера с открытой цепью, у которого только фенольная группа участвует в образовании водородной связи:



Аналогичная картина наблюдается и в нашем случае с тем лишь различием, что молекула фенола находится в дополнительном связывании с поверхностью цеолита. Согласно нашим предположениям, подобные поверхностные комплексы могут предшествовать образованию анизола. Данная реакция могла бы протекать следующим образом:



Адсорбция метанола на предварительно адсорбированный фенол при высокой температуре приводит к возникновению очень сложного спектра, отличного как от спектра фенола, так и от спектра крезолов. Расшифровка его затруднена. Это может служить доказательством того, что помимо протекания реакции О-алкилирования происходит образование продуктов реакции С-алкилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.
2. *Паукштис Е.А.* Кислотно-основное взаимодействие на поверхности гетерогенных катализаторов по данным ИК-спектроскопии: Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1990. 270 с.
3. *Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В.* Фенолы. М.: Химия, 1974. С. 376.
4. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 318.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИСУЛЬФИДА РЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 360 - 510 K

© 1993 г. А. С. Малкова, А. С. Болатбекова, А. С. Пашинкин, Х. А. Альжанова

Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 16.10.92 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСМ-2М в интервале 360 - 510 K измерена изобарная теплоемкость дисульфида рения. С использованием литературных данных по стандартной энтропии этого соединения для интервала 296.15 - 600 K рассчитаны термодинамические функции дисульфида рения.

В работе [1] впервые в интервале 5 - 300 K измерена теплоемкость дисульфида рения и рассчитаны его термодинамические функции. В данной работе с использованием того самого образца, на котором были выполнены низкотемпературные измерения, методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 360 - 510 K измерена теплоемкость дисульфида рения.

Синтез и анализ образца дисульфида рения подробно описан в [1]. В качестве исходных материалов для синтеза были использованы порошкообразный рений марки ВЧ и сера марки ОСЧ.

Методика измерений теплоемкости на приборе ДСМ-2М и обработка полученных результатов описаны ранее [2]. Для измерения были взяты четыре навески, для каждой навески измерения проводились 3 - 4 раза, погрешность измерений 3 - 5%. Выше 510 K измерения не проводились, так как предварительными опытами было показано, что начиная с 540 - 550 K происходит потеря массы образца, обусловленная, по-видимому, его окислением [3].

Полученные результаты хорошо соответствуют низкотемпературным измерениям [1] (рис. 1). Используя данные [1] в интервале 260 - 300 K и наши результаты, мы методом наименьших квадратов рассчитали температурную зависимость теплоемкости дисульфида рения

$$C_p, \text{ Дж/(моль K)} = 90.697 +$$

$$+ 4.196 \times 10^{-2} T - 1.343 \times 10^{6} T^{-2}.$$

Наши экспериментальные данные (усреднен-

Таблица 1. Теплоемкость дисульфида рения в интервале 360 - 510 K

T, K	C_p, Дж/(моль K)	T, K	C_p, Дж/(моль K)
360	96.52	440	101.76
370	97.93	450	102.96
380	97.32	460	103.51
390	98.78	470	104.28
400	99.07	480	105.15
410	98.88	490	106.36
420	99.62	500	106.31
430	101.05	510	106.87

Таблица 2. Термодинамические функции дисульфида рения в интервале 296.15 - 600 K

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, Дж/моль	S_T°, Дж/(моль K)	Φ_T, Дж/(моль K)
298.15	88.1	–	86.0	86.0
400	99.1	9583	113.6	89.6
500	106.3	19870	136.5	96.8
600	(112.2)	(30800)	(156.4)	(105.1)

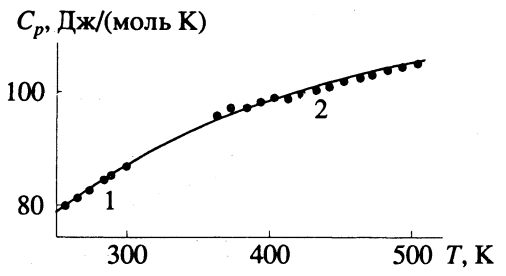


Рис. 1. *Теплоемкость дисульфида рения в интервале 250 - 510 K; 1 – данные [1], 2 – наши данные.*

ные результаты всех измерений) представлены в табл. 1. Используя значение стандартной энтропии –86.03 ± 6.86 Дж/(моль K) [1], мы для интервала 296.15 - 600 K рассчитали термодинамические функции дисульфида рения, которые приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пашинкин А.С., Бектурганов Н.С., Болатбекова А.С. и др.* // Комплексное использование минерального сырья. 1992. № 7(169). С. 66.
2. *Малкова А.С., Жаров Вл.В., Шмойлова Г.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
3. *Нирша Б.М., Савельева Л.В., Рехарский В.И.* // Там же. 1983. Т. 57. № 1. С. 164.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.631

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Y_2O_3 В ИНТЕРВАЛЕ 14 - 300 K

© 1993 г. К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина, Г. Е. Никифорова, Г. А. Тотрова, И. С. Шаплыгин

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

Поступила в редакцию 21.10.92 г.

Теплоемкость оксида иттрия изучена методом адиабатической калориметрии. На основании полученных данных рассчитаны термодинамические свойства Y_2O_3 в интервале 0 - 300 K.

Ранее, при изучении низкотемпературной теплоемкости $Y_2Cu_2O_5$, нами была сделана попытка оценить "нормальную" теплоемкость в области аномалии (ниже 24 K) как сумму теплоемкостей CuO [1] и Y_2O_3 [2]. Данные [2] в области ниже 50 K представляются недостаточно достоверными, поскольку зависимость $C_p(T)$ имела явно завышенные значения. Данная работа выполнена для уточнения хода температурной зависимости теплоемкости и величин термодинамических свойств Y_2O_3.

Для изучения теплоемкости использовали порошкообразный Y_2O_3 с чистотой не менее 99.99%. Для удаления воды, которая могла бы сорбироваться на поверхности частиц, образец нагревали в алундовом тигле до температуры 1000 K в течение 6 ч, охлаждали в печи до 373 K и помещали в эксикатор. Исследуемое вещество (масса 2.5936 г) загружали в контейнер адиабатического калориметра объемом 2 $см^3$ [3] в боксе с атмосферой осушенного азота. В качестве теплообменного газа при измерениях теплоемкости использовали

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости Y_2O_3 (Дж/(моль K))

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
13.91	0.3362	105.53	41.21	210.70	84.82	57.86	15.51	156.44	65.89	254.38	95.43
15.26	0.4620	108.28	42.70	214.67	85.86	61.18	17.27	159.37	66.66	254.43	95.54
16.92	0.6194	110.99	44.06	218.67	86.79	64.32	18.95	162.25	68.14	257.36	96.28
18.72	0.8353	113.68	45.52	220.34	87.43	67.53	20.68	165.47	69.41	258.42	96.33
20.50	1.096	116.43	46.96	222.65	87.89	70.42	22.24	167.86	70.55	260.29	96.68
22.41	1.405	119.22	48.37	224.23	88.71	73.22	23.74	170.90	71.68	262.41	97.25
24.46	1.785	122.24	49.94	226.54	89.15	75.13	24.76	173.92	72.73	266.40	97.91
26.80	2.328	125.49	51.50	228.12	89.66	77.90	26.29	176.97	73.85	269.96	98.66
29.16	2.941	128.51	52.96	230.47	89.90	80.65	27.78	180.03	74.99	273.10	99.13
31.73	3.739	131.43	54.31	232.00	90.60	83.38	29.33	183.01	75.99	276.21	99.71
34.68	4.784	134.46	55.87	234.39	90.89	86.11	30.85	185.98	77.05	279.41	100.2
37.62	5.942	137.61	57.28	235.91	91.59	88.80	32.16	188.94	78.05	282.98	100.8
40.24	7.030	141.87	59.22	238.31	91.79	91.79	33.80	191.90	79.04	287.73	101.6
43.25	8.344	144.87	60.65	242.27	92.83	94.43	35.16	195.89	80.28	292.50	102.5
47.00	10.13	147.77	62.03	246.25	93.70	97.15	36.63	199.14	81.37	297.24	103.2
51.09	12.11	150.66	63.16	250.28	94.61	99.92	38.15	202.92	82.47	301.95	104.2
54.23	13.66	153.51	64.56	251.38	95.03	102.73	39.71	206.81	83.68		

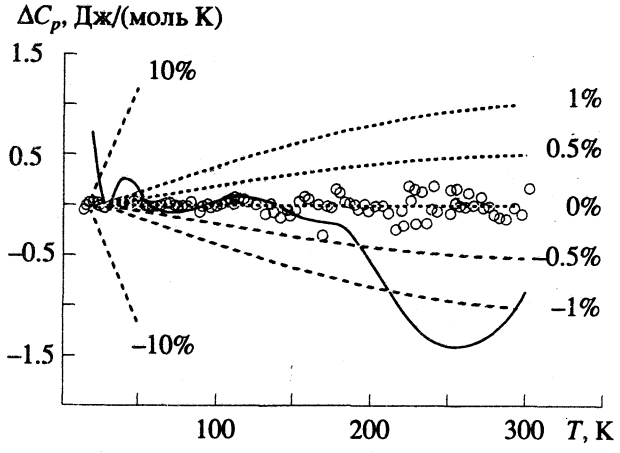


Рис. 1. *Разброс экспериментальных значений по теплоемкости (точки) и отклонение полученных данных от результатов [2] (сплошная линия).*

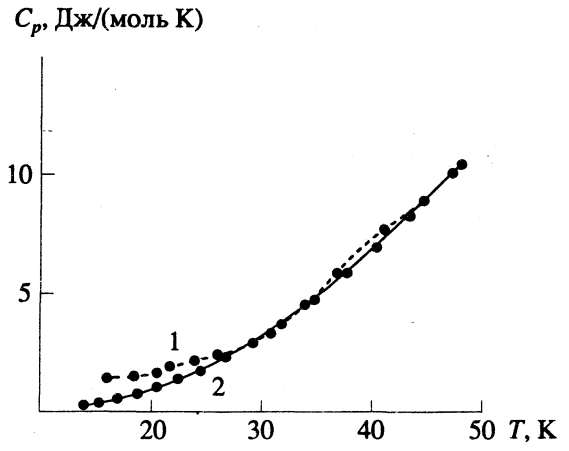


Рис. 2. *Вид температурной зависимости теплоемкости Y_2O_3 по результатам [2] (1) и данной работы (2).*

гелий. Для расчета термодинамических свойств молекулярная масса Y_2O_3 принята равной 225.808. Перед измерением теплоемкости оксида иттрия для проверки качества работы калориметра проведено определение теплоемкости стандартного вещества – бензойной кислоты марки К-1. Отклонение полученных значений C_p от литературных не превысило 0.25% в интервале 50 - 300 К и 2% в интервале 13 - 50 К.

Температурная зависимость теплоемкости Y_2O_3 определена в 101 экспериментальной точке (табл. 1). Подъем температуры в опытах составлял от 1 до 5 К в зависимости от интервала измерений. Экспериментальная зависимость теплоемкости сглажена с использованием метода наименьших квадратов [4]. Разброс экспериментальных точек показан на рис. 1. Аномалий теплоемкости в изученном диапазоне температур не обнаружено. По результатам сглаживания рассчитаны температурные зависимости термодинамических свойств: энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса (табл. 2).

Сравнение результатов по теплоемкости, полученных нами и в работе [2], показало, что в

Таблица 2. Термодинамические свойства Y_2O_3

T, К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, Дж/моль	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]/T$, Дж/(моль К)	T, К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, Дж/моль	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]/T$, Дж/(моль К)	T, К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$,	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]/T$,
14	0.3870	0.1300	1.360	0.0325	90	32.87	16.91	1049	5.254	210	84.61	65.88	8429	25.74
15	0.4514	0.1585	1.780	0.0398	100	38.22	20.65	1404	6.610	220	87.38	69.88	9289	27.66
20	0.9790	0.3518	5.206	0.0915	110	43.55	24.55	1814	8.059	230	89.96	73.82	10180	29.56
25	1.904	0.6621	12.25	0.1721	120	48.73	28.56	2275	9.602	240	92.35	77.70	11090	31.49
30	3.231	1.121	24.93	0.2900	130	53.71	32.66	2787	11.22	250	94.57	81.52	12020	33.44
35	4.921	1.741	45.17	0.4504	140	58.46	36.81	3348	12.90	260	96.64	85.27	12980	35.35
40	6.916	2.526	74.66	0.6595	150	62.97	41.00	3956	14.63	270	98.58	88.95	13950	37.27
45	9.146	3.467	114.7	0.9181	160	67.22	45.20	4607	16.41	273.15	99.15	90.09	14270	37.85
50	11.55	4.553	166.4	1.225	170	71.21	49.40	5299	18.23	280	100.4	92.57	14950	39.18
60	16.66	7.106	307.2	1.986	180	74.93	53.58	6030	20.08	290	102.1	96.12	15960	41.08
70	21.00	10.07	500.4	2.921	190	78.40	57.72	6797	21.95	298.15	103.4	98.96	16800	42.61
80	27.45	13.37	747.5	4.026	200	81.62	61.81	7597	23.83	300	103.7	99.61	16990	42.98

Таблица 3. Термодинамические свойства Y_2O_3 при 298.15 K

Источник	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$S^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, Дж/моль	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]/T$, Дж/(моль K)
Данная работа	103.4	98.96	16800	42.61
[2]	102.5	99.13	16690	43.15

области 65 - 220 K расхождение не превышает 1% (рис. 1), в то время как ниже 30 K величины отличаются более, чем на 10%. На рис. 2 можно видеть, что результаты [2] в области низких температур лежат настолько высоко, что при экстраполяции кривая теплоемкости не попадает в нуль Кельвина. Возможно, что в образце, исследованном в работе [2], присутствовала примесь оксида лантанида, имеющего фазовый переход при температуре ниже 25 K.

Для сравнения величины термодинамических свойств Y_2O_3 при температуре 298.15 K, полученные в данной работе и в [2], приведены в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu J.-H., Johnston H.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2471.
2. *Goldstein H.W., Neilson E.F., Walsh P.N., White D.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1445.
3. *Горбунов В.Е., Гуревич В.М., Гавричев К.С.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 235.
4. *Гуревич В.М., Хлюстов В.Г.* // Геохимия. 1979. № 6. С. 829.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

СТАНДАРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ФТОРИД-АНИОНОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1993 г. А. И. Мишустин

Московский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию 27.11.92 г.

На основе данных по растворимости фторида лития и полученных ранее автором значений стандартных химических потенциалов катионов лития в неводных растворах определены стандартные химические потенциалы фторид-анионов в ряде органических растворителей относительно воды.

Несмотря на широкое использование растворов фторидов в химической технологии, а также особую роль фторид-анионов в некоторых биохимических процессах, термодинамические свойства растворов этих анионов в неводных растворителях изучены недостаточно. Имеющиеся в монографиях и обзорах данные охватывают небольшое число растворителей и зачастую противоречивы [1 - 4].

Цель настоящей работы – определение относительных стандартных химических потенциалов фторид-анионов (относительно воды как растворителя сравнения) на основе данных по растворимости фторида лития и полученных ранее автором методом спин-решеточной релаксации ядер лития-7 значений стандартных химических потенциалов катионов лития [5].

Отрицательный логарифм произведения растворимости фторида лития рассчитывался по формуле:

$$pK_s = -2\lg(S\gamma_{\pm}\alpha), \qquad (1)$$

где S – растворимость соли, моль/дм^3; $\gamma_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности соли (в молярной концентрационной шкале); α – степень диссоциации соли, принятая равной 1. Средний ионный коэффициент активности рассчитывался на основе приближения теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg\gamma_{\pm} = -\frac{1.8246\times10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}}\frac{S^{1/2}}{1+S^{1/2}}, \qquad (2)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, T – абсолютная температура. Расчет pK_s позволяет получить стандартную энергию Гиббса растворения соли:

$$\Delta G_p^{\circ} = 2.3RTpK_s. \qquad (3)$$

Растворение является результатом разрушения кристаллической решетки соли вследствие ионной сольватации, и при отсутствии кристаллосольватов в растворе разность стандартных энергий Гиббса растворения соли в двух растворителях, т.е. стандартная энергия Гиббса переноса между растворителями $\Delta G^{\circ}_{\text{пер}}$ выражается в виде суммы катионного и анионного вкладов:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{пер}}(\text{LiF}) = \Delta G^{\circ}_{\text{пер}}(\text{Li}^+) + \Delta G^{\circ}_{\text{пер}}(\text{F}^-). \qquad (4)$$

Значения $\Delta G^{\circ}_{\text{пер}}(\text{Li}^+)$ получены нами ранее [5] в шкале мольных долей и пересчитаны в молярную шкалу по формуле:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{пер},m} = \Delta G^{\circ}_{\text{пер},x} + RT\ln(M_2/18\rho_2), \qquad (5)$$

где M_2 и ρ_2 – молекулярная масса и плотность растворителя.

В табл. 1 приведены литературные данные по растворимости фторида лития в различных растворителях, а также данные по pK_s и результаты расчетов стандартных химических потенциалов фторид-анионов. Как видно из табл. 1, полученные на основе двух независимых данных по растворимости стандартные химические потенциалы фторид-анионов в диметилформамиде (ДМФА) хорошо согласуются между собой, в отличие от данных для ацетонитрила (АН). Все значения стандартных энергий Гиббса переноса фторид-анионов из воды в растворители, кроме тетрагидрофурана (ТГФ), положительны.

Сравнение значений растворимости фторида лития показывает, что значения, полученные методом пламенной фотометрии [7], заметно завышены по сравнению с данными других авторов. В случае ДМФА значения [7] также завышены, но меньше. Если предположить, что завышенные по сравнению с другими значения растворимости, полученные в работе [7], имеют систематическую ошибку, то их можно рассматривать отдельно при последующем обсуждении, учитывая, что такая систематическая ошибка должна повлечь за собой заниженные значения стандартной энергии Гиббса переноса соли и фторид-анионов из воды в растворитель.

Таблица 1. Растворимости LiF и стандартные энергии Гиббса переноса соли и ионов из воды в растворитель (кДж/моль)

№	Растворитель	$S \times 10^5$	pK_s	$\Delta G^\circ_{пер}$ (LiF)	$\Delta G^\circ_{пер}$ (Li^+)	$\Delta G^\circ_{пер}$ (F^-)
1	Ацетон	0.02[6]	13.4	61.6	17.3	44.3
2	Ацетон	10[7]	8	30.9	17.3	13.6
3	ДМФА	3[8]	9	36.6	−7.3	43.9
4	ДМФА	5[9]	8.6	34.3	−7.3	41.6
5	ДМФА	10[7]	8	30.9	−7.3	38.2
6	АН	10[7]	8	30.9	19	11.9
7	АН	0.35[10]	10.9	47.4	19	28.4
8	АН	2[8]	9.3	38.3	19	19.3
9	ТГФ	9[7]	8.1	9.25	13.75	−4.4
10	Пропиленкарбонат	0.5[11]	10.6	45.7	31.5	14.2
11	Метанол	63[10]	6.4	21.7	7.4	14.3
12	Этанол	2.8[10]	9.1	37.1	10.8	26.3

При обсуждении полученных стандартных энергий Гиббса переноса фторид-анионов из воды в растворитель мы предположили, что существенную роль должно играть донорно-акцепторное взаимодействие, и предприняли попытку сопоставления этих величин с различными эмпирическими мерами электроноакцепторной способности растворителя. На рис. 1 стандартные энергии Гиббса переноса фторид-анионов из воды в растворитель сопоставлены с $E_т$ – параметром Димрота–Райхардта [12], Z-фактором Косовера [13] и акцепторным числом Гутмана–Майера [14]. Как видно из рис. 1, все точки, кроме полученных на основании данных [7], обнаруживают некоторую корреляцию между стандартной энергией Гиббса и электроноакцепторной способностью растворителя, но вследствие небольшого числа точек количественно оценить достоверность корреляции невозможно. Выпадает из корреляции точка для пропиленкарбоната.

Никакой корреляции с электрическим дипольным моментом растворителя и диэлектрической проницаемостью не обнаружено.

В заключение необходимо отметить, что значения стандартной энергии Гиббса переноса фторид-анионов из воды в растворитель определены без использования нетермодинамического допущения, такого как "тетрафениларсоний–тетрафенилборат", поскольку для разделения интегральной величины на ионные вклады использова-

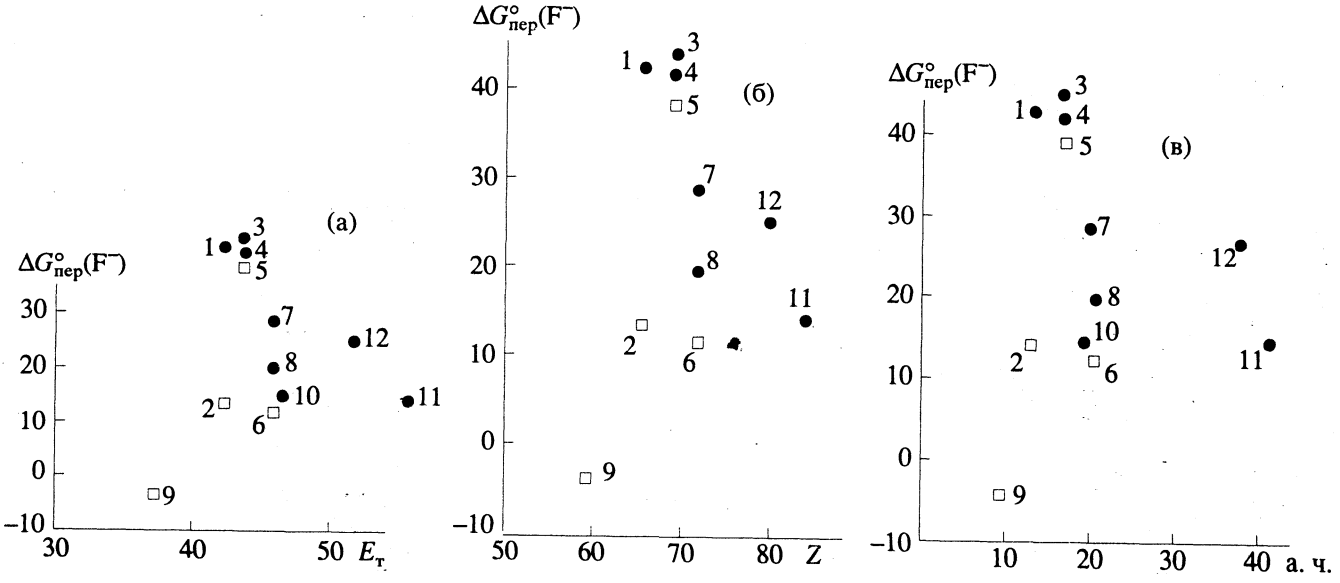


Рис. 1. *Корреляции между стандартной энергией Гиббса переноса фторид-анионов из воды в растворитель и $E_т$-параметром (а), Z-фактором Косовера (б) и акцепторным числом растворителя (в); номера точек соответствуют номерам растворителей в таблице; точки □ получены на основании данных [7].*

ны энергии Гиббса переноса катионов лития между растворителями, полученные экспериментально методом спин-решеточной релаксации ядер лития-7. В то же время использование недостаточно надежных данных по растворимости может внести существенную ошибку в стандартную энергию Гиббса переноса иона между растворителями, достигающую нескольких десятков кДж/моль. Возможные источники ошибок при определении растворимости малорастворимых солей обсуждены Хефтером [1, 2]. Таким образом, для повышения надежности результатов желательно использовать данные независимых измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hefter G.T.* // Rev. Inorg. Chem. 1989. V. 10. P. 185.
2. *Hefter G.T.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. N. 12. P. 1749.
3. *Cox B.G., Hedwig C.R., Parker A.J., Watts D.W.* // Australian J. Chem. 1974. V. 27. N. 3. P. 477.
4. *Marcus Y.* Ion Solvation. N.Y.: Wiley, 1985.
5. *Мишустин А.И.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 191.
6. *Linke W.F.* Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds. 4th Ed. Washington: Amer. Chem. Soc., 1965.
7. *Winn D.A., Roth M.M., Pollard B.D.* // Talanta. 1984. V. 31. N. 11. P. 1036.
8. *Janz G.J., Tomkins R.P.T.* // Nonaqueous Electrolytes Handbook. N.Y.: Acad. Press, 1973.
9. *Criss C.M., Luksha E.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 2966.
10. *Hefter G.T., McLay P.J.* // J. Sol. Chem. 1988. V. 17 P. 535.
11. *Salomon M.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 70. P. 2519.
12. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.
13. *Kosower E.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80 P. 3253.
14. *Mayer U., Gerger W., Gutmann V.* // Monatsh. Chem. 1977. B. 108. S. 489.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128:(665.53+665.521.3)

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА В КАТАЛИЗАТОРАХ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

© 1993 г. Е. М. Рудык, М. В. Вишнецкая, А. Ю. Логинов

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

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

При помощи ЭПР-спектроскопии исследовано влияние примесного железа на изменение селективности ванадиевого катализатора пиролиза прямогонного бензина. Установлено, что выход железа из алюмосиликатного каркаса с образованием тонкодисперсной фазы Fe_3O_4 приводит к снижению селективности катализатора, увеличению коксообразования и содержания в пирогазе кислых газов.

Новым процессом, проходящим стадию промышленного освоения, является каталитический пиролиз бензина с водяным паром. При проведении опытно-промышленных испытаний было установлено, что через несколько сотен часов работы исходный катализатор снижает свою селективность. Это приводило к уменьшению концентрации этилена и увеличению содержания CO и CO_2 в газах пиролиза. Одним из факторов, влияющих на селективность катализатора в условиях данного процесса, может быть термопаровое воздействие. Так, хорошо известно, что в процессе нефтепереработки углеводородного сырья [1] на цеолитных катализаторах их селективность резко изменяется в результате такого воздействия.

С другой стороны, в [2] было показано, что в результате высокотемпературного воздействия паров воды на алюмосиликатные системы изменяется состояние примесных атомов железа. Атомы железа, изоморфно замещающие кремний в решетке алюмосиликата, после термопаровой обработки выходят из нее, образуя на поверхности кристалла кластеры Fe_3O_4. Этот переход легко фиксируется методом ЭПР. Сведения о формировании различных магнитных состояний железа в цеолитах типа Y и ферросиликатах были рассмотрены в работах [2 - 4], причем особенно значительные изменения наблюдались как раз при термопаровой обработке катализаторов.

Цель настоящей работы – исследование состояния примесных атомов железа в алюмосиликатной структуре методом радиоспектроскопии и его изменения в процессе пиролиза бензина с водяным паром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали опытно-промышленные образцы ванадиевого катализатора пиролиза бензина. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре JEOL-3WS-Q в *X*-диапазоне при 77 K. Определение параметров спектров проводили путем сопоставления с эталонами: ДФПГ и Mn/MgO [2]. Элементарный состав катализатора исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Содержание железа составляло 0.11 масс. %. Опыты проводили в проточной каталитической установке при 1053 K. Перед опытом все образцы прокаливали в токе сухого воздуха при 1073 K в течение 6 ч. В качестве сырья использовали прямогонный бензин НК-453 К Московского НПЗ. Массовое соотношение водяной пар : бензин составляло 0.7 : 1. Объемная скорость подачи сырья 3.5 $ч^{-1}$. Анализ продуктов осуществляли хроматографическим методом.

Предварительно отработанные (отравленные) образцы катализатора прокаливали на воздухе при 1073 K в течение 12 ч, для выжига остаточного кокса. Затем их охлаждали до комнатной температуры и кипятили с обратным холодильником в 10%-ном растворе азотной или соляной кислот. Продолжительность кипячения в двухкратном по массе избытке раствора составляла 10 ч. После этого образцы катализатора промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Далее их сушили при 363 K в течение 2 ч и прокаливали 6 ч при 1073 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты пиролиза приведены в табл. 1. В спектрах ЭПР свежих образцов катализатора наблюдали сигналы в низкоспиновой части спектра с g-факторами, равными 3.6, 4.2 и 8.3. Интегральная интенсивность этих сигналов составляла 2×10^{20} $г^{-1}$. Аналогичные сигналы, приписанные в [5] изолированным ионам Fe^{3+}, локализованным в октаэдрических позициях, наблюдались и на других алюмосиликатных образцах [6, 7].

У катализатора, проработавшего 1500 ч, характер спектров изменяется – наблюдаются резкое уменьшение интенсивности сигнала с $g = 4.2$ и

Таблица 1. Выходы продуктов (масс. %) каталитического крекинга прямогонного бензина (1053 K, время контакта 0.1 с, водяной пар : бензин = 0.7 : 1 (по массе))

Катализатор	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	Жидкие	Кокс	Газ
Свежий	0.9	15.5	0.09	0.05	35.9	21.7	0.2	78.1
Отравленный	0.9	15.6	0.61	0.48	32.1	22.2	0.7	77.1
Отравленный, промытый HNO_3	0.9	15.7	0.15	0.14	31.8	23.2	0.3	76.5
Отравленный, промытый HCl	0.9	15.6	0.30	0.28	35.3	21.6	0.5	77.8

появление широкой интенсивной линии с $g = 2.3$ и $\Delta H = 1.5$ кГс, характеризующейся уширением и сдвигом g-фактора при повышении температуры и аномально высокой концентрацией центров ($>10^{22}$ г$^{-1}$), которую относят к сверхпарамагнитным частицам магнетита [2 - 7]. Образование магнетита было обнаружено и на других алюмосиликатных катализаторах в результате длительной термопаровой обработки. Чтобы проверить, не связано ли изменение селективности с появлением ферромагнитной фазы, образцы подвергали кислотной обработке с целью отмывки их от ионов железа. Спектры ЭПР катализаторов, прошедших обработку кислотами, обнаруживали значительное уменьшение ферромагнитного сигнала, причем действие раствора азотной кислоты приводило к практически полному его исчезновению. Интенсивность сигналов в низкополевой части спектра практически не менялась. Последующие окислительно-восстановительные и паровые обработки образца, отмытого азотной кислотой, не приводили к появлению ферромагнитного сигнала. Эта методика отмывки отравленного катализатора была применена и для промышленного катализатора.

Природные и синтетические алюмосиликаты содержат железо в той или иной форме. В настоящее время известны четыре формы железа, входящего в состав катализаторов. Показано [2 - 4, 6], что железо, изоморфно входящее в кристаллическую структуру алюмосиликатов, под действием термопаровой обработки выходит из решетки и образует ферромагнитные структуры. Однако их участие в каталитическом процессе изучено недостаточно.

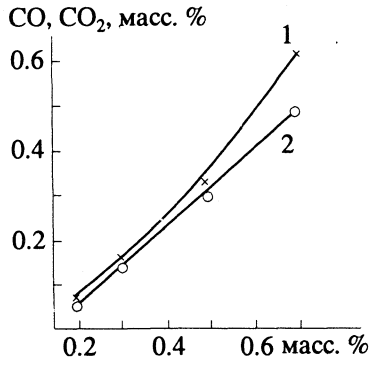


Рис. 1. *Зависимость выхода CO (1) и CO_2 (2) от содержания кокса на катализаторе.*

В табл. 1 приведены данные анализа газообразных продуктов пиролиза. Обращает на себя внимание резкое увеличение выхода кислых газов CO и CO_2, а также большое содержание кокса после многочасовой работы катализатора. При этом наблюдается корреляция между количеством кокса на образце и содержанием CO и CO_2 в газовой фазе (см. рис. 1). Все остальные показатели процесса остаются практически без изменения. Это дает основания предположить, что увеличение концентрации CO и CO_2 связано с взаимодействием кокса с парами воды.

Данные ЭПР показывают принципиальное изменение состояния железа, отравленного катализатора: практически полное исчезновение каркасного железа и появление интенсивного ферромагнитного сигнала. После обработки этого образца соляной или азотной кислотами с целью удаления ферромагнитных образований коксообразование и выход кислых газов заметно уменьшились с одновременным снижением ферромагнитного сигнала. Наибольший эффект по удалению ферромагнитного железа был достигнут при действии азотной кислоты, после чего катализатор практически достиг своей первоначальной активности. Это доказывает несомненную связь между появлением ферромагнитной фазы и процессом коксообразования. Поскольку образование кокса относят к радикальным маршрутам [8, 9], можно предположить, что фаза Fe_3O_4 катализирует реакции коксообразования. Аналогичное действие магнетита показано в реакции гидрирования пропилена [4].

Таким образом, катализатор, проработавший 1500 ч, т.е. находящийся в контакте с водяным паром длительное время, достаточное для формирования поверхностных кластеров железа, можно рассматривать как полифункциональный алюмосиликатный катализатор с нанесенным оксидом железа. Катализаторы такого типа показывают высокую активность в реакциях полимеризации и гидрирования олефинов [10]. Последнее обстоятельство объясняет отсутствие изменений в количестве выделяющегося водорода при значительном увеличении содержания CO и CO_2 при пиролизе с водяным паром на отравленном катализаторе по сравнению со свежим образцом.

По всей видимости, водород, образующийся при взаимодействии паров воды и кокса расходуется в процессе гидрирования. Удаление части ферромагнитного железа действием HCl снижает выход кокса и кислых газов. Более полное удаление ферромагнитного железа достигается при действии азотной кислоты, что в большей степени проявляется в этих процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пуцма М.Л.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 2. 422 с.
2. *Tomoyuki I., Hirokazi M., Osamu Y.* // J. Catal. 1986. V. 98. N. 2. P. 491.
3. *Брагин О.В., Кустов Л.М., Васина Т.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1393.
4. *Калинина М.Г., Полубояров В.А., Курина Л.Н.* // Изв. вузов. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 29. № 7. С. 69.
5. *Топчиева К.В., Шахновская О.Л., Росоловская Е.Н., Логинов А.Ю.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 52. № 2. С. 319.
6. *Логинов А.Ю., Вишнецкая М.В., Воскобойников Т.В. и др.* // 1991. Т. 65. № 5. С. 1332.
7. *Kerr G.T.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. N. 12. P. 4155.
8. *Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1488.
9. *Davis S.C., Klabunde K.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N. 18. P. 5973.
10. *Davis S.C., Severson S.J., Klabunde K.J.* // Ibid. 1981. V. 103. N. 11. P. 3024.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ. КРЕКИНГ АЛКАНОВ

© 1993 г. М. В. Вишнецкая, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 14.10.92 г.

На основании анализа данных по распределению продуктов крекинга алкановых углеводородов, а также по H–D-обмену в суперкислотах, во фреоновых матрицах и на поверхности гетерогенных катализаторов предположено, что превращение алканов в этих средах инициируется путем одноэлектронного окисления молекулы субстрата с образованием катион-радикала, дальнейшее превращение которого зависит от свойств молекулы углеводорода и протонной кислотности среды.

Для крекинга алканов в настоящее время рассматриваются два альтернативных механизма – радикальный и ионный. Из сопоставления продуктов реакции в газовой фазе и в концентрированной H_2SO_4 следует, что основной критерий радикального механизма – высокие выходы метана и водорода. Однако ионный механизм с привлечением модели "неклассических" ионов также объясняет появление метана и водорода как основных продуктов для молекул с числом углеродных атомов менее 5, т.е. самых сильных CH-кислот, если эти молекулы рассматривать с точки зрения катион-радикальных (КР) структур. При уменьшении протонной кислотности катализатора, что имеет место при коксообразовании, наблюдается смена ионного маршрута на радикальный [1]. Характерной особенностью радикального маршрута считается наличие индукционного периода, который был отмечен на La-форме цеолита в крекинге гексана при 611 K [2]. В работах [3, 4] для щелочных форм цеолита также предлагается радикальный механизм крекинга гексана. Для цеолитов типа ZSM-5 предполагается как радикальный [5], так и ионный [4] механизмы. При этом высокое содержание метана как критерий того или иного механизма одни авторы соотносят с пиролизом в газовой фазе [5], а другие [6] – с образованием неклассических карбкатионов. В то же время многие кажущиеся противоречия в экспериментальных данных, приводящие к далеко не однозначной их интерпретации, могут быть объяснены в рамках КР-механизмов.

Впервые идея о разрыве C–C-связи при реакции крекинга углеводородов на алюмосиликатных катализаторах, инициируемой одноэлектронным окислением алканов, т.е. через образование КР-форм, была предложена Франклином и Николсоном еще в 1956 г. [7]. Авторы пришли к этому выводу на основе детального анализа кинетических данных по крекингу алканов C_3–C_6. Период индукции, обнаруженный в [7] для крекинга изобутана, был сопоставим с величинами, найденными в [8] для концентрированной H_2SO_4. В [7] было также показано, что далеко не все олефины, как было принято считать, уменьшают период индукции, и, например, добавление изобутилена приводило даже к некоторому его увеличению; аналогичное действие оказывали и добавки бензола, а также этилбензола. Сделав предположение о КР-механизме крекинга, авторы [7] установили существование корреляции между энергиями активации крекинга алканов и их потенциалами ионизации (ПИ).

Вновь к рассмотрению КР-механизмов в крекинге вернулись лишь в 1983 г. Маквикер и Крамер [9]. Ими был изучен крекинг изобутана на модифицированной галогенами γ-Al_2O_3, аморфном и кристаллическом алюмосиликатах. Из сопоставления распределения продуктов термического и каталитического крекинга авторы сделали вывод о возможности комбинации карбоний-ионного и свободнорадикального маршрутов. Считая, что скелетная изомеризация алканов протекает только путем гидридного переноса, т.е. через стадию образования карбкатиона, авторы [9] предложили схему, позволяющую дискриминировать свободнорадикальный и ионный маршруты. При этом предполагалось, что свободнорадикальный маршрут является параллельным и никак не зависит от кислотности поверхности.

Пять лет спустя, в 1988 г., идея КР-механизма, предложенная Маквикером и Крамером, была подвергнута детальному анализу Холлом и Ломбардо [10]. Основные аргументы авторов [10], не позволяющие, с их точки зрения, принять КР-механизм превращения углеводородов на алюмосиликатных катализаторах, были следующие: 1) потенциал ионизации алканов слишком высок для образования их КР, и только многоядерные ароматические системы с низкими ПИ могут подвергаться одноэлектронному окислению, тем более, что КР алканов спектрально зафиксировать не

удавалось; 2) окислительным центром алюмосиликатов может быть только кислород; добавление молекулярного водорода в систему должно уничтожать эти центры, а следовательно, ингибировать крекинг; однако введение водорода при превращении неопентана и изобутана не влияло на активность алюмосиликатного катализатора.

Рассмотрим более детально эти аргументы Холла и Ломбардо. Собственно, сами КР алканов по причине их сильной реакционной способности можно зафиксировать, например, методом ЭПР только при 4 - 77 К [11 - 13] и малых концентрациях алканов в условиях матричной изоляции. При 77 - 100 К в результате ион-молекулярных реакций КР алканов быстро трансформируются либо в алкильные радикалы, либо стабилизируются с образованием КР алкенов. На алюмосиликатных же системах КР алканов и нейтральные радикалы рекомбинируют путем ион-молекулярных реакций до 77 К [14]. Поскольку адсорбцию алканов на алюмосиликатах, как правило, проводили при 293 К и выше, то, естественно, обнаруживали только продукты их превращения [15].

Далее, окислителем в алюмосиликатах может быть не только кислород. Образование КР происходит на галогенидах алюминия [16], на силикагеле в присутствии промоторов [17], на многовалентных металлах, в суперкислотах [18 - 21], в концентрированной H_2SO_4 [22] и на многих других системах. Более того, было показано [15], что напуск H_2 действительно не влияет на интенсивность сигналов КР алкенов, зафиксированных методом ЭПР на мордените. С другой стороны, многочисленные наблюдения [23 - 26] показывают, что сигналы ЭПР ароматических парамагнитных частиц, в том числе и КР, проявляются только в присутствии кислорода. Поэтому эффект кислорода, скорее всего, можно отнести к методическим особенностям, которые связаны, например, с образованием ионных пар, разделяемых в присутствии дикислорода [27], но не к принципиальному запрету образования КР по энергетическим соображениям, так как для получения сигналов КР алкенов на алюмосиликатах [15, 28], имеющих ПИ выше, чем у ароматических молекул, в присутствии кислорода нет необходимости. Наконец, недавно было показано, что образование КР на алюмосиликатах требует значительно меньшей энергии, чем в газовой фазе [27].

В связи с изложенным и возвращаясь к идее Франклина и Николсона о возможности протекания крекинга алканов по КР-механизму, необходимо еще раз рассмотреть структуру и свойства КР алканов.

После одноэлектронного окисления в молекуле алкана происходит заметное удлинение С–Н-связи в концевых метильных группах и несколько меньшее С–С-связей по всему углеродному скелету [11 - 13]. В отсутствие протонодонорных центров или при матричной изоляции основным направлением стабилизации КР алканов будет дегидрирование и деметилирование с образованием КР алкена или нейтрального радикала [11]. В протонной среде у крупных КР алканов (C_6), кислотные свойства которых выражены значительно слабее, чем у КР алканов C_2–C_5, стабилизация будет проходить, главным образом, за счет разрыва С–С-связи с образованием меньших молекул алканов и КР алкенов. Этот вывод согласуется с найденным экспериментально предельным отношением выходов парафинов и олефинов при крекинге алканов на цеолитах [6]. Поскольку для КР характерны димерные образования [14, 29], то все перечисленные способы стабилизации будут проходить преимущественно по ион-молекулярному механизму, включающему две частицы. Это подтверждается данными по крекингу 1.5-$^{13}C_2$-3-метилпентана на Н-мордените [30]. В работе [30] было обнаружено, что происходит перераспределение атомов ^{13}C, при котором 25% пентенов во фракции C_5 вообще его не содержат, а 6% – содержат по три атома. Аналогичное перераспределение метки было найдено при изомеризации алкенов [31].

Предотвратить ион-молекулярные реакции КР практически невозможно, так как уже при 77 К и концентрации субстрата 10^{-5} моль/г (это соответствует одной молекуле на пять элементарных ячеек цеолита) образуются димерные КР [32]. Добавление молекул воды снижает концентрацию димеров [27], кроме того, в присутствии воды уменьшается выход фракции C_5 и высших углеводородов. Общая конверсия при этом на широкопористых аморфных алюмосиликатах снижалась в 2 - 3 раза [9]; на фожазите, имеющем более узкие поры, влияние разбавления молекулами воды было не так заметно.

Таким образом, КР-механизм крекинга естественным образом объединяет представление как ионного, так и радикального маршрутов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Richardson J.T.* // J. Catal. 1967. N. 2. P. 182.
2. *Aldridge L.P., McLaughlin J.R., Pope C.G.* // Ibid. 1973. V. 30. N. 3. P. 409.
3. *Poutsma M.L., Schaffer S.R.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N. 2. P. 158.
4. *Пуцма М.Л.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 2. 422 с.
5. *Bizreh J.W., Gates B.C.* // J. Catal. 1984. V. 88. N. 1. P. 240.
6. *Хаджиев С.Н., Гайрбеков Т.М., Топчиева К.В., Россинский А.М.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 4. С. 864.
7. *Franklin J.L., Nicholson D.E.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. N. 1. P. 59.
8. *Otvos J.W., Stevenson D.P., Wagner C.D., Beek O.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. N. 12. P. 5741.

9. *McVicker G.B., Kramer G.M., Ziemiak J.J.* // J. Catal. 1983. V. 83. N. 2. P. 286.
10. *Lombardo A., Hall W.K.* // Ibid. 1988. V. 112. N. 2. P. 565.
11. *Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N. 26. P. 6836.
12. *Nunome K., Toriyama K., Iwasaki M.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N. 6. P. 2499.
13. *Iwasaki M., Toriyama K., Nunome K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. N. 12. P. 3591.
14. *Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.* // Ibid. 1987. V. 109. N. 15. P. 4496.
15. *Слинкин А.А., Кучеров А.В.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 61.
16. *Courtneidge J.L., Davies A.G.* // Acc. Chem. Res. 1987. V. 20. P. 90.
17. *Brouwer D.M.* // J. Catal. 1962. V. 1. P. 372.
18. *Dessau R.M., Shih S., Heiba E.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N. 2. P. 412.
19. *Bard A.J., Ledwith A., Shine H.J.* // Adv. Phys. Chem. 1976. V. 13. P. 155.
20. *Lewis I.C., Singer L.S.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N. 8. P. 2712.
21. *Buchanan A.C., Livingston R., Dworkin A.S., Smith G.P.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N. 4. P. 423.
22. *Carter M.K., Vincow G.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N. 1. P. 292.
23. *Липович В.Г., Сараев В.В., Латышева Л.Е., Лапердина Т.Г.* // Журн. орган. химии. 1979. Т. 49. № 8. С. 1823.
24. *Hirschler A.E.* // J. Catal. 1966. V. 5. P. 196.
25. *Локтев М.И., Слинкин А.А.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1594.
26. *Федорова Л.А., Сурин С.А., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1503.
27. *Bolshov V.A., Volodin A.M.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 46. P. 334.
28. *Shih S.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N. 20. P. 2201.
29. *Sagert N.H., Pouteau R.M.L., Bailey M.G., Sargent F.P.* // Canad. J. Chem. 1972. V. 50. N. 13. P. 2041.
30. *Daage M., Fajula F.* // J. Catal. 1983. V. 81. N. 2. P. 394.
31. *Weeks T.J., Bolton A.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1974. N. 9. P. 1676.
32. *Nagai S., Ohnishi S., Nitta I.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. N. 5. P. 1230.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.11

КОРРЕКЦИЯ СИГНАЛА ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕГО КАЛОРИМЕТРА

© 1993 г. А. А. Иванюк

Академия наук Украины
Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого, Киев

Поступила в редакцию 10.12.92 г.

Предложен доступный начинающим программистам способ расчета истинной тепловой мощности процесса для теплопроводящего калориметра по начальному участку термограммы опыта в области нерегулярного теплового режима и термограмме короткого теплового импульса. Показана пригодность метода для коррекции ступенчатых термограмм титрования и исследования кинетики медленно протекающих процессов, сопровождающихся тепловыделением, длительностью не менее трех постоянных времени калориметра.

При исследовании равновесий химических реакций методом проточной микрокалориметрии возникает необходимость сократить время эксперимента и расход реактивов. Это становится возможным, если ввести коррекцию сигнала калориметра в переходном процессе и получить значение истинной тепловой мощности до выхода сигнала на стационарный уровень.

В случае медленных (квазистационарных) реакций коррекцию термограммы можно провести по уравнению Кальве [1] или похожим способом [2], в котором используется более точная аппроксимация баллистической кривой линейной комбинацией нескольких экспонент с быстро уменьшающимися константами времени.

Метод коррекции сигнала калориметра по уравнению Кальве реализован аналоговыми средствами в работе [3].

Предложен метод коррекции термограмм на основе решения краевой задачи теплопроводности с учетом реальных теплофизических свойств и геометрии калориметрической ячейки и ее содержимого [4]. Точность метода не ниже точности исходных данных, однако трудно предсказать результат обработки ступенчатых термограмм, поскольку в расчетах будет использоваться некорректная операция численного дифференцирования сигнала, изменяющегося скачком.

Высокой верностью восстановления истинной мощности теплового процесса обладают методы с привлечением преобразования Фурье [5; 6, с. 59; 7, с. 198].

Простые приемы коррекции термограмм [1 - 3] обычно дают большую погрешность в области предрегулярного режима, более точные [4 - 7] отличаются сложными алгоритмами, реализация которых на ЭВМ доступна лишь профессиональным программистам. Динамические свойства калориметрических систем и ряд методов обработки сигнала рассмотрены в [7].

В данной работе предложена зависимость для коррекции термограмм теплопроводящего калориметра на основании того, что тепловой процесс можно представить линейной комбинацией коротких тепловых δ-импульсов, а отклик на него – линейной комбинацией откликов на эти импульсы.

Разобьем термограмму (рис. 1) исследуемого процесса и δ-импульса на участки с равным шагом. Амплитуду B отклика калориметра на тепловой процесс в точках 1, 2, 3, ..., i представим как сумму умноженных на некоторые коэффициенты ординат $A_1, A_2, \ldots, A_{n-1}, A_n$ отклика на δ-импульсы, произведенные в точках 1, 2, 3, 4, ..., i

$$B_1 = A_1K_1, \quad (1)$$

$$B_2 = A_2K_1 + A_1K_2, \quad (2)$$

$$B_3 = A_3K_1 + A_2K_2 + A_1K_3, \quad (3)$$

$$B_4 = A_4K_1 + A_3K_2 + A_2K_3 + A_1K_4, \quad (4)$$

.....

$$B_i = A_nK_{(i-n+1)} + A_{(n-1)}K_{(i-n+2)} + A_{(n-2)}K_{(i-n+3)} + \ldots + A_3K_{(i-2)} + A_2K_{(i-1)} + A_1K_i, \quad i \geq n. \quad (5)$$

Это соответствует замене исходной термограммы ступенчатой линией. Коэффициенты K_i пропорциональны истинной тепловой мощности процесса в соответствующие моменты времени. Шкала вторичного прибора калориметра обычно

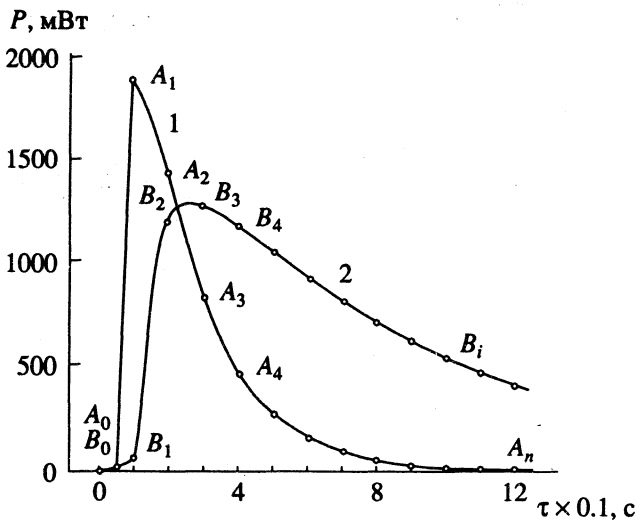


Рис. 1. *Отклик калориметра на короткий тепловой импульс (1) и исследуемый процесс (2).*

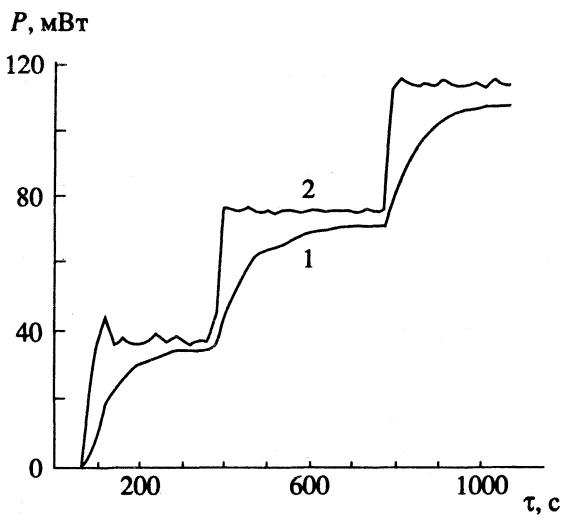


Рис. 2. *Отклик проточного калориметра на ступенчатый тепловой процесс (1) и скорректированный сигнал (2) при титровании.*

имеет дробную цену деления, поэтому введем масштабирующий множитель P и получим зависимость для расчета ординат B_{ki} скорректированной термограммы в выбранных единицах мощности

$$B_{ki} = PK_i, \qquad (6)$$

где $K_i = [B_i - A_nK_{(i-n+1)} - A_{(n-1)}K_{(i-n+2)} - A_{(n-2)}K_{(i-n+3)} - \ldots - A_3K_{(i-2)} - A_2K_{(i-1)}]/A_1$.

По зависимости (6) можно рассчитать все ординаты скорректированной термограммы, если исходную термограмму сдвинуть вправо на n шагов и первые n ординат приравнять нулю. Этим сокращается запись программы для ЭВМ, так как не нужно находить коэффициенты K_i по уравнениям (1) - (4). Множитель P находят следующим образом. Записывают ступеньку постоянной мощности W и получают нескорректированный сигнал w постоянного уровня, корректируют его по уравнению (6) при $P = 1$ и находят $K_{i\,\text{сред}}$ как среднее 20 ... 40 значений K_i на плато скорректированного сигнала и рассчитывают

$$P = W/K_{i\,\text{сред}}.$$

В термограмме исследуемого процесса и δ-импульсе необходимо устранить наклон базовой линии и привести ее к нулевому уровню. Целесообразно записывать δ-импульс на грубой шкале, что обеспечит низкий уровень шума и дрейфа нуля. Можно устранить шум скользящим сглаживанием, аппроксимируя кривую по 7 точкам полиномом 3-й степени по методу наименьших квадратов [8, с. 144].

Опыты проводили на проточном микрокалориметре ЛКБ 2277. Постоянная времени калориметра совместно с интегрирующим фильтром усилителя $\tau = 100$ с, а фильтра $\tau_ф = 4.5$ с. Суммарная скорость потока 40 мл/ч, концентрация уксусной кислоты 0.1 н., гидроксида натрия 0.05 н. Продолжительность подачи раствора гидроксида натрия при записи δ-импульса 15 с, периодичность отсчетов 20 с, кривая разбивалась на 41 участок. Ступенчатую кривую тепловой мощности также получали реакцией нейтрализации.

На рис. 2 показан исходный (1) и скорректированный (2) сигнал трех ступенек реакции нейтрализации. Хорошее восстановление ступенчатого сигнала происходит при длительности третьей ступеньки до выхода на постоянный уровень. Осцилляции скорректированного сигнала быстро затухают и мало влияют на среднее значение высоты ступеньки. Осцилляции вызваны главным образом недостаточным смешиванием реагентов при малом расходе одного из них, что видно по изломам на исходной термограмме. Ошибка восстановления амплитуды широких прямоугольных импульсов длительностью $>2\tau$ составляет 5%, т.е. такая же, как и в [5] при разбивке кривых на 250 точек и более сложном алгоритме расчета. Плавные термограммы восстанавливаются с меньшими осцилляциями.

С целью уменьшения осцилляций скорректированного сигнала необходимо отклик на δ-импульс разбить так, чтобы первой точкой был максимум кривой, передний фронт импульса можно не принимать во внимание. Логично выдержать ширину δ-импульса равной шагу разбивки кривых, практически же следует брать 0.75 часть времени появления максимума отклика на тепловой импульс длительностью 1 ... 3 с. Шаг разбив-

ки термограмм следует принять близким этому времени.

Предложенный способ коррекции сигнала теплопроводящего калориметра пригоден также для кинетических исследований химических реакций и других физико-химических процессов, сопровождающихся тепловыми эффектами. Постоянная времени калориметра должна быть меньше длительности процесса по крайней мере в 3 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 477 с.
2. *Панфилов Б.И., Вальдман А.И., Вальдман Д.И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 599.
3. *Роганов К.В., Калунянц К.А., Лебедь Д.П.* // Пром. теплотехника. 1985. Т. 7. № 1. С. 63.
4. *Артемичев В.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1482.
5. *Гордиенко П.С., Шептий В.И., Синявский В.В.* // Там же. 1982. Т. 56. № 5. С. 1312.
6. *Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. Теория и практика: Пер. с англ. М.: Химия, 1989. 176 с.
7. Termokinetics Signal Processing in Calorimetric System / Ed. by W. Zielenkiewicz. Wroclaw: Ossolineum, 1990. 275 p.
8. *Дьяконов В.П.* Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ: Справочник. М.: Наука, 1987. 240 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ДИСКУССИИ

УДК 536.7

К ВОПРОСУ О ПРЕДЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ В РАБОТУ

© 1993 г. Н. Д. Гудков

Российская академия наук, Институт почвоведения и фотосинтеза, Пущино

Поступила в редакцию 30.03.92 г.

Получено общее выражение для термодинамического предела энергетической эффективности преобразования лучистой энергии в работу с помощью системы, включающей приемник ("коллектор") излучения и "химическую" тепловую машину. Расчетная формула выведена для случая, когда плоский коллектор указанного устройства ("термохимического преобразователя") с Г-образным спектром поглощения освещается планковским излучением. Показано, в частности, что максимально возможная эффективность использования энергии неконцентрированного прямого солнечного света в наземных условиях составляет 50% и в случае полной концентрации того же излучения – 84%. Высказано несколько критических замечаний в адрес работы В.Н. Пармона, в которой (по-видимому, впервые) была дана оценка предельной эффективности термохимического преобразования солнечной энергии.

В данной работе предпринята попытка решить задачу, около десяти лет назад уже обсуждавшуюся на страницах "Журнала физической химии", о поиске "принципиальных ограничений на к.п.д." "преобразования солнечной энергии в энергию продуктов химических превращений путем смещения термодинамического равновесия при нагреве системы солнечным светом" до некоторой температуры, превышающей "температуру T_0 использования продуктов" [1].

Автор работы [1] (которая, насколько нам известно, остается единственной публикацией на указанную тему[1]) пришел к совершенно справедливому выводу, полагая, что при $T_0 = 300$ K "величина η (т.е. значение к.п.д. – *Н. Г.*) порядка 50% является предельной величиной, на которую следует ориентироваться при термохимическом преобразовании солнечной энергии". Приведенная оценка, как отмечено, верна – в том, однако, только смысле, что близкий результат (50.0% вместо 53.4 - 59.7% у автора [1]) получается из *правильной* формулы, устанавливающей термодинамический предел для *корректно* определенного коэффициента полезного действия устройства, схема функционирования которого *адекватно* реализует термохимический способ преобразования лучистой энергии в свободную энергию продуктов химической реакции (т.е., в конечном счете, в работу). Иными словами, в работе [1] содержится, по нашему мнению, ряд ошибочных посылок (см. Приложение 1), принципиальный характер которых вызывает необходимость вернуться к обсуждению вопроса, вынесенного в название настоящего сообщения. Такая необходимость оправдана, впрочем, еще и тем обстоятельством, что полученная в [1] оценка величины η справедлива лишь при использовании *неконцентрированного* солнечного света; применение концентраторов излучения позволяет, как мы увидим, существенно увеличить (до 84%) предельную эффективность рассматриваемого способа преобразования солнечной энергии.

1. Рассмотрим систему, которая в условиях стационарного обмена теплом с двумя ("горячим" и "холодным") резервуарами совершает "*полезную*" работу над внешними телами[2]. Назовем это устройство "химической" тепловой машиной, если функционирование его основано на смещении химического равновесия в системе при изменении ее температуры в интервале, заданном температурами тепловых резервуаров (о конкретной реализации подобного принципа действия тепловой машины см. Приложение 2).

Предположим теперь, что горячим резервуаром тепла для химической тепловой машины служит нагреваемое излучением тело (называемое в гелиотехнике "коллектором" (излучения)), а хо-

[1] Если не считать публикации [2] того же автора, где в качестве одного из разделов воспроизведена работа [1].

[2] Напомним, что "полезной" работой W' называют разность между полной работой W (т.е. работой против всех действующих на систему сил) и механической работой $\tilde{W}$ против сил внешнего давления, совершаемой при расширении системы: $W' = W - \tilde{W}$. В рассматриваемом случае, следовательно, $\tilde{W} = 0$.

лодным резервуаром – окружающая среда. Получим в результате "термохимический преобразователь" (лучистой энергии в работу).

Энергетической эффективностью η (к.п.д.) преобразователя назовем, как принято, отношение развиваемой им мощности N' к потоку Π_S^{in} падающего (на коллектор) излучения от внешнего источника. Умножив и разделив указанную дробь на величину q_1' (см. рис. 1), получим

$$\eta = \frac{N'}{q_1'}\frac{q_1'}{\Pi_S^{in}}. \qquad (1)$$

В согласии с теоремой Карно[3], первый сомножитель в правой части (1) не превышает величины $1 - T_0/T_1$, и, таким образом, для термодинамического предела η_m энергетической эффективности получаем

$$\eta_m = \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)\frac{q_1'}{\Pi_S^{in}} \geq \eta. \qquad (2)$$

2. Задача заключается теперь в оценке отношения q_1'/Π_S^{in} ("эффективности η_2 преобразования световой энергии в тепловую" по принятой в [1] терминологии) в тех или иных условиях облучения коллектора, при тех или иных оптических его (коллектора) свойствах и т.п. Поступим для этого следующим образом.

В согласии с первым началом термодинамики (см. рис. 1)

$$q_1' = \Pi^{in} - \Pi^{out} - q_{loss}. \qquad (3)$$

Поток Π^{in} падающего на преобразователь излучения слагается из потока Π_S^{in} и потока Π_T^{in} фонового теплового излучения, в которое "погружено" рассматриваемое нами устройство. Принимая во внимание данное обстоятельство и полагая, кроме того, $q_{loss} = 0$ (т.е. предполагая радиационные – принципиально неустранимые – потери единственными), получим из (2), (3)

$$\eta_m = \left(1 - \frac{\Pi^{out} - \Pi_T^{in}}{\Pi_S^{in}}\right)\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right). \qquad (4)$$

Формула (4) представляет собой наиболее общее выражение для предельной эффективности термохимического преобразователя лучистой энергии в работу – в том смысле, что применимость ее не ограничена той или иной конкретной схемой "химической" тепловой машины, равно как формой, оптическими и иными (например, термическими) свойствами коллектора или свойствами (спектральным составом или угловым

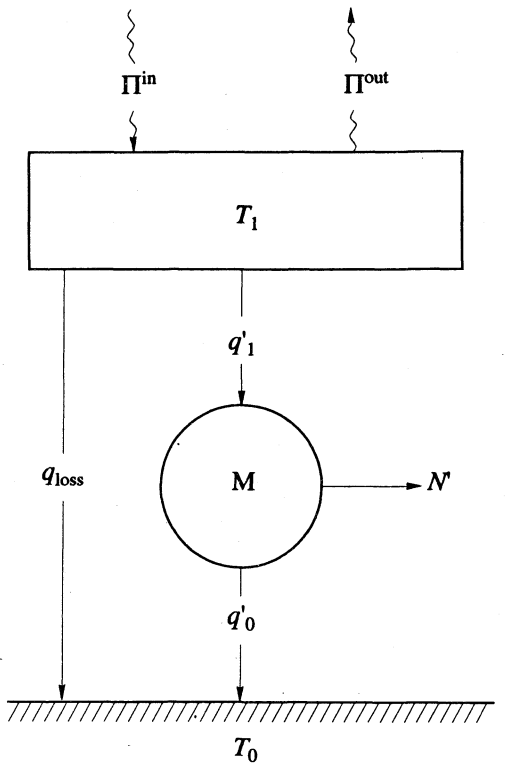


Рис. 1. *Схематическое изображение термохимического преобразователя лучистой энергии в работу; Π^{in} – поток излучения, падающего на поверхность коллектора; Π^{out} – поток излучения, покидающего ту же поверхность; q_{loss} – мощность нерадиационных тепловых потерь, обусловленных конвекцией и теплопроводностью. "Химическая" тепловая машина (М) получает от коллектора поток тепла q_1' (при температуре T_1), совершает (за единицу времени) полезную работу N', обмениваясь некоторым тепловым потоком q_0' с окружающей средой (при температуре T_0).*

распределением) преобразуемого излучения[4]. Мы проанализируем теперь выражение (4), предполагая, что свойства коллектора и падающего на него излучения удовлетворяют определенным условиям.

3. Будем считать коллектор *плоским*. Пусть с одной ("верхней") стороны он облучается *изотропным в пределах телесного угла распространения* Ω_S ($\leq 2\pi$), *нормально* падающим *планковским* излучением температуры T_S. Фоновое излучение будем считать изотропным планковским (т.е. *черным*) с температурой T_0 окружающей среды. Примем, наконец, что (для минимизации радиационных потерь) нижняя плоскость коллек-

[3] Справедливость этой теоремы применительно к простейшей модели химической тепловой машины продемонстрирована прямыми вычислениями в Приложении 3.

[4] Отметим, во избежание недоразумений, что, как ясно из вывода, формула (4) в равной мере относится к "фото-тепловым" машинам любого другого вида – будь то, например, термоэлектрический (фото)генератор или газотурбинная гелиоустановка. В термодинамическом отношении рассматриваемый способ преобразования лучистой энергии в работу лишен, следовательно, каких-либо особенностей по сравнению с любыми другими "тепловыми" способами утилизации энергии излучения.

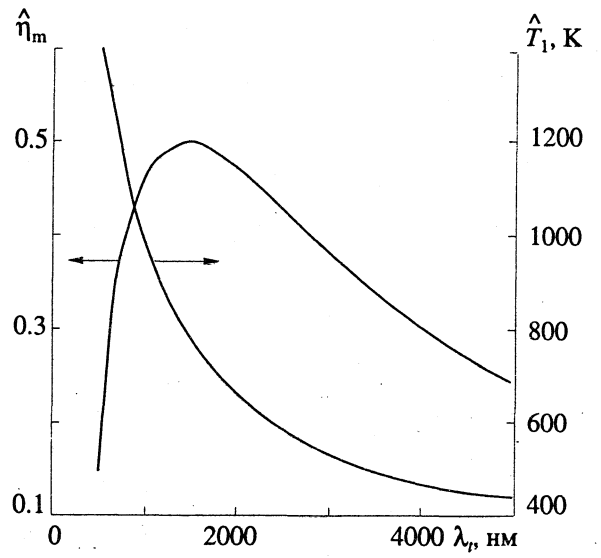


Рис. 2. *Оптимальная температура коллектора излучения ($\hat{T}_1$) и соответствующее значение предельной эффективности $\hat{\eta}_m = \eta_m(\hat{T}_1, \lambda_t)$ термохимического преобразователя при разных значениях пороговой длины волны (λ_t) в спектре поглощения коллектора. Преобразователь облучается прямым неконцентрированным солнечным светом в наземных условиях; температура окружающей среды $T_0 = 298$ K.*

тора выполнена зеркальной (и, следовательно, в согласии с законом Кирхгофа, *неизлучающей*) и что излучение, падающее на верхнюю плоскость, *полностью поглощается* в области длин волн, меньших некоторого "порогового" значения λ_t, и *не поглощается вовсе* при $\lambda > \lambda_t$.

В указанных предположениях фигурирующие в формуле (4) потоки лучистой энергии легко вычисляются, и выражение для предельного к.п.д. принимает вид

$$\eta_m = \frac{15}{\pi^4}\alpha_1^4\left[J_1 + \frac{\pi}{\tilde{\Omega}_S}(J_2 - J_3)\right](1-\alpha_3). \qquad (5)$$

Здесь

$$J_i = \int_{x_t}^{\infty} dx x^3/[\exp(\alpha_i x) - 1] \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$\alpha_1 = \frac{T_0}{T_S}, \quad \alpha_2 = 1, \quad \alpha_3 = \frac{T_0}{T_1}, \quad x_t = \frac{ch}{kT_0\lambda_t}$$

(где c – скорость света, а k и h – постоянные Больцмана и Планка соответственно), x – безразмерная переменная интегрирования и $\tilde{\Omega}_S = \Omega_S(1 - \Omega_S/4\pi)$.

4. Продифференцировав выражение (5) по T_1 и приравняв производную $\partial\eta_m/\partial T_1$ нулю, нетрудно вычислить оптимальное (доставляющее максимум величине η_m) значение $\hat{T}_1$ температуры коллектора при заданном положении λ_t порога в спектре его поглощения. Подставив величину $\hat{T}_1$ в формулу (5), найдем экстремальное значение $\hat{\eta}_m$ предельного к.п.д. как функцию пороговой длины волны.

На рис. 2 представлены результаты таких вычислений в случае, когда на преобразователь падает прямое *неконцентрированное* солнечное излучение в наземных условиях, т.е. при следующих значениях трех других (кроме λ_t) параметров, определяющих величину η_m: $T_0 = 298$ K, $T_S = 5200$ K и $\Omega_S = \Omega_{S0} = 6.81 \times 10^{-5}$ ср. Из рис. 2 следует, что зависимость $\hat{\eta}_m(\lambda_t)$ имеет отчетливо выраженный "колоколообразный" вид с максимумом при $\lambda_t^* = 1468$ нм, равным

$$\hat{\eta}_m^* = \hat{\eta}_m(\lambda_t^*)\big|_{\hat{T}_1(\lambda_t^*) = 787\ \text{K}} = 50.0\%. \qquad (6)$$

Как видно из формулы (5), предельный к.п.д. существенным образом зависит от параметра $\tilde{\Omega}_S$, т.е. от степени концентрации излучения, определяемой (в случае "идеального" концентратора) отношением $\kappa = \tilde{\Omega}_S/\tilde{\Omega}_{S0}$. Можно показать, что значение $\hat{\eta}_m^*$ монотонно увеличивается с ростом коэффициента концентрации κ и при $\kappa = \kappa_{max} = 4.61 \times 10^4$ (или, что то же, при $\Omega_S = 2\pi$) равно

$$\hat{\eta}_m^*\big|_{\hat{T}_1(\lambda_t^*) = 2271\ \text{K}} = 83.7\%. \qquad (7)$$

Отметим, что оптимальное значение пороговой длины волны $\lambda_t^* \to \infty$, если $\kappa \to \kappa_{max}$, т.е. в случае полностью концентрированного излучения максимально возможный к.п.д. достигается с коллектором, оптически толстым по всему спектру. При других значениях коэффициента κ предельный к.п.д. преобразователя с таким коллектором можно найти по формуле

$$\eta_m\big|_{\lambda_t = \infty} = \left\{1 - \frac{\pi}{\tilde{\Omega}_S}\left[\left(\frac{T_1}{T_S}\right)^4 - \left(\frac{T_0}{T_S}\right)^4\right]\right\}\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right), \qquad (8)$$

которая вытекает из (5) при $x_t = 0$. В случае *неконцентрированного* солнечного света формула (8) дает (ср. (6))

$$\tilde{\eta}_m\big|_{\hat{T}_1 = 346\ \text{K}} = 8.23\% \quad (\Omega_S = \Omega_{S0}), \qquad (9)$$

что в ~7 раз меньше величины $\hat{\eta}_m$, полученной при этих же условиях в работе [1][5].

Приложение 1

1. В работе [1] утверждается, что "основным требованием к химическим процессам для преоб-

[5] В этой работе принимается $\eta_m \approx (1 - \alpha T_1/T_S)(1 - T_0/T_1)$, где $\alpha = 1 - 1.4$ и знак "≈" относится к обоим сомножителям (ср. (8)).

разования солнечной энергии является эндоэнергетичность используемых реакций в отсутствие света" и что среди последних годятся лишь те, "у которых образование продуктов сопряжено с увеличением энтропии"... Ниже мы убедимся, однако (см. Приложение 2), что указанные "правила отбора" могут вовсе не приниматься во внимание, и что для реализации обсуждаемого способа утилизации лучистой энергии может быть выбрана, в действительности, совершенно произвольная химическая реакция при одном только и простом условии – она должна быть *обратимой* (в кинетическом, разумеется, а не термодинамическом смысле этого слова).

2. "Эффективность (к.п.д.) η термохимического преобразования солнечной энергии" вводится в [1] равенством

$$\eta = \eta_1\eta_2, \qquad (1')$$

где "эффективность η_2 преобразования солнечной энергии в тепловую с температурой T_1"[6] никак далее не определена. Равенство (1') в таком случае не может служить, очевидно, определением к.п.д. η, и, следовательно, в работе [1] вычисляется предельное значение неизвестно какой величины.

3. Не определив, как указано, величину η_2, автор [1] отсылает читателя к работе М.А. Леонтовича [3], где будто бы показано, что "значение η_2 определяется температурой Солнца $T_C \sim 5800$ K и близко значению к.п.д. классического цикла Карно

$$\eta_2 \approx 1 - \alpha T_1/T_C, \qquad (1'')$$

где α – безразмерный коэффициент, значение которого лежит в диапазоне от 1 до 1.4 и зависит от геометрии "рабочего тела" ".

Между тем в [3] вопрос об эффективности преобразования световой энергии в тепло не обсуждается вовсе, а полученная формула (1") относится к *предельному значению к.п.д.* (энергетического выхода) *при "прямом" преобразовании лучистой энергии в работу* (как например, с помощью фотоэлектрических или фотохимических явлений). Температура T_1 в (1") равна при этом температуре T_0 окружающей среды, а коэффициент α не имеет никакого отношения к "геометрии "рабочего тела" ", но зависит от коэффициента поглощения преобразователя, увеличиваясь от 1 до 4/3 при изменении первого от нуля до единицы. Более того, из полученного в [3] результата следует как раз, что *никаких* ограничений *сверху* на эффективность процесса перехода лучистой энергии в тепло термодинамика не накладывает (кроме тривиального: $\eta_2 \le 1$), и потому получить нетривиальную оценку множителя η_2 в формуле (1') невозможно, если исходить из одних только общих соображений (не вникая в "гелиотехнические" подробности).

4. Если между телом, которое нагрето излучением до некоторой температуры T_1 ("коллектором излучения"), и окружающей средой, температура которой $T_0 < T_1$, устроить тепловую машину и с ее помощью поднять на какую-то высоту какой-либо груз, то тем самым определенное количество лучистой энергии, поглощенной коллектором, будет "запасено" в форме потенциальной энергии груза. Можно поступить иначе: прежде чем поднимать груз, нагреть его до температуры коллектора, а после подъема вновь охладить до температуры T_0. Какой-либо смысл в этом видоизменении построенного преобразователя световой энергии усмотреть, конечно, трудно. Тем не менее, автор [1] предлагает поступать именно таким образом (насколько можно судить по характеру выкладок – схема преобразователя в работе отсутствует): "груз" (т.е. система, между компонентами которой возможна *эндоэргическая* реакция) нагревается до температуры T_1, а после "подъема" (с помощью фото-тепловой машины подходящего вида) вновь охлаждается до "температуры T_0 использования продуктов".

Приложение 2

Рассмотрим равновесную (при некоторой температуре T_0 и внешнем давлении p_0) систему, в которой протекает обратимая, а в остальном произвольная, вообще говоря, химическая реакция $\sum \nu_i A_i = 0$. Равновесное значение числа молекул реагента A_i пусть будет при этом n_i^0 ($i = 1, 2, \ldots$).

Как это принято при термодинамическом анализе систем, компоненты которых способны к химическим превращениям [4], предположим, что рассматриваемая реакция может идти с конечной скоростью только в присутствии катализатора, количество которого может быть ничтожным и уже по этой причине наличие или отсутствие его в системе никак не влияет на собственно термодинамические свойства последней[7]. Удалим теперь из смеси катализатор (зафиксировав тем самым число молекул i-го сорта на уровне n_i^0) и подвергнем систему *адиабатическому сжатию*, повысив таким образом ее температуру до некоторого значения $T_1 > T_0$. Система совершит при этом над внешними телами работу[8], которую обозначим через W_1.

[6] Имеется в виду температура нагретой солнечным светом системы; обозначение (здесь и далее) наше.

[7] Используется, впрочем, и другой прием: в случае, если реакция идет без катализатора, всегда можно представить себе возможным внесение в систему ингибитора реакции.

[8] Здесь и далее мы будем говорить для единообразия о работе, *произведенной системой*. Отрицательный знак этой величины (как в данном случае) будет указывать, очевидно, на то, что в действительности работа совершается *над* системой.

Повысив температуру системы без изменения исходного ее состава (равновесного для температуры T_0), мы перевели тем самым смесь в *химически неравновесное* состояние. Воспользуемся теперь данным обстоятельством. Полагая, что в нашем распоряжении есть тепловой резервуар с температурой T_1, приведем систему в контакт с ним и после внесения удаленного прежде катализатора позволим ей перейти обратимым образом и при *постоянных давлении и температуре* в новое равновесное состояние, которому будет отвечать новый состав смеси, определяемый числами n_i^1. Любая система при обратимом изотермическом процессе совершает, как известно [4], против внешних сил работу W, равную убыли ее (системы) свободной энергии: $W = -\Delta F = -\Delta G + \Delta(pV)$, где G – термодинамический потенциал и V – занимаемый системой объем. В нашем случае $p = p_1 = \text{const}$, и поэтому совершаемая работа

$$W_2 = -(\Delta G)_{p_1, T_1} + p_1 (\Delta V)_{p_1, T_1} = W_2' + \tilde{W}_2,$$

где посредством W_2' обозначена полезная составляющая полной работы $\tilde{W}_2$, равная убыли термодинамического потенциала G системы, а $\tilde{W}_2$ обозначает механическую работу против сил внешнего давления.

Работа W_2 совершается за счет изменения "теплосодержания" системы (т.е. равного убыли энтальпии теплового эффекта процесса перехода в новое состояние) и количества тепла Q_1, извлекаемого системой из теплового резервуара при температуре T_1 и связанного с изменением ее энтропии S равенством

$$Q_1 = T_1 (\Delta S)_{p_1, T_1}.$$

Удалим теперь из системы катализатор и подвергнем ее обратимому *адиабатическому расширению*, пока температура смеси не понизится до исходного значения T_0. Работу, произведенную системой в этом процессе, обозначим через W_3.

Поскольку адиабатическому расширению мы подвергли смесь, отличающуюся по составу ($n_i^1 \neq n_i^0$) от смеси, адиабатически сжимавшейся на первом этапе осуществляемого над системой цикла, то давление p_0' в системе после расширения может отличаться от исходного давления p_0. Мы подвергнем поэтому теперь систему *изотермическому сжатию* (или *расширению*, если $p_0' > p_0$) с тем, чтобы вернуть ее в состояние с исходным значением давления. Система совершает при этом некоторую работу W_4.

На последнем, пятом, этапе цикла приведем систему в контакт с "холодным" тепловым резервуаром (с температурой T_0) и (после введения катализатора) позволим ей в *изобарно-изотермических* условиях перейти в исходное, т.е. равновесное для значений T_0 и p_0, состояние. При квазистатическом характере этого перехода система совершит работу, величина которой, как и на втором этапе, будет равна убыли ее свободной энергии:

$$W_5 = -(\Delta G)_{p_0, T_0} + p_0 (\Delta V)_{p_0, T_0} = W_5' + \tilde{W}_5.$$

Извлекая из горячего резервуара количество тепла Q_1, система совершает за полный цикл работу W ($= \sum W_j$), полезная составляющая которой, W'($= W_2' + W_5'$) обусловлена, в конечном счете, смещением химического равновесия при изменении температуры системы на первой и третьей стадиях осуществленного кругового процесса. Для преобразования системы в "химическую" тепловую машину нам достаточно, следовательно, "освободиться" от механической компоненты $\tilde{W}$ суммарной работы W. Для этого дополним рассматриваемую систему (которую условно можно назвать "механо-химической" тепловой машиной) обратимым холодильником (например, холодильником Карно), и пусть система производит над ним работу $\tilde{W} = W_1 + \tilde{W}_2 + W_3 + W_4 + \tilde{W}_5$. Тем самым мы заставим холодильник извлечь некоторое количество тепла $\tilde{Q}_0$ из холодного резервуара и передать тепло $\tilde{Q}_1 = \tilde{Q}_0 + \tilde{W}$ горячему резервуару. Результатом функционирования объединенного устройства будет *одна только полезная* работа W', производство которой сопровождается поглощением тепла $Q_1' = Q_1 - \tilde{Q}_1$ при температуре T_1. Иными словами, объединенное устройство "механо-химическая тепловая машина + холодильник" будет представлять собой искомую химическую тепловую машину[9].

Отметим, что, в согласии с теоремой Карно, к.п.д. обратимой тепловой машины никак не связан с ее природой, принципом функционирования или характером производимой работы, и следовательно, величины W и Q_1, а также W' и Q_1' связаны соотношением

$$W/Q_1 = W'/Q_1' = 1 - T_0/T_1. \qquad (2')$$

Приложение 3

Пусть система, описанная в Приложении 2, представляет собой смесь двух идеальных газов, молекулы A_1 и A_2 которых могут превращаться одна в другую в результате реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2$.

[9] В случае $\tilde{W} < 0$ холодильник следует заменить, очевидно, "механической" тепловой машиной (например, машиной Карно), которая будет призводить работу $|\tilde{W}|$ над механо-химической машиной.

Воспользовавшись законом идеального газа, а также известными выражениями для термодинамического потенциала G и энтропии S смеси идеальных газов [4], нетрудно подсчитать работу, совершаемую указанной системой на каждом этапе "механо-химического" цикла, построенного в Приложении 2, а также количество тепла, получаемого системой от резервуара при температуре T_1. Опуская детали (стандартных) выкладок, приведем только их результат:

$$W_1 = n_0 \left\{ k\Delta T + \sum x_i^0 \left[T_1 \frac{d\mu_i^0}{dT_1} - T_0 \frac{d\mu_i^0}{dT_0} - \mu_i^0(T_1) + \mu_i^0(T_0) \right] \right\},$$

$$W_2 = W_2' = n_0 \left[kT_1 \sum (x_i^0 \ln x_i^0 - x_i^1 \ln x_i^1) - \Delta x_2 \Delta\mu^0(T_1) \right],$$

$$W_3 = -n_0 \left\{ k\Delta T + \sum x_i^1 \left[T_1 \frac{d\mu_i^0}{dT_1} - T_0 \frac{d\mu_i^0}{dT_0} - \mu_i^0(T_1) + \mu_i^0(T_0) \right] \right\},$$

$$W_4 = -n_0 T_0 \Delta x_2 \left[\frac{d}{dT_0} \Delta\mu^0(T_0) - \frac{d}{dT_1} \Delta\mu^0(T_1) \right],$$

$$W_5 = W_5' = -n_0 \left[kT_0 \sum (x_i^0 \ln x_i^0 - x_i^1 \ln x_i^1) - \Delta x_2 \Delta\mu^0(T_0) \right],$$

$$Q_1 = n_0 T_1 \left[k \sum (x_i^0 \ln x_i^0 - x_i^1 \ln x_i^1) - \Delta x_2 \frac{d}{dT_1} \Delta\mu^0(T_1) \right].$$

В этих формулах суммирование производится по $i = 0, 1$; $n_0 = n_1 + n_2$ – полное число молекул в газе (величина в нашем случае постоянная, так как реакция $A_1 \rightleftharpoons A_2$ сохраняет число частиц); $\Delta T = T_1 - T_0$; $x_i^j = n_i^j/n_0$ – мольная доля i-го газа в равновесном состоянии (верхний индекс $j = 0, 1$ соответствует индексу температуры T_j); $\Delta x_2 = x_2^1 - x_2^0$; $\mu_i^0 = \mu_i^0(T)$ – стандартное значение химического потенциала i-го газа при температуре T; $\Delta\mu^0(T_j) = \mu_2^0(T_j) - \mu_1^0(T_j)$; $d\mu_i^0/dT_j = d\mu_i^0/dT$ при $T = T_j$.

Для обратимого холодильника выполняется, как известно [4], равенство (обозначения имеют тот же смысл, что и в Приложении 2):

$$\tilde{Q}_0/\tilde{W} = T_0/(T_1 - T_0),$$

и следовательно, интересующее нас отношение W'/Q_1' можно записать в виде

$$\frac{W'}{Q_1'} = \frac{W'}{Q_1 - \tilde{Q}_0 - \tilde{W}} = \frac{W'}{Q_1 - \tilde{W}(1 + T_0/\Delta T)},$$

где $W' = W_2 + W_5$ и $\tilde{W} = W_1 + W_3 + W_4$.

С учетом последнего равенства выписанные выше выражения для Q_1 и W_j ($j = 1, \ldots, 5$) приводят, как легко проверить, к формуле Карно (2').

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пармон В.Н.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 4. С. 993.
2. *Пармон В.Н.* // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Наука, 1985. Ч. 1. С. 42.
3. *Леонтович М.А.* // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. № 3. С. 555.
4. *Леонтович М.А.* // Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.

Комментарий В.Н. Пармона к статье Н.Г. Гудкова будет опубликован в одном из ближайших номеров журнала.

Редколлегия

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ДИСКУССИИ

УДК 532.13

КВАЗИСТАТИЧЕСКАЯ СДВИГОВАЯ УПРУГОСТЬ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 1993 г. У. Б. Базарон

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт естественных наук, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 12.01.93 г.

Экспериментально обнаружено существование квазистатической сдвиговой упругости у вязких жидкостей со временем релаксации порядка нескольких минут.

По современным представлениям релаксация упругих сдвиговых напряжений в жидкостях связана со структурной перестройкой ближайшего окружения молекул и происходит за время, приблизительно равное времени самодиффузии молекул (для вязких жидкостей 10^{-8} - 10^{-10} с). Однако в работах [1 - 3] было обнаружено существование объемного модуля сдвига при частотах ~10^5 Гц даже у маловязких жидкостей.

В данной работе представлены результаты экспериментов, показывающие существование в вязких жидкостях квазистатической сдвиговой упругости со временем релаксации порядка нескольких минут.

Основанием для предположения о существовании квазистатической сдвиговой упругости послужило обнаружение в вязких жидкостях гидродинамического следа, появляющегося за движущимся шариком при ламинарном обтекании. След наблюдался при проецировании плоской кюветы с жидкостью на экран от точечного источника света. Удобно было наблюдать след с использованием стального шарика. Шарик поднимался и удерживался в верхней части кюветы постоянным магнитом. Затем при удалении магнита шарик опускался вниз, а на экране за движущимся шариком появлялся след в виде темной или светлой полосы в зависимости от условий проецирования и вида жидкости. Самым главным было неожиданно долгое время жизни следа. Так, в глицерине след держался 2 - 3 ч, в вазелиновом масле около 30 мин, в диэтиленгликоле 12 мин. С целью проверки, не является ли это тепловым следом, в жидкость опускали нихромовую проволочку и нагревали электрическим током. После выключения тока появившийся тепловой след исчезал за ~5 - 10 с, т.е. след обусловлен не тепловыми эффектами, а другими процессами перестройки структуры.

Такие большие времена перестройки структуры в следе приводят к предположению, что такие жидкости могут обладать квазистатической сдвиговой упругостью, мало меняющейся за несколько секунд процесса измерения. Такие измерения были проведены, и действительно удалось обнаружить у вязких жидкостей квазистатическую сдвиговую упругость.

Измерение проводилось на рычажных равноплечных весах, основным свойством которых было слабое неустойчивое равновесие. К одному концу коромысла была подвешена на нити плоская пластинка площадью 10 $см^2$. Эта пластинка погружалась в кювету с исследуемой жидкостью. Кювета имела две плоскопараллельные стенки, и пластинка устанавливалась параллельно на равном расстоянии от каждой. При измерении использовались две кюветы различной ширины: в одной – расстояние между пластинкой и стенкой было 3.9 мм, в другой – 2.4 мм. На другом конце коромысла весов находилась корзинка с грузами для уравновешивания пластинки, погруженной в жидкость.

После уравновешивания коромысло фиксировалось в этом положении, и исследуемая жидкость выдерживалась в покое в течение нескольких часов, чтобы отрелаксировали все неравновесные процессы, и жидкость пришла в состояние равновесия. Сама установка стояла на массивном фундаменте для уменьшения вибраций, возмущающих жидкость. Для проведения измерений фиксатор коромысла убирался, при этом коромысло продолжало оставаться неподвижным в состоянии равновесия. Напряжение сдвига создавалось в жидкости путем добавления в корзинку весов небольших грузиков. Смещение пластинки наблюдалось с помощью микроскопа с точностью до 1 мкм. Неустойчивость равновесия весов проверялась на воде в качестве испытуемой жидкости. При этом малый груз массой 0.8 мг выводил весы из состояния равновесия, и пластинка начинала непрерывно двигаться, пока не доходила до ограничителей.

Поведение пластинки в вязких жидкостях имело совсем другой характер. На рис. 1 в качестве

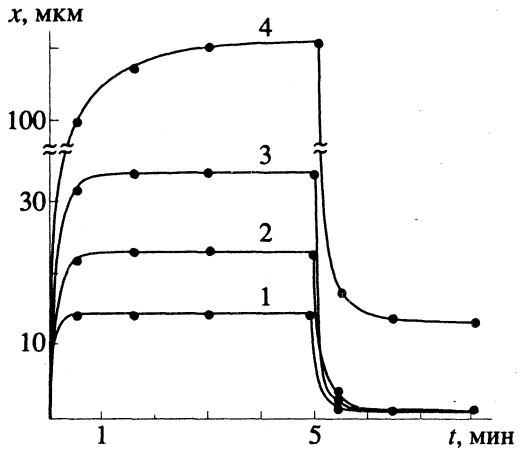


Рис. 1. *Зависимости смещения пластинки от времени при разных нагрузках: 1 – 0.8 (4 × 10^{-2}), 2 – 1.4 (7 × 10^{-2}), 3 – 2.0 (10 × 10^{-2}), 4 – 5.7 мг (28 × × 10^{-2}дин/см^2). В скобках указано напряжение сдвига. Жидкость – касторовое масло. Расстояние между пластинкой и стенкой кюветы H = 2.4 мм.*

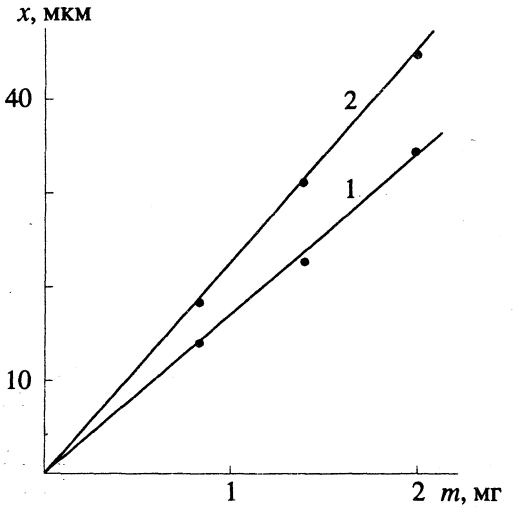


Рис. 2. *Зависимости смещения пластинки от нагрузки при различных расстояниях H: 1 – 2.4; 2 – 3.9 мм. Жидкость – касторовое масло.*

примера приведена временная зависимость движения пластинки в касторовом масле для разных напряжений сдвига. После приложения нагрузки пластинка в течение нескольких секунд перемещалась на конечное расстояние, затем ее движение резко замедлялось практически до полной остановки. После снятия нагрузки пластинка быстро возвращалась назад в положение, близкое к исходному, но полного совпадения не было вследствие остаточных деформаций, которые увеличивались с ростом нагрузки. Зависимости смещения от напряжения сдвига в касторовом масле изображены на рис. 2 для двух значений толщины слоя жидкости. В качестве смещения брались результаты измерения, проведенные через 3 мин после приложения нагрузки. Смещение оказалось пропорциональным напряжению сдвига.

Как видно из рис. 1, пластинка через несколько секунд после приложения нагрузки практически становится неподвижной. Это означает, что сумма всех сил, действующих на нее, равна нулю. Помимо нагрузки P и сдвиговой упругости жидкости имеется сила поверхностного натяжения и сила Архимеда, действующие на подвеску пластинки, а также опрокидывающая сила, отвечающая за неустойчивость весов. Последние три силы при малом смещении пропорциональны смещению и не зависят от ширины кюветы. Обозначая сумму этих сил через ax, где x – смещение, можно записать условие равновесия в следующем виде:

$$2SGx/H + ax = P, \qquad (1)$$

где S – площадь пластинки, G – модуль сдвига жидкости, H – толщина слоя жидкости между

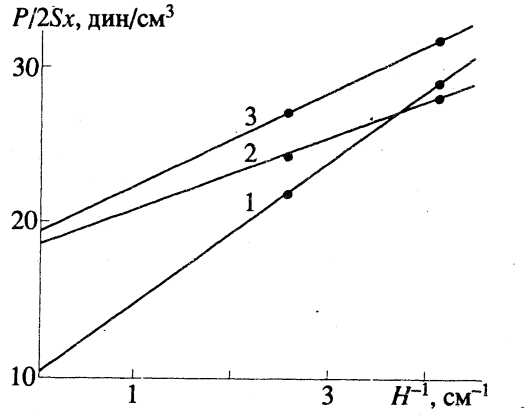


Рис. 3. *Зависимости P/2Sx от 1/H для различных жидкостей: 1 – касторовое масло, 2 – вазелиновое масло, 3 – диэтиленгликоль.*

пластинкой и стенкой кюветы. Выражение (I) можно записать в виде:

$$G/H + a/2S = P/2Sx,$$

откуда видно, что вклад от сдвиговой упругости легко выделить, проведя измерения при разных значениях H.

Из рис. 2 видно, что смещение зависит от H, а значит, жидкость обладает квазистатической сдвиговой упругостью. На рис. 3 приведены графики функций $P/2Sx = f(1/H)$, построенные по двум точкам, соответствующим H = 3.9 и 2.4 мм, для трех жидкостей. Модули сдвига оказались равны: 4.5 дин/см^2 – для касторового масла, 2.2 дин/см^2 – для вазелинового масла и 2.8 дин/см^2 – для диэтиленгликоля.

Обнаружение квазистатической сдвиговой упругости у вязких жидкостей с учетом результатов, полученных в [1 - 3], позволяет сделать вывод, что квазистатическая сдвиговая упругость присуща, по-видимому, всем жидкостям, а не только вязким, но для ее измерения у маловязких жидкостей необходимо повысить точность измерений.

Наличие сдвиговой упругости у жидкостей в квазистатическом режиме, а также при 10^5 Гц, свидетельствует о том, что в существующих представлениях о природе жидкого состояния есть серьезные пробелы. Очевидно, что в данном случае мы имеем дело с новым фундаментальным свойством жидкостей, связанным с главной проблемой физики жидкостей – природой и характером процессов перестройки ее структуры. Обнаруженное свойство имеет важное значение для правильного понимания физики жидкого состояния и для смежных с нею наук, в особенности для физикохимии поверхностных явлений дисперсных систем, почвоведения и грунтоведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. С. 799.
2. *Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В.* // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. С. 969.
3. *Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Будаев О.Р.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 1324.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124

ПРИНЦИПЫ ФЛИККЕР-ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. С. Ф. Тимашев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 11.02.93 г.

Сформулированы принципы нового типа спектроскопии – фликкер-шумовой, позволяющей на основе анализа длинновременных рядов динамических переменных, характеризующих эволюцию сложных нелинейных, в том числе природных систем, устанавливать существование взаимосвязей и их временных изменений в системах. На этой основе могут быть выявлены "предвестники" наиболее резкого, катастрофического хода эволюции природных систем.

В [1] было показано, что фурье-компонента $S(f)$ коррелятора динамической переменной $x(t)$ с зависимостью от времени t в виде интермиттанса (наличие относительно больших по величине, но достаточно коротких по протяженности всплесков (пиков) на фоне протяженных "ламинарных" областей) [2, 3] в пределе малых частот f ($f \ll (2\pi t_0)^{-1}$) обладает характерной для фликкер-шума зависимостью [1]:

$$S(f) = S_0(f) + \frac{\alpha_T}{f}\langle x_R\rangle^2, \qquad (1)$$

$$\alpha_T = \frac{2}{\pi t_0}\int_0^\infty a\left(\frac{\xi}{2\pi f t_0}\right)\cos\xi\rho(\xi)d\xi. \qquad (2)$$

Здесь t_0 – характерное время между динамическими всплесками (пиками) зависимости $x(t)$; a – нормированная амплитуда всплесков; $\langle x_R\rangle$ – усредненное значение динамической переменной $x_R(t)$ в ламинарных областях; $S_0(f)$ – фурье-компонента коррелятора переменной $x_R(t)$; $\rho(\xi)$ – функция плотности распределения всплесков (пиков). Очевидно, $\alpha_T \to 0$, если $a(\xi/2\pi f t_0)\rho(\xi) = Ae^{-p\xi}$ (A = const, $p > 0$ и $p \to 0$), что отвечает марковскому, некоррелированному характеру всплесков $x(t)$.

Существование "фликкер-шумовой" зависимости $S(f)$ для процессов с коррелированными выбросами динамических переменных дает возможность выявлять и анализировать внутренние взаимосвязи в системах на основе низкочастотных спектров соответствующих корреляторов. Хотя результат [1] выведен для случая стационарного случайного процесса [4], когда величина коррелятора

$$F(t, \tau) = \langle x_R(t)x(t+\tau)\rangle = \varphi(\tau)$$

не зависит от выбора "начального" времени t, анализ низкочастотной области спектра может оказаться продуктивным и при исследовании нестационарных случайных процессов. Зависимость $F(t, \tau)$ от t означает, что сама изучаемая система и взаимосвязи в ней изменяются в ходе наблюдаемой эволюции системы, фиксируемой по изменению динамической переменной $x(t)$. Именно такая эволюция характерна для многих природных процессов в биосфере, в глубинах Земли, в космическом пространстве, равно как и для разнообразных явлений в социальной сфере.

Анализ таких процессов на основе [1] возможен, если все время T наблюдения может быть разбито на интервалы T_i (i = 1, 2, ..., N; $\sum_{i=1}^{N} T_i = T$), продолжительность каждого из которых достаточно велика, чтобы с необходимой достоверностью (см. [1]) получить для данного интервала низкочастотный спектр коррелятора $F(T_i, \tau)$. Нестационарность случайного процесса $x(t)$ в данном случае будет фиксироваться как изменение вида низкочастотного спектра при различных временных интервалах T_i. При динамическом характере взаимосвязей в системе, приводящих к интермиттансу с низкочастотным спектром коррелятора типа $1/f^{1+\alpha}$ ($\alpha \lesssim 0.1$ - 0.3) [1, 5], такое изменение может проявляться в сдвиге характерной частоты, при которой фликкер-шум превышает регулярное значение S_0, а также в изменении параметра α_i для различных интервалов T_i.

Указанные изменения фликкер-шума – частотный сдвиг, вариации α_i – несут информацию о происходящих в системе динамических процессах и о взаимосвязях различных подсистем в рассматриваемой нелинейной системе, т.е. предлагается новый вид спектроскопии – "фликкер-шумовая". При этом динамическая переменная $x(t)$ может иметь разнообразный смысл: измеряемый параметр физических объектов; скорость химических превращений в конденсированной фазе; изменение интенсивности электромагнитных или акустических сигналов, напряженности магнитного поля вблизи выделенного участка поверхности Солнца, яркости звездных объектов, интенсивности солнечного ветра; вариация показателей

деятельности сердечной мышцы, других биоритмов, стоков рек, сейсмической или вулканической активности, численности популяций в экосистемах, индекса цен на бирже; скорость изменения прожиточного минимума и показателей общественного мнения; вариация интенсивности уличного движения и т.п.

Конечно, реальные сигналы или временные ряды, получаемые при дискретизации непрерывной информации, отличны от рассмотренной в [1] упрощенной картины: области ламинарности в них не столь протяженны, величины пиков могут сильно различаться и т.д. В таких случаях анализ может проводиться на основе разбиения реального сигнала (после выделения из него зависимости $S_0(f)$) на совокупность сигналов, получаемых, например, сканированием по величине выброса: к каждой из совокупностей относятся лишь выбросы (пики) с амплитудами, отличающимися друг от друга на небольшую величину, определяемую в соответствии с [1] таким образом, чтобы "парциальный" низкочастотный спектр имел характерный вид фликкер-шума или белого шума (при отсутствии корреляций между пиками в такой выборке).

На основе фликкер-шумовой спектроскопии, по-видимому, могут быть созданы адекватные методы определения нарушений сердечной активности, выявления "предвестников" различных природных, в том числе катастрофических явлений: землетрясений, цунами, внезапных выбросов в рудниках, экологических модуляций и модификаций [6, 7], солнечных вспышек. Интерес может представлять анализ данных длительных наблюдений нестационарных звездных объектов, особенно в близких галактиках, в частности, для установления возможных взаимосвязей между различными объектами в галактиках, между галактиками. Таким образом, фликкер-шум может стать еще одним "языком общения" с Природой и ее узнавания в самом широком смысле – от измерений физических параметров полупроводниковых материалов и кинетики физико-химических превращений в конденсированных средах [1] до прогнозирования общественно-социальных явлений и глобальных изменений в биосфере [6, 7], эволюции космических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4.
2. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 846.
3. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1992. Т. 66. № 4. С. 11.
4. *Прохоров Ю.В., Розанов Ю.А.* Теория вероятностей. М.: Наука, 1967. 496 с.
5. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
6. *Тимашев С.Ф.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2292.
7. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 165.

ХРОНИКА

ВИКТОР ПЕТРОВИЧ КОЛЕСОВ

(К 70-летию со дня рождения)

13 января 1993 года исполнилось 70 лет нашему коллеге, учителю и другу – видному ученому, доктору химических наук, профессору, лауреату Государственной премии Виктору Петровичу Колесову.

В.П. Колесов родился 13 января 1923 г. в г. Вязники Владимирской области. В 1940 г. с отличием окончил школу и поступил на Химический факультет МГУ. Учеба на Химическом факультете была прервана войной. С марта 1942 г. В.П. Колесов служил в рядах Советской Армии сначала рядовым, затем командиром орудийного расчета, с 1944 г. – командиром взвода. В 1946 г. был демобилизован и вернулся на 2-й курс Химического факультета МГУ, который окончил с отличием в 1950 г. После окончания Химического факультета МГУ В.П. Колесов был оставлен в аспирантуре. В 1953 г. блестяще защитил кандидатскую диссертацию и был приглашен для работы в одну из старейших лабораторий Химического факультета МГУ – Термохимическую лабораторию им. проф. В.Ф. Лугинина. В лугининской лаборатории появился талантливый экспериментатор и глубокий исследователь, бесконечно преданный науке и творческому поиску, с большой ответственностью относящийся к результатам исследований. В 1970 г. В.П. Колесов успешно защитил докторскую диссертацию на тему "Исследования в области термохимии фторорганических соединений".

Сфера научных интересов В.П. Колесова очень широка. В нашей стране и за рубежом В.П. Колесов известен как специалист в области термохимии элементоорганических соединений и низкотемпературной калориметрии. В.П. Колесов – автор более 170 публикаций и обзоров, которые широко цитируются отечественными и зарубежными учеными, один из авторов учебника "Термохимия" и справочника "Термические константы веществ", за работу над которым был удостоен Государственной премии.

Много внимания В.П. Колесов уделяет подготовке высококвалифицированных кадров, систематически читает лекции по спецкурсу "Термохимия" для студентов и аспирантов, под его руководством защищено 17 кандидатских диссертаций, некоторые из его учеников стали докторами наук.

Много сил и времени В.П. Колесов уделяет научно-организационной работе, являясь членом Научного совета по химической термодинамике и термохимии, членом Ученого совета Института истории естествознания и техники. Он принимал активное участие как член Оргкомитета в подготовке и проведении всех тринадцати Всесоюзных конференций по калориметрии и химической термодинамике и всех шести Всесоюзных конференций по термодинамике органических соединений.

В.П. Колесова отличает широкая научная эрудиция, высокая культура, скромность, бескорыстие и порядочность. В.П. Колесов всегда готов поделиться опытом и знанием, помочь словом и делом друзьям и коллегам.

Поздравляя Виктора Петровича с днем рождения, мы желаем ему здоровья, неиссякаемых творческих сил для продолжения любимого дела, успехов во всех начинаниях.

Ученики и коллеги

ХРОНИКА

ВЛАДИСЛАВ ИЛЬДИФОНСОВИЧ ШИМУЛИС

(К 60-летию со дня рождения)

Профессор Российского университета дружбы народов, доктор химических наук Владислав Ильдифонсович Шимулис известен своими исследованиями в области химической кинетики, катализа и адсорбции.

В.И. Шимулис родился 13 февраля 1933 г. в Свердловске. В 1957 г. он окончил Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, затем аспирантуру и в 1961 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "Исследование адсорбции и каталитических превращений некоторых углеводородов на платине". С 1962 г. В.И. Шимулис преподает в Университете дружбы народов, активно участвовал в организации кафедры физической и коллоидной химии, а в настоящее время читает курсы лекций "Квантовая химия" и "Математическое моделирование химических процессов". В 1973 г. после защиты докторской диссертации на тему "Исследование механизма каталитической реакции и структуры поверхности кристаллов и жидкостей на основе модели делокализованной адсорбции" утвержден в ученом звании профессора.

В 1987 г. В.И. Шимулису был выдан диплом на открытие свойства металлических катализаторов, находящихся в состоянии двумерного пара, равновесного с кристаллами, ускорять органические реакции. В ходе осуществления этих фундаментальных исследований он предложил оригинальные методы кинетической спектроскопии, измерения адсорбции на малых поверхностях, изучения механизма каталитических реакций.

Разработанные В.И. Шимулисом математические модели и автоматизированные системы управления технологическими процессами используются на заводах синтеза аммиака.

Результаты своих исследований В.И. Шимулис докладывал на международных научных конференциях, является автором более 200 статей. Под его руководством выполнено 16 кандидатских диссертаций, его ученики успешно работают в университетах и исследовательских институтах нашей страны, Аргентины, Бразилии, Венесуэлы, Мексики, Канады, Нигерии, Швеции, Эквадора, Японии.

В.И. Шимулис является членом Научного совета по адсорбции и членом редколлегии "Журнала физической химии" Российской академии наук, членом специализированных советов в Институте физической химии РАН и Российском университете дружбы народов.

Желаем юбиляру новых успехов во всех сферах его деятельности, доброго здоровья и семейного счастья.

Редколлегия

РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ "СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗУЧЕНИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА"

(Status and Future Developments in the Study of Transport Properties / Ed. by W. A. Wakeham, A. S. Dickinson, F. R. McCourt, V. Vesovic. Nato ASI Series C. Dordrecht; Boston; L.: Kluwer Acad. Publ. 1992. 299 p.)

Книга представляет собой сборник из двенадцати статей по основным вопросам, обсуждавшимся в Порто-Каррас (Халскидики, Греция, 29 - 31 мая 1991 г.) на научном семинаре, посвященном последним достижениям в исследованиях явлений переноса.

Все работы можно разделить на две части. Первая часть связана с традиционным теоретическим и экспериментальным рассмотрением явлений переноса основных технически важных газов и их смесей для определения потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия. Вторая часть посвящена современным экспериментальным методам, в том числе и спектральным, с применением лазерной техники, методу скрещенных пучков и использованию эффекта Зентфлебена–Бинакера для определения сечений столкновений – характерных параметров потенциальной функции.

Как указано в предисловии, написанном одним из наиболее известных ученых профессором В.А. Вейкхемом, активно работающим в области теоретических и экспериментальных исследований, семинар подтвердил, что изучение процессов межмолекулярных взаимодействий подошло к новому этапу. Расчеты с помощью современных высокоскоростных компьютеров сделали возможным использовать многопараметрические потенциалы взаимодействия молекул для изучения процессов столкновений и явлений переноса газов.

Остановимся более подробно на статьях, являющихся по существу полными обзорами последних достижений в отдельных областях изучения процессов переноса на молекулярном уровне. Первые две работы наиболее близки к основному направлению сборника. В обзоре Ван-дер-Авойрда указывается, что существуют корреляции между внутримолекулярным взаимодействием и спектрами молекул Ван-дер-Ваальса, сечениями рассеяния молекулярных пучков для систем типа атом–атом, а также непосредственная их связь с коэффициентами переноса, вириальными коэффициентами, поглощением звука, уширением спектральных линий, ядерной магнитной релаксацией и деполяризованным релеевским рассеянием. В обзоре рассматриваются полученные численными методами различные виды межмолекулярного потенциала для систем N_2–N_2, C_2H_4–C_2H_4; CO–CO; H_2–H_2; C_2H_2–C_2H_2; C_6H_6–C_6H_6; H_2O–H_2O; O_2–O_2; NH_3–NH_3; и смесей Ar–Ar–NH_3. Для смеси Ar–H_2O сделано важное заключение о большей близости этого взаимодействия к чисто ван-дер-ваальсовскому для системы Ar–Ar, чем для системы H_2O–H_2O.

В отечественной литературе потенциалы межмолекулярного взаимодействия наиболее полно систематизированы в работе И.А. Соколовой[1], в которой предложено ~150 потенциальных функций.

В обзоре Вейкхема и Весовика вначале кратко подводятся итоги экспериментальных исследований теплопроводности, вязкости и диффузии, а также термодиффузии и термотранспирации, большое внимание уделено роли поступательной и вращательной составляющих энергии. В нем отражены основные положения современной кинетической теории, которые связали коэффициенты переноса веществ с рядом сечений столкновений и потенциальной функцией взаимодействия молекул. (Теория кинетики молекулярных процессов и столкновений в последнее десятилетие успешно развивалась и в нашей стране, что нашло отражение в многочисленных публикациях.) Авторы обзора отмечают, что в 70-е годы были преодолены основные трудности при измерениях вязкости, в случае теплопроводности – положение иное. Это хорошо видно из представленных таблиц, отражающих температурные интервалы, в которых изучены теплопроводность и вязкость чистых веществ и их смесей. Благодаря удачно выбранной форме таблиц картина настолько наглядно демонстрирует сложности экспериментального изучения теплопроводности газов и их бинарных смесей, особенно по сравнению с вязкостью, что не оставляет сомнения в актуальности дальнейших исследований.

Результаты по теплопроводности веществ различных авторов имеют большие расхождения.

[1] *Соколова И.А.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТ РАН, 1990. № 6(86). С. 3 - 133.

Для изучения теплопроводности характерны использование стационарных методов в период с конца прошлого века до середины 70-х годов и переход к нестационарным, в основном к методу нестационарно нагретой нити. По мнению авторов обзора, это единственная в мире методика, обеспечивающая повышенную точность данных (например, для теплопроводности разреженных газов ~0.2 - 0.5%). Однако расхождения результатов оставались, и в качестве причины авторы указывают на развитие конвекции, хотя неоднократно экспериментально и теоретически было показано, что ее влияние не должно иметь места при определении теплопроводности. По нашему мнению, основанному на анализе экспериментов для основных технически важных газов, главным критерием достоверности результатов является полная оценка термической аккомодации (энергообмена на границе газ–твердое тело) при изучении теплопроводности, как в области разреженных, так и умеренно плотных газов. Она позволяет согласовать огромный массив накопленных экспериментальных данных, полученных стационарными и нестационарными методами. Последней публикацией, анализирующей экспериментальные данные по теплопроводности за прошедшие 10 лет, в том числе полученные методом нестационарно нагретой нити Вейкхемом и Весовиком, является обзор Н.Х. Зиминой и соавт.[2]

Сборник содержит также целую группу работ по изучению ван-дер-ваальсовского взаимодействия молекул методами современного спектрального анализа. Приводятся данные по сечениям рассеяния, определенные с использованием молекулярных пучков, для систем атом–атом на примере ряда конкретных систем (Kr–Kr, Ar–Ar), а также рассеяние He на двух- и многоатомных молекулах с вращательными степенями свободы (N_2, O_2, CO и CH_4, CO_2, C_2H_2). Особенно подробно рассмотрены ранее полученные характеристики системы $He–N_2$ и уделено внимание сечениям рассеяния для систем $Ar–N_2$, Ar–CO, $Ar–O_2$, а также $K–N_2$, $K–CO_2$, $K–C_2H_2$. Показана необходимость дополнительных сведений об анизотропии систем при рассмотрении формы потенциальных поверхностей.

Изучению влияния эффекта Зентфлебена и Бинакера на процессы переноса газов и деполяризованного релеевского рассеяния, связанного с несферической частью межмолекулярного взаимодействия, посвящена работа Германца. Работа Лью, вторая по этому вопросу, носит чисто теоретический характер.

В работе Мак-Корта подробно анализируется современное состояние кинетической теории на основе квантово-механического подхода как для одно-, так и для многоатомных газов, а также для их бинарных смесей.

Основная задача при исследовании процессов переноса состоит в получении теоретических соотношений, отражающих молекулярные взаимодействия, которые позволили бы определить коэффициенты переноса в широком диапазоне параметров в областях, либо недоступных для непосредственных экспериментальных измерений, либо требующих больших затрат в постановке эксперимента. Из материалов сборника можно сделать вывод, что эта задача остается до сих пор нерешенной, несмотря на прогресс в теории и повышение точности эксперимента. В настоящий момент имеется теоретическая база, но использовать ее не представляется возможным из-за достаточно произвольного выбора межмолекулярного потенциала взаимодействия, а также невозможности точного определения его параметров.

Постоянные функции взаимодействия можно оценить только из коэффициентов переноса. Но до сих пор нет хорошего согласования данных разных авторов по теплопроводности, вязкости и диффузии.

Как указывает в заключение профессор Бинакер, возникло положение, при котором только новые идеи помогут разрешить ситуацию. Одной из таких идей можно считать изучение роли термической аккомодации и ее аномалии в области умеренно плотных газов, где прежде ею пренебрегали, и влияния физико-химических процессов в межфазном слое газ–твердое тело на молекулярный энергообмен.

Сборник интересен в первую очередь тем, что он знакомит с современными успехами и трудностями зарубежных ученых в изучении явлений переноса. В каждой главе книги приведена обширная библиография. Сборник полезен для физикохимиков, научных работников в области изучения химических процессов на молекулярном уровне и кинетики молекулярных столкновений, а также широкому кругу специалистов, работающих в смежных областях науки. Он может быть использован как учебное пособие для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Н.Х. Зимина

[2] *Зимина Н.Х., Климова Т.Ф., Кузьмина Е.В.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТ РАН, 1992. № 3(95).