ISSN 0044-4537
Том 74, Номер 10
Октябрь 2000



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru



“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 10 2000 Октябрь

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 117810 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 10, 2000

Псевдофазная и компартментальная кинетические модели фотореакций в мицеллах
И. В. Соболева, М. Г. Кузьмин 1735

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость, энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса *трис*-ацетилацетоната хрома(III) в интервале 5–320 K
В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, В. В. Ногтева, П. А. Стабников, И. К. Игуменов 1745

Расчет термодинамических характеристик жидких углеводородов на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия
Е. В. Саблин, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов 1750

Влияние растворителя на параметры конформационного равновесия гетероциклических соединений
В. В. Клочков, Р. А. Шайхутдинов, А. З. Назырова 1757

Моделирование взаимных переходов перитектического и эвтектического равновесий в двойных и тройных системах
К. А. Халдояниди 1761

Манганиты ряда $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$: кислородная стехиометрия, термические свойства и диффузия кислорода
С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова, А. А. Босак, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль, Н. А. Бабушкина, Л. М. Белова 1765

Изохорная теплоемкость *н*-бутанола в интервале 541.4–639.12 K
Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов, И. М. Абдурахманов 1769

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика образования полиядерных гидроксокомплексов железа(III), хрома(III) и скандия(III) в водных растворах
М. Н. Копылович, Н. А. Ипонова, А. К. Баев, А. М. Кириллов 1772

Образование индоанилинового красителя на частицах серебряного и медно-серебряных гидрозолей
А. В. Должикова, М. Эспиноза, В. В. Цветков, В. Д. Ягодовский 1776

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические характеристики сольватации макрогетероциклов с фрагментами тиадиазола в органических растворителях
Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев, Р. П. Смирнов, В. В. Сироткина 1782

Электропроводность водных растворов и константа гидролиза гидрохлорида гидроксиламина в интервале от 0 до 50°C
А. А. Силков 1786

Поверхностные свойства водных растворов сильных электролитов и их высаливающее (всаливающее) действие
А. А. Пендин, П. К. Леонтьевская 1792

Распределение галогенфенолов в экстракционных системах с бензолом и бутилацетатом
Я. И. Коренман, И. В. Груздев, Б. М. Кондратенок 1798

Комплексообразование 8-оксихинолина с ионами меди(II) в водном растворе поверхностно-активных веществ
Л. М. Раменская, А. Н. Алексеева, Е. П. Гришина 1802

Протолитическое равновесие фенола в основном
и возбужденном электронных состояниях в водном растворе
О. Н. Чайковская, Р. Т. Кузнецова, И. В. Соколова, Н. Б. Сультимова 1806

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование структуры фтороксидов графита методом ИК-фурье-спектроскопии
В. Н. Митькин, И. М. Оглезнева, Н. Ф. Юданов 1810

Моделирование структуры воды в широком диапазоне температур
методом молекулярной динамики
А. В. Егоров, А. В. Комолкин, В. И. Чижик, Х. А. Падро, Э. Гвардиа 1817

Потенциальные кривые димера золота
А. Д. Смирнов 1823

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Формирование поверхностных наноструктур
халькогенидов кадмия из атомно-молекулярных пучков
Ю. К. Ежовский, А. И. Клюйков 1828

Определение коэффициентов диффузии в жидких металлах капиллярными методами
И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко 1832

Адсорбционные свойства пористых тел с фторорганической поверхностью
Т. М. Рощина, А. Л. Астахов, К. Б. Гуревич, Г. В. Лисичкин 1839

Статистическая термодинамика адсорбции смеси криптона и ксенона
на цеолите NaX в приближении идеального адсорбционного раствора
Е. А. Устинов, Л. А. Ващенко, В. В. Катальникова 1845

Моделирование адсорбции смесей органических соединений активным углем из растворов
М. Е. Взнуздаев, Е. А. Устинов 1852

Влияние степени упорядоченности распределения алюминия в каркасе
на сорбционные свойства морденита
Н. А. Абышов, Дж. И. Мирзаи, Ш. Д. Осман-заде, Э. И. Ахмедов 1859

Термодинамический расчет обогащения поверхностного слоя
бинарных медных сплавов легирующим компонентом и вакансиями
Ю. Я. Андреев, А. Е. Кутырев 1862

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сопоставление моделей кинетики многокомпонентного ионного обмена.
Возможность немонотонного решения
Н. А. Тихонов 1868

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетическая модель фотосистемы II высших растений
Г. В. Лебедева, Н. Е. Беляева, Г. Ю. Ризниченко, А. Б. Рубин, О. В. Дёмин 1874

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Применение метода диэлектрометрии для изучения особенностей
ионной полимеризации эпоксиаминной модельной системы
Г. Ф. Новиков, Т. Л. Елизарова, А. В. Чукалин, Б. А. Розенберг 1884

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические характеристики термической диссоциации арсенатов кадмия
Б. К. Касенов, Г. Ж. Макитова, Е. С. Мустафин 1889

Температурная зависимость константы диссоциации и произведения
активностей гидроксида кальция в водных растворах
В. М. Перелыгин, Н. М. Подгорнова, А. И. Ситников 1892

Термодинамические свойства гексаборидов тяжелых РЗЭ
по данным калориметрических измерений в области 5–300 K
Н. Н. Сирота, В. В. Новиков, В. А. Винокуров 1895

Стандартная энтальпия сгорания и образования этиопорфирина-I
Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин, В. В. Черников 1899

Энтальпии образования газообразных ионов в насыщенном паре над хлоридом цезия
А. М. Погребной, Л. С. Кудин, А. Ю. Кузнецов 1901

Спектральные параметры ЯКР ^{127}I в ряду ICH_2R
Г. К. Семин, С. И. Гущин, Е. В. Брюхова 1904

Взаимосвязь орбитальных экспонент и химической жесткости атомов
С. Г. Гагарин 1907

ДИСКУССИИ

Фундаментальные параметры удерживания в газовой хроматографии
имеют термодинамическую природу и не допускают двоякой интерпретации
В. А. Даванков 1911

ХРОНИКА

Борис Петрович Никольский (1900–1990) 1918

Contents

Vol. 74, No. 10, 2000

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

The Pseudophase and Compartmental Kinetic Models of Photoreactions in Micelles
I. V. Soboleva and M. G. Kuz'min 1735

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Heat Capacity, Entropy, Enthalpy, and Reduced Gibbs Energy of Chromium(III) *Tris*-Acetylacetonate in the Temperature Range 5–320 K
V. N. Naumov, G. I. Frolova, V. V. Nogteva, P. A. Stabnikov, and I. K. Igumenov 1745

Calculations of the Thermodynamic Characteristics of Liquid Hydrocarbons Based on Intermolecular Interaction Potentials
E. V. Sablin, A. V. Klinov, G. S. D'yakonov, and S. G. D'yakonov 1750

Solvent Effects on the Conformational Equilibrium Parameters of Heterocyclic Compounds
V. V. Klochkov, R. A. Shaikhutdinov, and A. Z. Nazyrova 1757

Modeling of Mutual Transitions between Peritectic and Eutectic Equilibria in Binary and Ternary Systems
K. A. Khaldoyanidi 1761

Manganites of the $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$ Series: Oxygen Stoichiometry, Thermal Properties, and Oxygen Diffusion
S. N. Mudretsova, A. F. Maiorova, A. A. Bosak, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul', N. A. Babushkina, and L. M. Belova 1765

The Isochoric Heat Capacity of *n*-Butanol in the Temperature Range 541.4–639.12 K
G. V. Stepanov, K. A. Shakhbanov, and I. M. Abdurakhmanov† 1769

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Kinetics of the Formation of Polynuclear Hydroxo Complexes of Iron(III), Chromium(III), and Scandium(III) in Aqueous Solutions
M. N. Kopylovich, N. A. Iponova, A. K. Baev, and A. M. Kirillov 1772

The Formation of Indoaniline Dye on Silver and Copper-Silver Hydrosol Particles
A. V. Dolzhikova, M. Espinoza, V. V. Tsvetkov, and V. D. Yagodovskii 1776

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Thermodynamic Characteristics of Solvation of Macroheterorings with Thiadiazole Fragments in Organic Solvents
G. R. Berezina, Yu. G. Vorob'ev, R. P. Smirnov, and V. V. Sirotkina 1782

Electrical Conductivity of Aqueous Solutions and the Hydrolysis Constant of Hydroxylamine Hydrochloride in the Temperature Range 0–50°C
A. A. Silkov 1786

The Surface Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes and Their Salting out (Salting in) Action
A. A. Pendin and P. K. Leont'evskaya 1792

The Distribution of Halogenated Phenols in Extraction Systems with Benzene and Butyl Acetate
Ya. I. Korenman, I. V. Gruzdev, and B. M. Kondratenok 1798

Formation of 8-Hydroxyquinoline Complexes with Copper(II) Ions in Aqueous Solutions of Surface-Active Substances
L. M. Ramenskaya, A. N. Alekseeva, and E. P. Grishina 1802

Protolytic Equilibrium of Phenol in the Ground and Excited States in Aqueous Solution
O. N. Chaikovskaya, R. T. Kuznetsova, I. V. Sokolova, and N. B. Sul'timova 1806

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Fourier-Transform IR Study of the Structure of Graphite Fluorooxides
V. N. Mit'kin, I. M. Oglezneva, and N. F. Yudanov 1810

Molecular Dynamics Simulation of the Structure of Water in a Wide Temperature Range
A. V. Egorov, A. V. Komolkin, V. I. Chizhik, Kh. A. Padro, and E. Gvardia 1817

Potential Energy Curves of Gold Dimer
A. D. Smirnov 1823

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Formation of Surface Nanostructures of Cadmium Chalcogenides from Atomic–Molecular Beams
Yu. K. Ezhovskii and A. I. Klyuikov 1828

Determination of the Diffusion Coefficient for Liquid Metals by the Capillary Method
I. A. Novokhatskii and I. V. Yaroshenko 1832

Adsorption Properties of Porous Materials with Organofluoric Surface
T. M. Roshchina, A. L. Astakhov, K. B. Gurevich, and G. V. Lisichkin 1839

Statistical Thermodynamics of the Adsorption of a Mixture of Krypton and Xenon on Zeolite NaX in the Approximation of an Ideal Adsorption Solution
E. A. Ustinov, L. A. Vashchenko, V. V. Katal'nikova 1845

Modeling of the Adsorption of Mixtures of Organic Compounds by Activated Carbon from Solutions
M. E. Vznuzdaev and E. A. Ustinov 1852

The Influence of the Degree of Aluminum Distribution Ordering in the Lattice on the Sorption Properties of Mordenite
N. A. Abyshov, Dzh. I. Mirzai, Sh. D. Osman-zade, and E. I. Akhmedov 1859

A Thermodynamic Calculation of the Enrichment of the Surface Layer of Binary Copper-Based Alloys in Dopant Atoms and Vacancies
Yu. Ya. Andreev and A. E. Kutyrev 1862

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Comparison of Models of Multicomponent Ion Exchange Kinetics: The Existence of a Nonmonotonic Solution
N. A. Tikhonov 1868

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Kinetic Model of Photosystem II of Higher Green Plants
G. V. Lebedeva, N. E. Belyaeva, G. Yu. Riznichenko, A. B. Rubin, and O. V. Demin 1874

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

A Dielectric Spectrometry Study of Ionic Polymerization in a Model Epoxyamine System
G. F. Novikov, T. L. Elizarova, A. V. Chukalin, and B. A. Rosenberg 1884

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Characteristics of the Thermal Dissociation of Cadmium Arsenates
B. K. Kasenov, G. Zh. Makitova, and E. S. Mustafin 1889

Temperature Dependence of the Dissociation Constant for Calcium Hydroxide in Saturated Aqueous Solutions
V. M. Perelygin, N. M. Podgornova, and A. I. Sitnikov 1892

Thermodynamic Functions for Heavy Rare-Earth Hexaborides as Measured by Calorimetry in the Temperature Range from 5 to 300 K
N. N. Sirota, V. V. Novikov, and V. A. Vinokurov 1895

Standard Enthalpies of Combustion and Formation of Etioporphyrin-I
D. R. Zakirov, M. I. Bazanov, A. V. Volkov, A. S. Semeikin, and V. V. Chernikov 1899

Enthalpies of Formation of the Ions Present in the Saturated Vapor over Cesium Chloride
A. M. Pogrebnoi, L. S. Kudin, and A. Yu. Kuznetsov 1901

^{127}I NQR Spectral Parameters for a Series of ICH_2R Compounds
G. K. Semin, S. I. Gushchin, and E. V. Bryukhova 1904

Relation between the Orbital Exponents and Chemical Rigidity of Atoms
S. G. Gagarin 1907

DISCUSSIONS

Fundamental Retention Parameters in Gas Chromatography Are of a Thermodynamic Nature and Do Not Permit an Ambiguous Interpretation
V. A. Davankov 1911

CHRONICLE

Boris Petrovich Nikol'skii (1900–1990) 1918

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1735–1744

УДК 541.14

ПСЕВДОФАЗНАЯ И КОМПАРТМЕНТАЛЬНАЯ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФОТОРЕАКЦИЙ В МИЦЕЛЛАХ

© 2000 г. И. В. Соболева, М. Г. Кузьмин

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

Поступила в редакцию 02.08.99 г.

Проанализированы условия применимости двух существующих в настоящее время методов описания кинетики химических реакций в мицеллярных растворах: псевдофазной и компартментальной моделей. Показано, что главным критерием применимости псевдофазной модели является малая (<0.5) величина отношения констант скорости реакции и межфазного обмена реагентом (это условие выполняется, когда константа скорости реакции ниже диффузионной, а коэффициент межфазного распределения хотя бы одного из реагентов ниже, чем 10^3). Экспериментально исследована кинетика реакций фотопереноса электрона в мицеллах додецилсульфата натрия на примере двух зондов, гидрофобного (пирен) и гидрофильного ($Ru(bipy)_3^{2+}$) в присутствии акцепторов и доноров электрона с различными коэффициентами межфазного распределения. Одновременно проведено численное моделирование кинетики для широкого набора констант скорости межфазного обмена и реакции. Установлено, что различие внутримицеллярных констант скорости тушения, полученных по псевдофазной и компартментальной моделям, не превышает 20%, когда константа скорости внутримицеллярной реакции меньше, чем константа скорости выхода реагента из мицелл.

Проблема влияния среды на реакционную способность молекул имеет первостепенное значение для понимания физико-химических основ химических реакций в биомембранах, органеллах, а также искусственных молекулярных устройствах. Одной из простейших моделей молекулярно организованных систем являются мицеллы, широко применяемые в различных исследованиях.

Использование люминесцентных зондов в сочетании с импульсными исследованиями кинетики люминесценции в нано- и пикосекундном диапазонах позволяет детально изучить кинетику быстрых фотореакций в таких системах и выявить основные факторы, определяющие их кинетическое поведение. В первую очередь необходимо отметить два таких фактора: влияние локального микроокружения реагентов на движущую силу и энергию активации реакции, с одной стороны, и влияние компартментализации реагентов в ограниченном пространстве на кинетику реакций, с другой. Существуют два основных подхода к реакциям в мицеллах, различающихся используемыми кинетическими моделями.

Более простая псевдофазная модель рассматривает мицеллярные растворы как двухфазные системы, состоящие из объемной (водной) фазы и мицеллярной микрофазы, находящихся в равновесии между собой. Концентрации реагентов в каждой из фаз предполагаются соответствующими их коэффициентам межфазного распределения. При этом мицеллы рассматриваются как псевдофаза, включающая в себя не только ядро мицелл, но и их ближайшее окружение, отличающееся по своим свойствам от объемной фазы. Предполагается, что все молекулы зонда, находящиеся в микрофазе, обладающей достаточно высокой подвижностью, имеют идентичные свойства благодаря быстрому усреднению локального микроокружения. Это позволяет рассматривать реакции в каждой из фаз с позиций обычной гомогенной химической кинетики и приводит к моноэкспоненциальной кинетике гибели возбужденных молекул как в отсутствие, так и в присутствии реагентов, если скорость протекающих реакций гораздо меньше скорости обмена реагентами между фазами.

Компартментальная модель, напротив, рассматривает мицеллярный раствор как набор микрореакторов, которые содержит разное количество молекул реагентов в соответствии с некоторой функцией распределения. При этом предполагается, что скорость реакции в каждой из мицелл пропорциональна числу молекул данного реагента в данной мицелле. Такая модель не накладывает ограничений на относительные скорости реакции и обмена реагентами между мицеллами и между мицеллой и объемной фазой и в общем случае приводит к неэкспоненциальной гибели возбужденных молекул.

Целью настоящей работы было проанализировать условия применимости указанных моделей и точность определения констант скорости

реакций при их использовании в экспериментальных исследованиях кинетики затухании люминесценции. Получены аналитические выражения, позволяющие наглядно сравнивать два типа кинетического описания реакций в мицеллярных растворах, проведено моделирование кинетики реакций в мицеллярных растворах и экспериментально исследована кинетика фотопереноса электрона на примере двух типов реагентов, различающихся природой солюбилизации.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ В МИЦЕЛЛАХ

Компартментальная модель была разработана авторами [1, 2] с целью объяснить неэкспоненциальный характер кинетики затухания люминесценции ряда зондов и дать возможность определять константы скорости фотореакций из экспериментальных данных по кинетике затухания люминесценции зондов. Она рассматривает мицеллы как индивидуальные образования, в которых скорость реакций пропорциональна числу молекул реагента. Обычно предполагают, что относительное количество мицелл $P(n)$ с данным числом молекул реагента n подчиняется распределению Пуассона

$$P(n) = c^n \exp(-c)/n!, \qquad (1)$$

где $c = [Q]_t/([M] + 1/K_b)$ – среднее число молекул реагента, приходящихся на одну мицеллу; $[Q]_t$ – суммарная молярная концентрация реагента в мицеллярном растворе; K_b – константа связывания реагента мицеллами; $[M] = ([S] - ККМ)/z$ – молярная концентрация мицелл; [S] и ККМ – общая молярная концентрация поверхностно-активного вещества (ПАВ) и критическая концентрация мицеллообразования; z – среднее число молекул ПАВ в мицелле (число агрегации). Это соответствует бесконечному ряду равновесий с одинаковыми константами связывания K_b:

$$M + Q \underset{}{\overset{K_b}{\rightleftharpoons}} MQ \overset{K_b[Q]_b}{\rightleftharpoons} MQ_2 \overset{K_b[Q]_b}{\rightleftharpoons} MQ_3 \overset{K_b[Q]_b}{\rightleftharpoons} MQ_4 \ldots, \qquad (2)$$

где $[Q]_b = [Q]_t/(K_b[M] + 1)$ – концентрация реагента в объемной фазе. В случае, когда концентрация зонда мала (т.е. мицеллы содержат не более одной молекулы зонда – небольшая часть по одной молекуле, а большинство не содержит их вовсе), и он достаточно прочно связан с мицеллой, а реагент может мигрировать между мицеллами (путем их слияния) и из мицелл в объемную фазу и обратно с константами скорости k_h, k_{out} и k_{in} соответственно, такая модель дает следующее выражение для кинетики затухания люминесценции зонда:

$$I(t) = I_0 \exp\{-A_2 t - A_3[1 - \exp(-A_4 t)]\}, \qquad (3)$$

где I_0 – интенсивность люминесценции в начальный момент времени и

$$A_2 = 1/\tau_0 + ck_{rm}(k_{out} + k_h[M])/(k_{rm} + k_{out} + k_h[M]), \qquad (4)$$

$$A_3 = ck_{rm}^2/(k_{rm} + k_{out} + k_h[M])^2, \qquad (5)$$

$$A_4 = (k_{rm} + k_{out} + k_h[M]). \qquad (6)$$

Здесь $k_0 = 1/\tau_0$ – константа скорости затухания люминесценции зонда в отсутствие тушителя; k_{rm} – константа скорости первого порядка реакции (тушения) в таких мицеллах, где находится одна молекула реагента; $K_b = k_{in}/k_{out}$. Если $k_h[M] \ll k_{out}$ и $k_h \ll k_{in}$, то выражения (4)–(6) упрощаются и приобретают вид

$$A_2 = 1/\tau_0 + ck_{rm}k_{out}/A_4 = 1/\tau_0 + ck_{rm}/(1 + k_{rm}k_{out}), \qquad (7)$$

$$A_3 = c(k_{rm}/A_4)^2 = c/(1 + k_{out}/k_{rm})^2, \qquad (8)$$

$$A_4 = k_{out} + k_{rm} = k_{rm}(1 + k_{out}/k_{rm}). \qquad (9)$$

В общем случае затухание люминесценции зонда в присутствии тушителя является неэкспоненциальным и константы скорости реакции k_{rm} и выхода реагента из мицелл k_{out}, а также константы связывания K_b и число агрегации z могут быть получены из экспериментальных кривых затухания люминесценции при различных концентрациях тушителя и мицелл в растворе методом глобального анализа [3]. Коэффициенты A_2, A_3 и A_4 могут быть выражены как функции k_{rm}, c и параметра k_{out}/k_{rm}. Когда $k_{out}/k_{rm} \gg 1$, амплитуда A_3 неэкспоненциальной компоненты $[1 - \exp(-A_4 t)]$ становится малой по сравнению с $A_2 t$ в изучаемом диапазоне времен, и затухание люминесценции оказывается практически моноэкспоненциальным даже в присутствии тушителя.

Псевдофазная модель рассматривает мицеллы как отдельную фазу (псевдофазу), где кинетика реакций описывается обычными законами химической кинетики реакций в гомогенных растворах. Предполагается, что скорость протекающих реакций гораздо меньше скорости установления равновесного распределения реагентов между фазами. Когда концентрация реагента значительно превышает концентрацию зонда, получаем экспоненциальный закон затухания люминесценции

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \qquad (10)$$

где

$$1/\tau = 1/\tau_0 + k_r[Q]_m, \quad (11)$$

τ_0 – время затухания люминесценции зонда в отсутствие реагента, $k_r = k_{rm}V_m$ – константа скорости второго порядка для реакции возбужденных молекул зонда с Q, а $[Q]_m$ – локальная концентрация реагента в мицеллярной фазе

$$[Q]_m = [Q]_t/\{1/\rho + V_m([S] - KKM)\}. \quad (12)$$

Здесь $\rho = [Q]_m/[Q]_b = K_b/V_m$ – коэффициент распределения реагента между мицеллярной и объемной фазами; $V_m = zV_s$ – мольный объем мицелл; z – число агрегации; V_s – мольный объем ПАВ; $x = V_s([S] - KKM)$ – объемная доля мицеллярной фазы (пропорциональная концентрации мицелл $[M] = ([S] - KKM)/z$). Для определения бимолекулярной константы скорости реакции k_r и коэффициента распределения ρ необходимо измерить кинетику затухания люминесценции зонда при различных концентрациях тушителя и ПАВ. Если она практически экспоненциальна как в отсутствие, так и в присутствии тушителя, то сначала определяют эффективные константы тушения Штерна–Фольмера K_R из зависимости $1/\tau$ от общей концентрации тушителя

$$\tau_0/\tau = 1 + K_Q[Q]_t, \quad (13)$$

а затем из наклона зависимости $1/K_Q$ от концентрации ПАВ

$$1/K_Q = 1/\rho k_r\tau_0 + (V_s/k_r\tau_0)([S] - KKM) \quad (14)$$

находят k_r, зная V_s и KKM.

В том случае, когда зонд не полностью связан с мицеллами, а распределен между мицеллярной и объемной фазами, получается биэкспоненциальная кинетика затухания суммарной люминесценции за счет того, что скорости реакций в этих фазах отличаются между собой вследствие различия как констант скорости, так и локальных концентраций.

УСЛОВИЯ МОНОЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОСТИ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗОНДОВ В ПРИСУТСТВИИ ТУШИТЕЛЕЙ

В принципе кинетика затухания люминесценции зонда в мицеллах должна быть неэкспоненциальной и состоять из начальной неэкспоненциальной части (последний член уравнения (3)) и экспоненциального "хвоста". Начальное значение $\mathrm{tg}\alpha$ (α – угол наклона графика $\ln I(t)$ от t) равно $1/\tau_0 + ck_{rm}$, а конечное значение $\mathrm{tg}\alpha$ ("хвоста") равно $1/\tau_0 + c/(1/k_{rm} + 1/k_{out})$, т.е. меньшей из величин $1/\tau_0 + ck_{rm}$ или $1/\tau_0 + ck_{out}$. Таким образом, затухание оказывается практически моноэкспоненциальным, когда $k_{rm} \ll k_{out}$, и существенно неэкспоненциальным, когда $k_{rm} \gg k_{out}$. Относительная амплитуда неэкспоненциальной компоненты A_3 не может превышать среднего числа молекул реагента на одну мицеллу c и зависит от параметра k_{out}/k_{rm} (уравнение (5)). Неэкспоненциальная компонента становится несущественной, когда $A_3 < 0.01$ или $k_{out}/k_{rm} > 10n^{1/2}$. При этом условии выражения (11)–(14) упрощаются, различие между результатами компартментальной и псевдофазной моделей исчезает, и кинетика затухания люминесценции оказывается практически моноэкспоненциальной. Таким образом, могут наблюдаться два вида кинетики затухания люминесценции зондов в мицеллах в присутствии тушителей.

1. Неэкспоненциальное затухание, когда скорость внутримицеллярной реакции выше скорости выхода реагента или зонда из мицелл. Тогда из кинетических кривых затухания люминесценции при различных концентрациях тушителя и мицелл можно определить все три коэффициента A_2, A_3, A_4 и константы скорости k_{rm}, k_{out} и k_{in} методом глобального анализа.

2. Практически моноэкспоненциальное затухание (амплитуда $A_3 < 0.01$), когда скорость реакции меньше скорости выхода реагента из мицелл. В таком случае только одна из констант скорости (k_{rm} либо k_{in}) может быть определена с использованием любого из рассматриваемых методов.

Как уже отмечалось выше, коэффициенты A_2, A_3 и A_4 могут быть выражены как функции k_{rm}, c и параметра k_{out}/k_{rm}. При $k_{out}/k_{rm} > 10$ величина $(A_2 - 1/\tau_0)/ck_{rm}$ практически совпадает с k_{rm}, а $A_3 < 0.001$ и вклад неэкспоненциальной компоненты $\{1 - \exp(-A_4t)\}$ в кинетику затухания люминесценции зонда становится несущественным. При этом условии уравнение (3) вырождается:

$$I(t) = I_0\exp[-(1/\tau_0 + ck_{rm})t]. \quad (15)$$

Таким образом, при $k_{out}/k_{rm} > 10$ кинетика затухания люминесценции зонда в компартментальной и псевдофазной моделях описывается одинаковыми выражениями. Только при $k_{out}/k_{rm} < 1$ амплитуда неэкспоненциальной части $A_3 > 0.25\,c$, отношение значений $\mathrm{tg}\alpha$ для начального и конечного наклонов >2, и затухание становится чисто неэкспоненциальным.

Кинетика затухания может также быть экспоненциальной в том случае, когда значение k_{rm} превышает k_{out} более, чем на порядок, так как неэкспоненциальная компонента "гибнет" гораздо быстрее, чем хвост и может не проявиться во временной шкале эксперимента. В этом случае регистрируемый наклон хвоста выражается уравнениями (13)–(14), но получаемая константа является константой скорости входа тушителя в

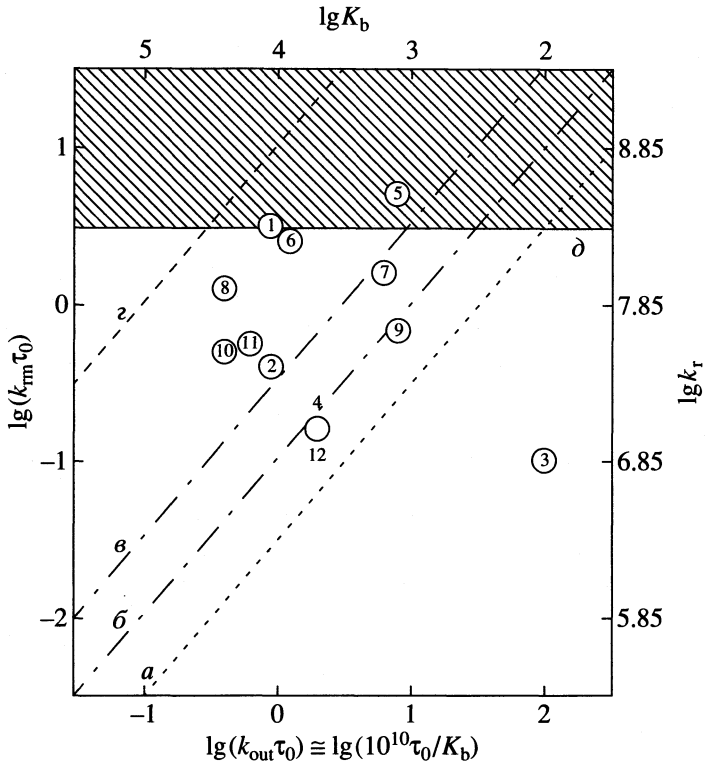


Рис. 1. Диаграмма зависимости характера затухания люминесценции зонда от величин k_{out} и k_{rm}, экспериментальные точки соответствуют изученным системам (номера соответствуют табл. 3); A_3 = 0.001 (*а*), 0.008 (*б*), 0.006 (*в*) и 0.8*c* (*г*); k_r = 0.97 (*а*), 0.91 (*б*) и 0.75 $k_{rm}V_m$ (*в*), *г* – $k_z = 0.9k_{out}$; *д* – диффузионный предел; V_m = 0.12 дм^3, τ_0 = 300 нс.

мицеллу, а не внутримицеллярной константой скорости фотопереноса электрона

$$1/\tau_Q = A_2 \approx 1/\tau_0 + k_{out}[Q]_m = 1/\tau_0 + k_r[Q]_b \quad (16)$$

(реакция контролируется скоростью входа тушителя в мицеллу из объемной фазы). Для того, чтобы в этом случае получить истинную константу скорости внутримицеллярного тушения, необходимо использовать технику с лучшим временным разрешением.

Таблица 1. Выражения для параметров *a*, *b*, A_2, A_3, A_4 при $k_{out} \ll k_{rm}$ (I), $k_{rm} = k_{out}$ (II) и $k_{out} \gg k_{rm}$ (III)

Параметр	I	II	III
$k_{rm}\tau_0/b$	$k_{rm}\tau_0$	2 $k_{rm}\tau_0$	$k_{out}\tau_0$
$b = 1/(1 + k_{out}/k_{rm})$	$1 - k_{rm}/k_{out}$	0.5	k_{out}/k_{rm}
$A_2 - 1/\tau_0$	$k_{out}\, c = k_{in}[Q]_b$	0.5 $k_{rm}\, c$	$k_{rm}\, c$
$A_3 = b^2c$	c (<5)	0.25 c	$(k_{rm}/k_{out})^2\, c$
$A_4 = k_{rm}/b$	k_{rm}	2 k_{rm}	k_{out}

Примечание. Для всех случаев $ab = k_{rm}\tau_0$. В интервале I получено неэкспоненциальное затухание ($c > 1$), в интервале II – неэкспоненциальное затухание ($c \ll 1$) и внемицеллярный диффузионный контроль; в интервале III – экспоненциальное затухание и внутримицеллярный кинетических контроль.

В табл. 1 представлены выражения для коэффициентов A_2, A_3 и A_4, полученные для разных соотношений k_{out} и k_{rm}.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ

Для оценки реальной границы точности определения констант скорости тушения в псевдофазной модели было проведено моделирование кинетики затухания люминесценции зонда с помощью уравнения (3) при различных значениях коэффициентов A_2, A_3 и A_4, полученные кинетические кривые проанализированы в рамках псевдофазной модели с использованием времен затухания экспоненциальной части кинетических кривых. Для анализа условий экспоненциальности затухания люминесценции зондов в присутствии тушителей и компьютерного моделирования кинетики затухания люминесценции удобно представить (3) в виде функции безразмерных параметров *a* (суммарная константа скорости тушения и выхода тушителя из мицеллы), *b* (относительная константа скорости тушения в мицеллах, содержащих одну молекулу тушителя) и *c* (концентрация тушителя, выраженная средним числом молекул тушителя на одну мицеллу), отражающих условия протекания реакции и межфазного обмена

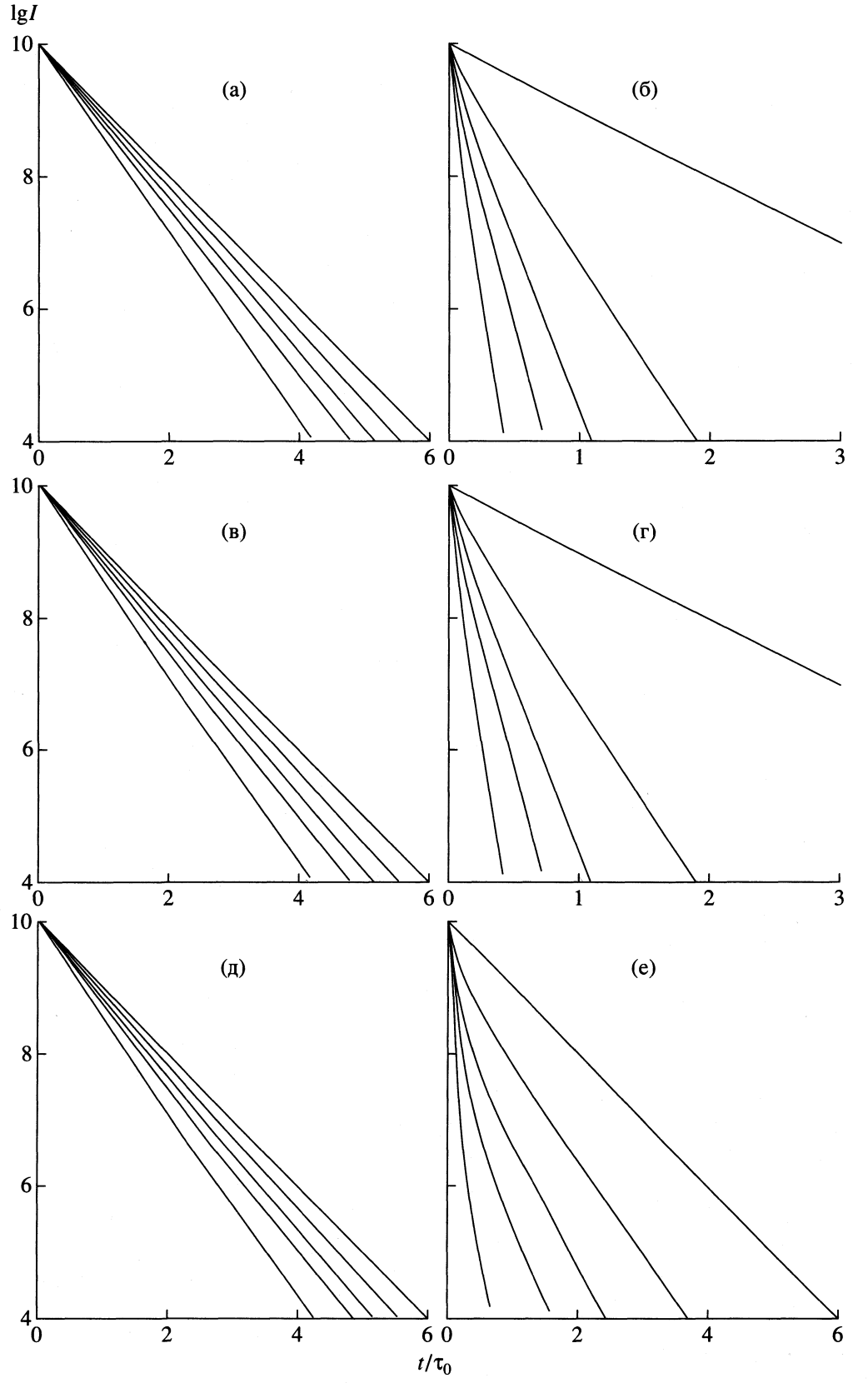


Рис. 2. Кинетические кривые затухания люминесценции, моделированные для различных b (а–г–0.5; д, е – 0.9), k_{rm} (а, в, д – 1×10^6; б, г, е – 4×10^7 c^{-1}) и k_{out} (д – 1.1×10^5, а, в – 1×10^6, e – 4.4×10^6; б, г – 4×10^7 c^{-1}) по уравнению (17).

Таблица 2. Константы скорости ($k_r \times 10^{-6}$, M^{-1} c^{-1}) внутримицеллярного тушения, полученные по псевдофазной модели из кинетических кривых затухания люминесценции, моделированных по уравнению Инфельта–Тачиа для разных k_{rm} (c^{-1}) и b

b	$k_{rm} = 1.0 \times 10^6$	$k_{rm} = 1.0 \times 10^7$	$k_{rm} = 4.0 \times 10^7$
0.20	0.86 (14)	8.0 (20)	3.2 (20)
0.25	0.80 (20)	7.5 (25)	3.0 (25)
0.30	0.79 (21)	6.7 (33)	2.8 (30)
0.50	0.78 (22)	5.2 (48)	2.0 (50)
0.70	0.77 (23)	3.5 (65)	1.2 (70)
0.90	0.74 (26)	1.9 (80)	4.3 (90)

Примечание. Величины в скобках представляют отклонения полученных значений k_{rm} от исходных, использованных для моделирования, %. При расчете k_{rm} из k_r использовали значения $V_m = 0.12$ дм^3 для SDS.

реагента, и используя в качестве переменной безразмерное время t/τ_0:

$$I(t/\tau_0) = I_0 \exp\{-[1 + abc(1-b)](t/\tau_0) - b^2 c[1 - \exp(-a(t/\tau_0))]\}. \quad (17)$$

Здесь

$$A_2 = [1 + abc(1-b)]/\tau_0, \quad (18)$$

$$A_3 = b^2 c, \quad (19)$$

$$A_4 = a/\tau_0 \quad (20)$$

или

$$a = (k_{rm} + k_{out} + k_h[M])\tau_0 = A_4\tau_0, \quad (21)$$

$$b = k_{rm}/(k_{rm} + k_{out} + k_h[M]) = 1/[1 + (A_2\tau_0 - 1)/A_3A_4\tau_0], \quad (22)$$

$$c = A_3[1 + (A_2\tau_0 - 1)/A_3A_4\tau_0]^2. \quad (23)$$

На рис. 2 представлены примеры моделированных по уравнению (17) кинетических кривых затухания люминесценции для различных значений a, b, c. Моделирование проводилось на PC IBM-486DX, с использованием программы Microcal Origin. В табл. 2 приведены псевдомономолекулярные константы скорости внутримицеллярного тушения $k_{rm} = k_r/V_m$, рассчитанные в рамках псевдофазной модели (уравнения (13), (14)) из моделированных кинетических кривых для разных значений k_{rm} и b. В случае явно нелинейных кинетических кривых использовалось значение $\mathrm{tg}\alpha$ для "хвоста" кривых. Видно, что даже для сравнительно быстрых реакций ($k_{rm} = 4 \times 10^7$ c^{-1}) вблизи диффузионного предела ошибка в определении констант по псевдофазной модели не превышает 50%, если $b \le 0.5$ (т.е. $K_b < 250$ M^{-1}). В полулогарифмической шкале, которая обычно используется для представления зависимости констант скорости такие отклонения составляют 0.3 логарифмические единицы, что соответствует обычному разбросу экспериментальных данных для гомогенных растворов.

Из табл. 2 видно, что отклонения в полученных значениях констант скорости увеличиваются с ростом b и k_{rm}. Для относительно медленных реакций фотопереноса электрона ($k_{rm} \approx 10^6$ c^{-1}) отклонения не превышают 30% для всех использованных b. Если же тушение лимитируется диффузией, достаточно надежные значения k_{rm} могут быть получены по псевдофазной модели только для систем с $b < 0.2$, т.е. для тушителей, имеющих высокую константу скорости выхода ($k_{out} > 2 \times 10^8$ c^{-1}) и маленькую величину $K_b < 50$ M^{-1}.

ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРА ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗОНДА ОТ ВЕЛИЧИН k_{out} И k_{rm}

Условия, которые определяют вид кинетических кривых затухания люминесценции и возможности применения моноэкспоненциального приближения (псевдофазной модели) представлены наглядно на рис. 1 в виде функции двух параметров k_{out} и k_{rm}. Диагональ r соответствует величине $k_{out}/k_{rm} = 3$ и все системы, которые попадают (в координатах $k_{out}\tau_0$ и $k_{rm}\tau_0$) в область, расположенную ниже этой диагонали, дают практически моноэкспоненциальное затухание. В противоположность этому, если система попадает в область над диагональю, в ней будет наблюдаться явное неэкспоненциальное затухание. Эта диаграмма очень удобна при выбора тушителей и условий эксперимента для определения констант скорости тушения.

Для изучения действительной реакционной способности необходимо выбирать реакции, константы скорости которых не контролируются диффузией, т.е. заметно меньше констант скорости диффузии (для реакций второго порядка $k_r \ll k_{diff} = 8RT/3000\eta$ (M^{-1} c^{-1}), где η – вязкость среды, Пз) или $k_{rm} < 2 \times 10^7$ c^{-1}. При этом наименьшее значение k_{rm}, которое можно измерить, определяется минимально измеряемой разностью времен жизни зонда τ (обычно ~5%, т.е. $\tau_0/\tau > 1.05$) и максимальной концентрацией тушителя. Слишком высокая концентрация реагента ($c > 5$) изменяет структуру мицелл [4]. Более того, при очень высокой концентрации тушителя распределение тушителя по мицеллам может не подчиняться распределению Пуассона, что нарушает одно из основных предположений компартментальной модели. Таким образом, минимально измеряемая величина k_{rm} составляет $0.05/c\tau_0 = 0.01/\tau_0$ или ~10^5 c^{-1} для зонда, время жизни возбужденного состояния которого

100 нс, а диапазон величин k_{rm}, доступный для измерений, составляет два порядка (10^5–10^7 c^{-1}). Величину k_r для некоторых реакций, например, переноса электрона, можно заранее оценить из ее энергетики, используя эмпирическое уравнение Веллера [5]

$$\lg k_r = \lg k_{diff} - \lg\{1 + b\exp[(\Delta G_{et}/2 + \\ + [\Delta G_{et}^2/4 + (\Delta G_0^{\neq})^2]^{1/2})/RT]\}, \quad (24)$$

где k_{diff} – константа скорости диффузии в данной среде (мицелле), ΔG_{et} – изменение энергии Гиббса в данной реакции, $\Delta G_0^{\neq} \approx 0.1$ эВ – энергия активации изоэргической реакции, $b = k_{-diff}/k_r^0$ – параметр, меняющийся в пределах от 0.1 до 4 для различных реакций переноса электрона, $\Delta G_e \approx \approx FE(D^+/D) - FE(A/A^-) - E^*$, F – постоянная Фарадея, $E(D^+/D)$ и $E(A/A^-)$ – редокс-потенциалы донора и акцептора электрона, E^* – энергия возбуждения зонда. Аналогичные уравнения применимы и для ряда других реакций. Так, для переноса протона $\Delta G_0^{\neq} \approx 0.1$ эВ и $b = 1$ [6].

Величина константы скорости выхода k_{out} может быть оценена из константы связывания реагента $K_b = k_{in}/k_{out}$. Для различных мицеллярных систем константы скорости входа в мицеллы молекул с $K_b > 1$ M^{-1} близки к величине константы скорости диффузии в водной фазе (~10^{10} $M^{-1}c^{-1}$ [7, 8]), что дает $k_{out} \approx 10^{10}/K_b < 10^9$ c^{-1}, так как константа K_b должна быть больше, чем 10 M^{-1} ($\rho > 0.5$), чтобы обеспечить достаточную концентрацию реагента в мицеллярной фазе. Таким образом, при использовании реагентов, для которых $10^5 < k_{rm} < 10^7$ c^{-1} и $K_b < 10^3$ M^{-1} ($\rho < 50$), наблюдается практически моноэкспоненциальное затухание. Использование псевдофазной модели дает достаточно хорошую точность для реагентов с $10 < K_b < 2 \times \times 10^{10}/k_{rm}$ (M^{-1}) или $5 < \rho < 1 \times 10^9/k_{rm}$.

Таким образом, для того, чтобы определить константу скорости внутримицеллярной реакции, необходимо экспериментально измерить кинетические кривые затухания люминесценции при различных концентрациях реагента и мицелл. Компартментальная модель может быть применена для определения k_{rm}, k_{out}, K_b, и c из этих кинетических кривых с использованием глобального анализа или линейного фитинга по уравнениям (13)–(14). Псевдофазная модель может быть использована только в случае практически моноэкспоненциального затухания.

На рис. 1 в области, находящейся под диагональю *а* ($k_{out}/k_{rm} > 10$, $A_3 < 0.008c$) величина k_r может быть определена с использованием псевдофазной модели с точностью лучше, чем 10%. В этой области и компартментальная модель не позволяет определить никакую другую константу, кроме k_{rm}. Даже в тех случаях, когда амплитуда A_3 существенно увеличивается (между диагоналями *а* и *б*, где $0.01c < A_3 < 0.25c$ и $1 < k_{out}/k_{rm} < 10$), отклонения от экспоненциальности еще не очень существенны (соотношение начального и конечного наклона меньше 2) и константа k_r, полученная из наклона "хвоста", отличается от истинного значения не более, чем на 50% в меньшую сторону. На самом деле компартментальную модель необходимо использовать только в области, находящейся над диагональю *в*, когда $k_{out}/k_{rm} < 1$. Эта модель позволяет определить константы k_{rm}, k_{out}, K_b и величину $\langle z\rangle$ с достаточной степенью точности, только когда $k_{out}/k_{rm} < 3$ (область над диагональю *б*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве люминесцентных зондов использовали пирен (Py) и *трис*-(2,2'-бипиридил)-рутений(II) хлорид ($Ru(bipy)_3^{2+}$). Пирен (ACROS) дважды перекристаллизовывали из абсолютного этанола, $Ru(bipy)_3^{2+}$ (Aldrich) использовали без дальнейшей очистки. Все использованные тушители (Aldrich) перекристаллизовывали из этанола или бензола, кроме тех случаев, которые описаны ниже.

При тушении пирена использовали следующие тушители: 1,2-дицианбензол (перекристаллизовывали из гексана), 4-хлорбензонитрил, диэтиламин и 2-аминопиридин. Для тушения возбужденных молекул ($Ru(bipy)_3^{2+}$) использовали: толухинон (трижды сублимированный), 1,3-динитробензол, 3-нитробензальдегид, 4-хлорнитробензол, 4-фторнитробензол, 4-нитротолуол, 4-нитроанизол и хинальдиновую кислоту.

Додецилсульфат натрия (SDS) (BDH, особой чистоты) использовали без дальнейшей очистки. Для приготовления мицеллярных растворов использовали дистиллированную воду. Исходные растворы зондов и тушителей в мицеллах SDS озвучивали на ультразвуковой установке для полной солюбилизации. Растворы для стационарных и импульсных измерений приготовляли путем смешения исходных растворов и мицеллярного раствора для получения необходимой концентрации. Концентрации зондов и тушителей контролировали по спектрам поглощения. Концентрация SDS в мицеллярных растворах составляла от 40 до 200 мМ, пирена – 1 мМ и $Ru(bipy)_3^{2+}$ – 10 мМ. Концентрацию тушителя подбирали так, чтобы $\langle n\rangle$ лежало в пределах 0.1–5. Все измерения проводили в присутствии воздуха.

Таблица 3. Тушение зондов в мицеллах SDS

№	Тушитель	ΔG°_{et}, эВ	k_{rm}, мкс$^{-1}$	k_r, М$^{-1}$ мкс$^{-1}$	ρ
		*Py, τ_0 = 178 нс [10]			
1	I	−0.81	(18)	(80), 220	(50), 100
2	II	−0.09	2.3	28	100
3	III	0.02	0.54	6.5	~1
4	IV	0.03	0.97	12	50
		*Ru(bipy)$_3^{2+}$, τ_0 = 420 нс			
5	V	−0.57	12	140	30
6	VI	0.0	5.4	65	160
7	VII	0.21	3.7	45	40
8	VIII	0.25	3.0	36	540
9	IX	0.32	1.6	19	30
10	X	0.40	1.3	16	50
11	XI	0.46	1.3	16	400
12	XII	0.89	0.4	4.8	100

Примечание. В скобках приведены значения, определенные по компартментальной модели, остальные – по псевдофазной модели. Обозначения тушителей: I – 1,2-дицианобензол, II – 4-хлорбензонитрил, III – диэтиламин, IV – 2-аминопиридин, V – толухинон, VI – 1,3-динитробензол, VII – 3-нитробензальдегид, VIII – 4-хлорнитробензол, IX – 4-фторнитробензол, X – 4-нитротолуол, XI – 4-нитроанизол, XII – хинальдиновая кислота.

Для стационарных измерений использовали спектрофотометр Specord M-40 и спектрофлуориметр Perkin-Elmer LS-50. Кинетические кривые затухания флуоресценции Py измеряли на длине волны регистрации 370 нм на установке время-коррелированного счета одиночных фотонов с длиной волны возбуждения λ_{ex} = 320 нм с использованием лазера на красителях [9]. Кинетику затухания люминесценции *Ru(bipy)$_3^{2+}$ регистрировали на длине волны 600–620 нм на аналогичной установке время-коррелированного счета одиночных фотонов с использованием искры, длительностью ~1 нс. Возбуждающий свет выделяли набором фильтров с широкой полосой пропускания в области 420–460 нм. Все измерения проводили при 20°C, и интенсивность в максимуме кинетических кривых составляла 10^4. Время затухания люминесценции *Ru(bipy)$_3^{2+}$ в разных растворах мицелл SDS в отсутствие тушителя менялось в интервале 380–420 нс (возможно вследствие различной концентрации растворенного кислорода или неконтролируемых примесей), но во всех сериях экспериментов использовали образцы с одинаковым значением τ_0. Различие в τ_0 не влияет на полученные значения k_r.

На рис. 3 представлены примеры полученных кинетических кривых затухания люминесценции в мицеллах SDS в присутствии тушителей. Для большей части изученных систем наблюдалось практически моноэкспоненциальное затухание (рис. 3а) и константы скорости тушения (табл. 3) рассчитывали по псевдофазной модели (уравнения (13), (14)) из линейной зависимости τ_0/τ_Q от $[Q]_t$ и $1/K_R$ от $V_s([S] - KKM)$.

Только при тушении *Py таким сильным акцептором как 1,2-дицианбензолом (ΔG°_{et} = −0.8 эВ) и при тушении *Ru(bipy)$_3^{2+}$ 1,3-динитробензолом и 4-хлорнитробензолом, реакция с которыми контролируется диффузией, наблюдается существенная неэкспоненциальность в широком диапазоне концентраций тушителя (рис. 3б). В этом случае для определения k_{rm} и k_{out} необходимо использовать компартментальную модель и глобальный анализ [3]. Константы скорости в системе Py–1,2-дицианбензол определяли с помощью обратной свертки с использованием нелинейного метода наименьших квадратов на компьютере IBM RISC 6000. Константы скорости тушения (табл. 3), рассчитанные для этой системы в рамках псевдофазной модели по экспоненциальному "хвосту" кинетической кривой (k_{rm} = 5.4 мкс$^{-1}$) в 3 раза меньше, чем полученная по компартментальной модели (k_{rm} = = 18 мкс$^{-1}$, k_{out}/k_{rm} = 0.3 М$^{-1}$) [10]. Затухание люминесценции *Ru(bipy)$_3^{2+}$ в мицеллах SDS в присутствии 1,3-динитробензола и 4-хлорнитробензола было существенно неэкспоненциальным лишь при больших концентрациях тушителей $c > 1$.

Точки, соответствующие всем исследованным системам, приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что существенная неэкспоненциальность наблюдается для систем (1, 6, 8) с k_{rm} близкими к константам скорости диффузионно контролируемой реакции, которой соответствует область выше диагонали *б* ($k_{out}/k_{rm} < 0.6$). Для других систем кинетические кривые очень мало отклоняются от экспоненциальности и разность в величинах k_{rm}, полученных по псевдофазной и компартментальной моделям не превышает 50% даже для k_{out}/k_{rm} в интервале от 1 до 3 (2, 5, 10, 11). Не наблюдается отклонений от экспоненциальности, если $k_{out}/k_{rm} > 3$ и k_{rm}, рассчитанная по псевдофазной модели, практически совпадает с истинной величиной константы скорости внутримицеллярного тушения.

Ранее [11, 12] при изучении тушения *Ru(bipy)$_3^{2+}$ 1,3-динитробензолом мы наблюдали различие зависимостей отношения квантовых выходов люминесценции φ_0/φ_Q и времен жизни τ_0/τ_Q от концентрации тушителя (в ~1.5 раза) и объяснили его статическим тушением (т.е. комплексообразованием в основном состоянии). В соответствии с

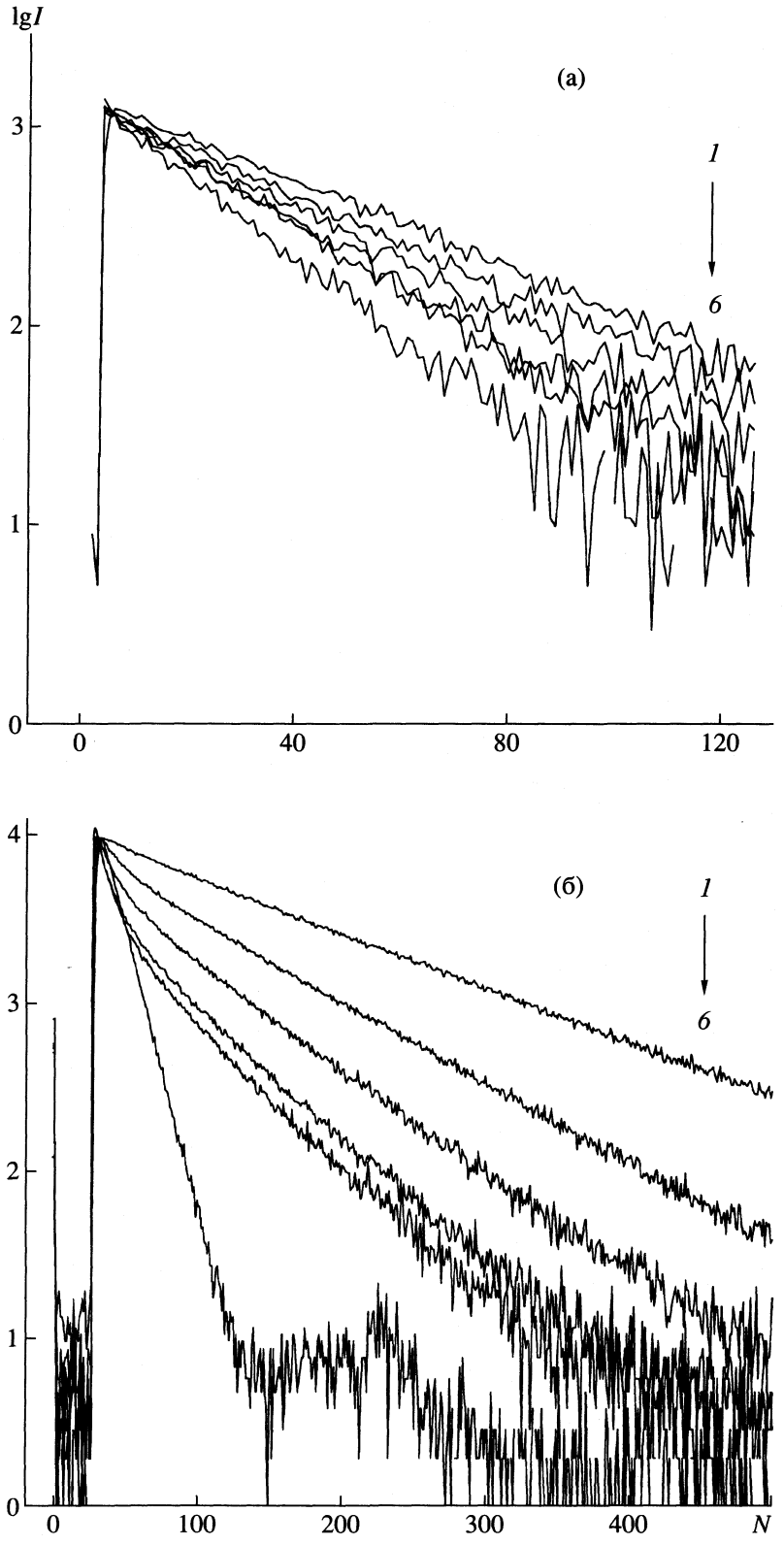


Рис. 3. Кинетические кривые затухания люминесценции: а – *$Ru(bipy)_3^{2+}$ в мицеллах SDS ([SDS] – 80 мМ) при различных концентрациях хинальдиновой кислоты: *1* – 0, *2* – 1.4, *3* – 2.8, *4* – 4.2, *5* – 5.6, *6* – 8.4 мМ (развертка 10 нс/канал) [11]; б – пирена в мицеллах SDS ([SDS] – 20 мМ) в присутствии 1,2-дицианбензола: *1* – 0, *2* – 0.4, *3* – 0.8, *4* – 12, *5* – 14 мМ; *6* – стандарт с временем жизни 19.1 нс (развертка 1.306 нс/канал) [10]; *N* – номер канала.

приведенным выше анализом более вероятной причиной такого различия является неэкспоненциальность затухания люминесценции, которая приводит к заниженным величинам τ_0/τ_Q, полученным по псевдофазной модели. Тем не менее точность определения k_r в этом случае лучше 50%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных и моделированных кинетических кривых затухания люминесценции в мицеллярных растворах в присутствии реагента (тушителя люминесценции) показывает, что основным фактором, определяющим характер кинетики затухания люминесценции и возможности определения констант скорости реакции и обмена тушителем между мицеллами и объемной фазой, является соотношение констант скорости реакции и выхода реагента из мицеллы k_{out}/k_{rm}. Это соотношение может быть грубо оценено заранее исходя из энергетики данной реакции и коэффициента распределения реагента между водой и мицеллами (или подходящим растворителем) и уточнено после экспериментального изучения кинетики затухания люминесценции зонда в присутствии различных концентраций реагента (с целью обоснования допустимости применения псевдофазной модели).

Возможны три различных типа кинетики затухания люминесценции в мицеллярных растворах в присутствии реагента.

1. Неэкспоненциальное затухание люминесценции, при котором все константы скорости (внутримицеллярной реакции, входа и выхода реагента из мицеллы) могут быть определены из экспериментально получаемых кинетических кривых, наблюдается только в том случае, когда $k_{rm} > k_{out}$, а концентрация реагента в мицеллах достаточно велика (~1 молекулы реагента на мицеллу).

2. Близкое к экспоненциальному затухание люминесценции наблюдается в том случае, когда $k_{rm} < k_{out}$. При этом константа скорости внутримицеллярного тушения k_{rm} является лимитирующим скорость реакции фактором и может быть непосредственно определена из экспериментальных данных.

3. Затухание люминесценции, близкое к экспоненциальному, наблюдается также и в том случае, когда $k_{rm} > k_{out}$, но число молекул тушителя на мицеллу существенно меньше единицы. Однако в этом случае экспериментально определяемая константа соответствует не константе скорости внутримицеллярной реакции, а константе скорости выхода реагента из объемной фазы в мицеллы, которая в данном случае и является контролирующим скорости фактором.

Важно отметить, что для реакций, контролируемых не диффузией, а реакционной способностью возбужденных молекул зонда и молекул реагента, почти всегда соблюдается условия практически моноэкспоненциального затухания (2) и псевдофазная модель может быть использована при анализе полученных экспериментальных данных для определения k_{rm} с достаточной степенью точности: лучше, чем 10%, если $k_{out}/k_{rm} > 10$, и лучше, чем 30%, если $k_{out}/k_{rm} > 3$. При этом более общая компартментальная модель также не дает возможности определить никакую другую константу скорости, кроме k_{rm}, если $k_{out}/k_{rm} > 10$.

В случае неэкспоненциального затухания псевдофазная модель не может применяться, и только глобальный анализ серии данных по кинетическим кривым затухания люминесценции в присутствии разных концентраций тушителя и при разных концентрациях мицелл обеспечивает получение надежных данных по константам скорости реакции k_{rm} и выхода тушителя из мицеллы k_{out}, а также по константам связывания K_b и числу агрегации z.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Infelta P., Grätzel M., Thomas J.K.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 190.
2. *Tachiya M.* // Kinetics of Nonhomogeneous Processes / Ed. by G.R. Freeman. N.Y.: Wiley; 1987. P. 575.
3. *Gehlen M.H., De Schryver F.C.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 199.
4. *Nakamura T., Kira A., Imamura M.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3122.
5. *Rehm D., Weller A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. B. 73. S. 834.
6. *Демяшкевич А.Б., Зайцев Н.К., Кузьмин М.Г.* // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. С. 60.
7. *Khalil M.M.H., Boens N., Van der Auweraer M. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 9375.
8. *Kuzmin M.G., Soboleva I.V.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1995. V. 87. P. 43.
9. *Khalil M.M.H., Boens N., Van der Auweraer M. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 9375.
10. *Soboleva I.V., van Stam Y., Dutt G.B. et al.* // Langmur. In press.
11. *Соболева И.В., Кузьмин М.Г.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 282.
12. *Кузьмин М.Г., Соболева И.В.* // Там же. 1994. Т. 68. № 2. С. 290.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1745–1749

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.631+538.953+547.257.6

ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТРОПИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ И ПРИВЕДЕННАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА(III) В ИНТЕРВАЛЕ 5–320 K

© 2000 г. В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, В. В. Ногтева, П. А. Стабников, И. К. Игуменов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 16.11.98 г.

Измерена теплоемкость *трис*-ацетилацетоната хрома $Cr(C_5H_7O_2)_3$ адиабатическим методом в интервале 5–320 K. Обнаружены аномалии в теплоемкости, наиболее отчетливую с максимумом при 60 K можно рассматривать как проявление фазового перехода. Выделены аномальные вклады в энтропию и энтальпию. На основе полученных экспериментальных данных о теплоемкости для $Cr(C_5H_7O_2)_3$ в области 0–320 K рассчитаны термодинамические функции: энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса. Обнаружено обратимое изменение окраски образца $Cr(C_5H_7O_2)_3$. Изменение окраски от красной (ниже 120 K) до темно-фиолетовой (выше 210 K) происходит в интервале 120–210 K.

трис-Ацетилацетонат хрома ($Cr(C_5H_7O_2)_3$ или $Cr(AA)_3$) относится к классу комплексов переходных металлов с β-дикетонами. Типичные представители комплексов металлов с органическими лигандами, β-дикетонаты металлов кристаллизуются в решетках молекулярного типа. Благодаря ряду свойств, в первую очередь летучести, т.е. наличию достаточно высокого равновесного давления паров молекул над твердой фазой при умеренных температурах, β-дикетонаты находят широкое применение при решении различных прикладных задач. Они используются при нанесении металлических покрытий [1], разделении и очистке металлов сублимацией [2], разделении изотопов [3] и др. Круг таких задач расширяется [4, 5]. Однако для выяснения перспектив более широкого практического использования указанного класса соединений необходимо исследования не изученных ранее и малоизученных свойств этих комплексов. К малоизученным относятся, в частности, низкотемпературные термодинамические свойства β-дикетонатов переходных металлов.

Некоторые термодинамические характеристики *трис*-ацетилацетонатов скандия, ванадия, хрома, марганца, железа и кобальта были получены на основе экспериментальных данных об их теплоемкости в интервале 80–300 K в [6, 7]. При расчете интегральных термодинамических функций (энтропии, энтальпии и энергии Гиббса) авторы [6, 7] экстраполировали полученную экспериментально зависимость $C_p(T)$ к 0 K с помощью полуэмпирического уравнения Крестова–Яцимирского [8].

Несомненный интерес представляют экспериментальные исследования теплоемкости β-дикетонатов в широком интервале температур, включая область ниже 80 K. Реальная зависимость $C_p(T)$ в области низких температур позволяет более надежно определять термодинамические свойства β-дикетонатов переходных металлов. Информация о поведении $C_p(T)$, полученная на основе эксперимента, приобретает в настоящее время важное значение также для проверки результатов расчетов, выполняемых в рамках различных современных моделей динамики решетки (см., например, [9]).

В данной работе изучена температурная зависимость теплоемкости *трис*-ацетилацетоната хрома в интервале 5–320 K. Выбор соединения связан, в частности, с тем, что зависимость $C_p(T)$ для $Cr(AA)_3$ в интервале 80–300 K [6] заметно отличается от схожих между собой зависимостей $C_p(T)$ для *трис*-ацетилацетонатов ванадия, марганца и железа [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец получен стандартным методом [10] с использованием в качестве исходных материалов $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (марки "ч. д. а.") и ацетилацетоната (чистотой не ниже 99%). Окончательная доочистка образца выполнена двукратной сублимацией в вакуумной градиентной печи ($p = 10^{-1}$ Торр) с выделением зоны осаждения 140–150°C.

Визуально образец $Cr(AA)_3$ при комнатной температуре представляет собой кристаллический порошок темно-фиолетового цвета со средним линейным размером кристаллитов 0.3–0.5 мм. Температура плавления полученного образца, определенная на столике Боэтиуса, равна 216°C (489 K), что согласуется с данными [10]. Кон-

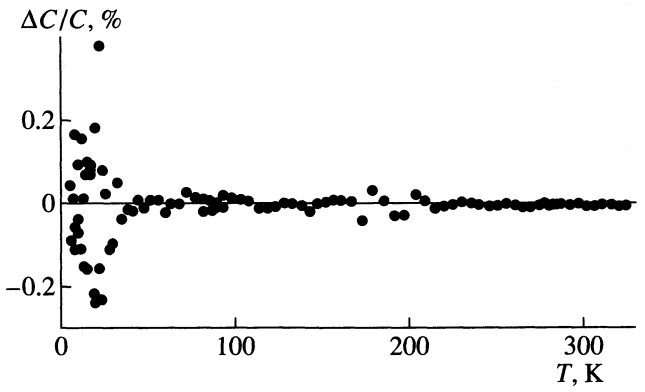


Рис. 1. Относительные отклонения $(\Delta C/C) \times 100$ экспериментальных точек от кривой сглаженной температурной зависимости теплоемкости пустого калориметра.

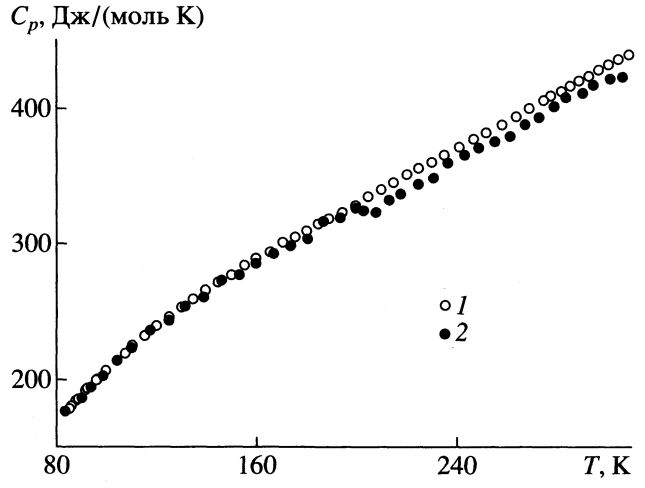


Рис. 2. Теплоемкость $Cr(C_5H_7O_2)_3$: *1* – наши данные, *2* – работы [6].

трольные ИК-спектры и дериватограмма показывают соответствие полученного соединения классу *трис*-ацетилацетонатов переходных металлов. Согласно результатам рентгенофазового анализа, соединение однофазно, и структура полученных кристаллов соответствует установленной в [11] структуре $Cr(AA)_3$ с параметрами $a = 14.031 \pm \pm 0.009$ Å, $b = 7.551 \pm 0.005$ Å, $c = 16.379 \pm 0.011$ Å, $\beta = 99.06 \pm 0.02$ град, симметрия $P2_1/C$. По данным [11], рентгенографическая плотность $Cr(AA)_3$ равна 1.362 ± 0.001 г/см^3, пикнометрическая – 1.374 ± 0.003 г/см^3.

Теплоемкость образца измерена адиабатическим методом на описанной в работе [12] установке, в которую внесены два существенных изменения.

1) Вместо запаивающейся калориметрической ампулы использовалась разборная, конструкция которой приведена в работе [13]. Ампула изготовлена из никеля, имеет полезный объем ~12 см^3 и массу 31.63 г. Использование этого разборного калориметра позволяет с высокой точностью воспроизводить калибровочные характеристики вещества, что приводит к уменьшению систематической погрешности результатов эксперимента. Систематическая погрешность практически не меняется и в тех случаях, когда теплоемкость пустого калориметра значительно превышает теплоемкость загруженного в него вещества. При исследовании веществ, нагревание которых выше комнатной температуры недопустимо из-за возможности изменения состава или массы образца (к таким веществам относится и $Cr(AA)_3$), использование запаивающегося калориметра приводит к большой неопределенности получаемых данных по теплоемкости. В этом случае преимущества разборного калориметра также неоспоримы.

2) Вместо одной дифференциальной термопары медь–константан между калориметром и адиабатизирующей оболочкой установлены три более чувствительные термопары хромель–константан, что позволило улучшить адиабатические условия во время проведения калориметрического опыта и, как следствие, существенно уменьшить случайную ошибку эксперимента.

Температура калориметра измерялась платиновым термометром сопротивления марки ТСПН-3, изготовленным и проградуированным в Метрологическом криогенном центре НПО "ВНИИФТРИ". Экспериментальные значения теплоемкости пустого калориметра получены для интервала 5–325 K. Относительные отклонения $(\Delta C/C) \times 100$ экспериментальных точек от кривой сглаженной зависимости показаны на рис. 1. Результаты измерения теплоемкости стандартного вещества (бензойной кислоты), характеризующие систематическую ошибку, отклоняются от стандартных данных [14] менее, чем на 0.30% в интервале 20–80 K и менее чем на 0.15% в интервале 80–320 K.

Теплоемкость $C_p(T)$ образца $Cr(AA)_3$ была измерена в 107 точках интервала 5–320 K. В калориметр было загружено 7.539 г вещества. Масса моля, использовавшаяся при расчете молярной теплоемкости, вычислена из формулы $Cr(C_5H_7O_2)_3$ и равна 349.324 г. Среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек от кривой сглаженной зависимости $C_p(T)$ равно 0.87% (5–14 K), 0.11% (14–105 K) и 0.033% (105–320 K).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения теплоемкости выше 80 K и результаты работы [6] приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, теплоемкость $Cr(AA)_3$ вблизи 200 K по данным [6] скачкообразно уменьшается на ~1.5%, что могло бы указывать на какое-то превращение в веществе. Однако полученные нами

данные в интервале 80–320 K не подтверждают наличие такого скачка. Для теплоемкости изученных ранее β-дикетонатов переходных металлов [7] не отмечались аномалии в этой области.

В результате анализа температурной зависимости теплоемкости исследованного образца $Cr(AA)_3$ ниже 90 K обнаружена аномалия с максимумом при 60 K, которая отчетливо проявляется в координатах C_p/T–T (см. рис. 3). При выделении аномальных компонент теплоемкости мы использовали метод "эффективной суммы" [15, 16]. Этот метод позволяет описывать регулярную компоненту теплоемкости твердых тел в широкой области температур. В работе [17] детально описано применение техники [16] для молекулярного кристалла $Cr(AA)_3$. Выделенная аномальная компонента ΔC приведена на рис. 4, ее амплитуда при 60 K составляет 3.2% от регулярной теплоемкости. Систематическая погрешность определения регулярной теплоемкости в области 20–90 K составляет ~0.2%, что вносит ~6% в погрешность аномальной теплоемкости при 60 K (в максимуме). На правом крыле аномальной компоненты в области 70–100 K наблюдается повышенный разброс экспериментальных точек. Это можно было бы связать со слабым гистерезисным эффектом, однако, мы не обнаружили значимого (по сравнению с характерным разбросом в этой области) расхождения результатов различных серий. Из рис. 4 видно, что ниже 40 K проявилась слабая аномалия с максимумом при 30 K. Вклады в энтропию и энтальпию, связанные с аномалией в интервале 35–90 K (максимум при 60 K), соответственно равны: $\Delta S = 1.2 \pm 0.05$ Дж/(моль K), $\Delta H = 72 \pm 1$ Дж/моль. Для аномалии с максимумом при 30 K значение $\Delta S \simeq 0.07$ Дж/(моль K), $\Delta H \simeq$ $\simeq 2.0$ Дж/моль (точность указанных величин составляет 10–20%).

Значения энтропии $S(T)$, приведенной энергии Гиббса $\Phi(T)$ и изменения энтальпии $H(T) - H(0)$ в интервале 0–320 K получены численным интегрированием сглаженной зависимости $C_p(T)$ с учетом аномальной компоненты $\Delta C(T)$ и значений $S(5)$ и $H(5)$–$H(0)$. Последние составляют 0.08 и 0.002% от значений $S°(298.15\ K)$ и $H°(298.15\ K) - H°(0\ K)$ соответственно. При расчетах предполагалось, что ниже 5 K, где экспериментальные данные отсутствуют, теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая $C_p(T) = 2.4\pi^4 R(T/\Theta_D)^3$ (R – газовая постоянная, Θ_D – дебаевская температура). Из рис. 5, где представлена теплоемкость как функция от T^3, видно, что используемая формула является хорошим приближением для $C_p(T)$ ниже 5 K, так как экспериментальные точки асимптотически выходят на прямую, проходящую через начало координат. Величина $\Theta_D(0)$, вычисленная при $T = 5$ K, равна 204.6 K.

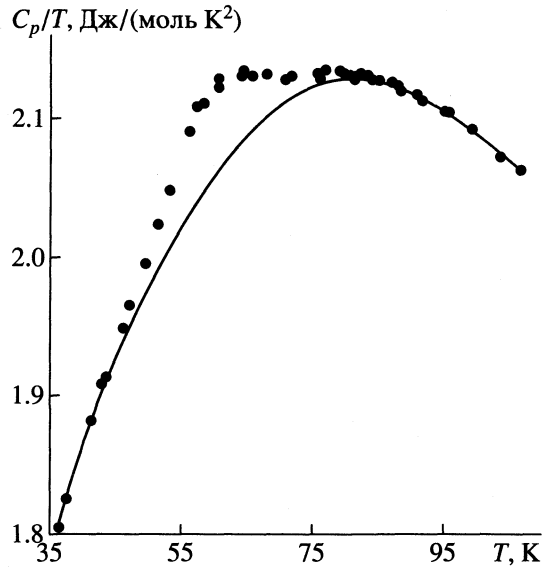


Рис. 3. Теплоемкость $Cr(C_5H_7O_2)_3$ в координатах C_p/T–T; точки – экспериментальные значения, линия – регулярный ход кривой $C_p(T)$.

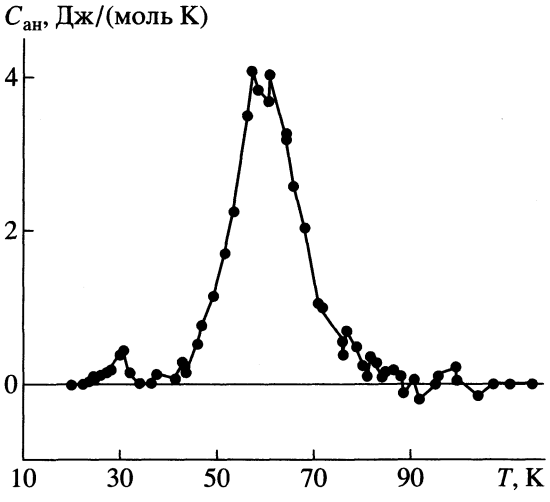


Рис. 4. Аномальная составляющая теплоемкости $Cr(AA)_3$ в интервале 25–90 K.

Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций приведены в таблице. При стандартной температуре (298.15 K) они имеют следующие значения:

$$C_p^\circ = 430.34 \pm 0.14 \text{ Дж/(моль K)},$$

$$S° = 509.06 \pm 0.40 \text{ Дж/(моль K)},$$

$$H° - H°(0) = 74976 \pm 34 \text{ Дж/моль},$$

$$\Phi° = 257.59 \pm 0.32 \text{ Дж/(моль K)}.$$

Полученные нами значения теплоемкости, энтропии и разности энтальпий при стандартной температуре для $Cr(AA)_3$ отличаются от данных

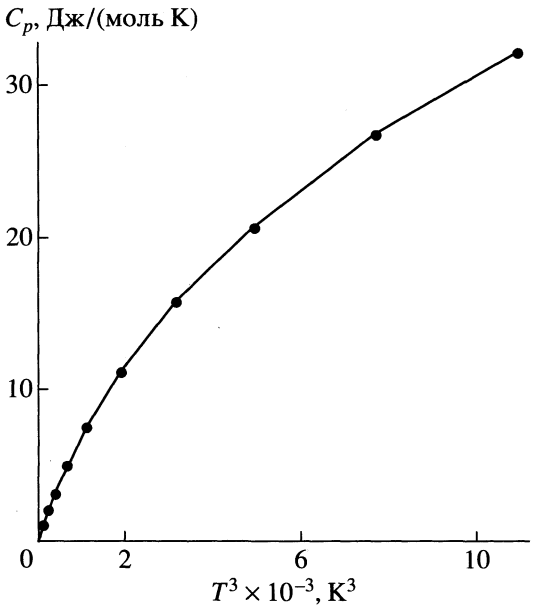


Рис. 5. Теплоемкость $Cr(AA)_3$, как функция T^3 в интервале 5–22 K.

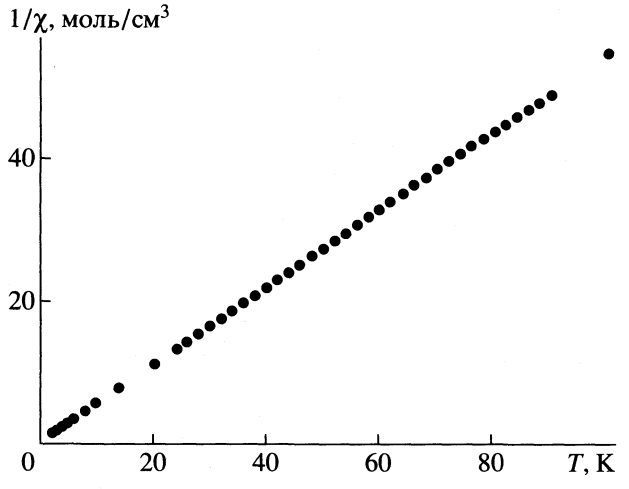


Рис. 6. Экспериментальные значения обратной магнитной восприимчивости в интервале 2–100 K для $Cr(AA)_3$.

[6] на 1.8, 2 и 1.7% соответственно. Это отличие является, главным образом, следствием расхождения значений теплоемкости в интервале 80–300 K, полученных в [6] и в данной работе (см. рис. 2). Правило Крестова–Яцимирского, использованное в [6] для экстраполяции зависимости $C_p(T)$ к 0 K, дает небольшую ошибку (по сравнению с указанным выше расхождением) в значениях интегральных термодинамических функций при 85 K.

С целью выявления природы обнаруженной аномалии при 60 K была измерена статическая магнитная восприимчивость соединения $Cr(AA)_3$ [18]. Измерения проводились на SQUID-магнитометре MPMS-5s фирмы Quantum Design в интервале 2–300 K. Величина обратной восприимчивости $1/\chi$ в интервале 2–100 K хорошо описывается законом Кюри–Вейсса, заметных отклонений экспериментальных точек от прямой не наблюдается (рис. 6). Это свидетельствует о том, что аномалия при 60 K не связана с каким-либо магнитным фазовым переходом. Можно предположить, что аномалия обусловлена изменениями в структуре кристалла или молекулы. Так как наблюдаемые в теплоемкости эффекты (тепловой и энтропийный) малы, то ожидаемые изменения могут быть связаны с перестройкой, поворотом или упорядочением отдельных фрагментов структуры комплекса. Необходимым условием, при наличии которого возможны структурные изменения в твердом теле при низких температурах, является присутствие в структуре кристалла слабосвязанных атомов или атомных групп. В структуре рассматриваемого соединения имеются такие фрагменты – молекула $Cr(C_5H_7O_2)_3$, лиганды $C_5H_7O_2$, а также группы CH и CH_3.

Нами было обнаружено изменение окраски кристаллов $Cr(AA)_3$ при их охлаждении до температуры жидкого азота и восстановление окраски при последующем отогреве до комнатной температуры (обратимый эффект термохромизма). Для наблюдения за изменением окраски образца при изменении температуры был поставлен специальный эксперимент. Образец на медной подложке погружался в ванну с жидким азотом. Температура подложки и образца могла медленно повышаться от 78 до 300 K и измерялась медь-константановой термопарой. Окраска образца характеризовалась визуально. Наблюдение показало, что темно-фиолетовые при комнатной температуре кристаллы $Cr(AA)_3$ становятся красными при погружении в жидкий азот (~78 K). При отогреве образца красная окраска сохраняется в интервале температур от 78 до ~120 K. В интервале ~120–210 K происходит плавное в зависимости от температуры изменение окраски образца от красной к темно-фиолетовой, которая, начиная с 210 K, не меняется вплоть до комнатной температуры.

Окраска кристаллов $Cr(AA)_3$ зависит от энергетического состояния электронной оболочки иона Cr^{3+} и от распределения электронной плотности в молекуле. Наблюдаемое изменение окраски образца можно было бы связать с изменениями симметрии и напряженности электрического поля кристаллической решетки вблизи иона Cr^{3+}. Однако данные о магнитной восприимчивости не указывают на заметное изменение кристаллического поля вблизи иона Cr^{3+} [18]. В этих условиях изменение окраски можно связывать с изменениями электронной плотности в молекуле, обусловленными деформацией или упорядочением отдельных ее фрагментов, "удаленных" от иона Cr^{3+}. Возможно также, что изменение окраски вы-

Термодинамические функции $Cr(C_5H_7O_2)_3$ (C_p°, S° и Φ°, Дж/(моль K); $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, Дж/моль; масса моля – 349.324 г)

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$
5	1.21	0.418	1.56	0.105
10	7.13	2.81	20.5	0.759
15	16.49	7.39	78.6	2.15
20	27.31	13.60	187.7	4.21
25	38.66	20.90	352.4	6.80
30	50.48	28.99	575.2	9.82
35	62.40	37.66	857.3	13.17
40	74.60	46.79	1199.7	16.80
45	87.28	56.30	1604.1	20.65
50	100.57	66.18	2073.5	24.71
55	114.14	76.40	2610	28.94
60	127.00	86.89	3214	33.33
65	138.64	97.53	3878	37.86
70	149.48	108.20	4599	42.50
80	170.59	129.54	6199	52.05
90	190.67	150.81	8007	61.84
100	208.96	171.86	10007	71.80
110	225.41	192.57	12180	81.84
120	240.32	212.83	14510	91.91
130	254.05	232.61	16983	102.00
140	266.80	251.91	19588	112.00
150	278.74	270.73	22316	122.00
160	290.07	289.08	25160	131.83
170	300.90	307.00	28116	141.61
180	311.35	324.49	31177	151.29
190	321.58	341.60	34342	160.85
200	331.70	358.35	37608	170.31
210	341.76	374.78	40976	179.66
220	351.77	390.91	44443	188.90
230	361.57	406.77	48010	198.02
240	371.27	422.36	51674	207.05
250	381.13	437.71	55436	215.97
260	391.30	452.86	59298	224.79
270	401.66	467.82	63263	233.51
280	411.99	482.62	67331	242.15
290	422.18	497.25	71502	250.69
298.15	430.34	509.06	74976	257.59
300	432.16	511.73	75774	259.15
310	441.93	526.06	80145	267.53
320	451.58	540.25	84612	275.83

звано небольшими поворотами отдельных молекул как целого в элементарной ячейке кристалла. В этом случае перераспределение электронной плотности может привести к изменению электростатического взаимодействия между молекулами, которое в ряде работ описывается в терминах так называемых специфических взаимодействий [19, 20]. Изменение таких взаимодействий с температурой может приводить к аномалиям в поведении теплоемкости.

Авторы выражают благодарность В.Н. Икорскому и Ю.Г. Шведенкову за проведение эксперимента на squid-магнитометре.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33370).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Б.А. и др.* Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.
2. *Исаев А.Ф., Маргулис В.Б., Петухин О.М., Золотов Ю.А.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1 № 3. С. 384.
3. Патент 2043325 (Великобритания), МКИ ВОІД 59/00.
4. *Junichi I.* // J. Cryst. Growth. 1991. V. 115. P. 762.
5. *Hayashi H.* // Ibid. 1991. V. 115. P. 782.
6. *Melia T.P., Merrifield R.* // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2819.
7. *Melia T.P., Merrifield R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2573.
8. *Крестов Г.А., Яцимирский К.Б.* // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 10. С. 2294.
9. *Belosludov R.V., Igumenov I.K., Belosludov V.R., Shpakov V.P.* // Mol. Phys. 1994. V. 82. P. 51.
10. *Bryant B.E., Fernelius W.C.* // Inorg. Synth. 1951. V. 5. P. 188.
11. *Morosin B.* // Acta Cryst. 1965. V. 19. P. 131.
12. *Frolova G.I., Reznik L.E., Paukov I.E.* // J. Chem. Thermodynamics. 1989. V. 21. P. 25.
13. *Наумов В.Н., Ногтева В.В.* // ПТЭ. 1985. № 5. С. 186.
14. *Рыбкин Н.П., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измер. техника. 1974. № 5. С. 29.
15. *Naumov V.N.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 4. P. 13247.
16. *Naumov V.N., Frolova G.I., Atake T.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 299. P. 101.
17. *Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 1–2. С. 185.
18. *Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.В. и др.* // Там же. 2000. Т. 8. № 1–2. С. 199.
19. *Зоркий П.М.* // Физическая химия. Современные проблемы. 1982. С. 179.
20. *Белослудов В.Р., Стабников П.А., Игуменов И.К.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 12. № 4. С. 7.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1750–1756

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.011

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2000 г. Е. В. Саблин, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 07.06.99 г.

Проведены расчеты внутренней энергии, вириального давления, химического потенциала для предельных углеводородов C_2–C_4 на основе интегральных уравнений RISM. Рассмотрены два набора параметров потенциала Леннард-Джонса для силовых центров. Предложены значения параметров потенциала, обеспечивающие приемлемую точность расчета различных термодинамических характеристик. Приведены результаты расчета равновесия жидкость–пар для одно- и двухкомпонентных углеводородных систем.

Большой практический и научный интерес представляет расчет свойств жидкостей на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия. В рамках данного подхода все термодинамические характеристики жидких систем можно определить на основе двухчастичных функций распределения. В настоящее время основным уравнением, позволяющим рассчитать эти функции, является интегральное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ) [1]:

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + \rho\int_V c(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{23})d\mathbf{r}_3, \qquad (1)$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор; $h(\mathbf{r})$ и $c(\mathbf{r})$ – полная и прямая корреляционные функции соответственно; $\rho = N/V$ – числовая плотность системы; N – число частиц, V – объем; нижние индексы соответствуют условным номерам частиц системы. Эти функции имеют следующую связь с радиальной функцией распределения $g(\mathbf{r})$ и потенциалом межмолекулярного взаимодействия $\varphi(\mathbf{r})$:

$$h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1 = \exp(-\varphi(\mathbf{r})/k_Б T + \omega(\mathbf{r})) - 1,$$

$$c(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - \omega(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_2(\mathbf{r}).$$

Здесь $\omega(\mathbf{r})$ – термический потенциал; $\mathbf{B}_2(\mathbf{r})$ – бридж-функционал, который представляет собой бесконечный ряд неприводимых диаграмм; $k_Б$ – константа Больцмана; T – температура.

Соотношение (1) является точным, но при этом незамкнутым, так как содержит две неизвестные функции $\mathbf{B}_2(\mathbf{r})$ и $\omega(\mathbf{r})$. Для решения уравнения ОЦ его необходимо дополнить замыкающим соотношением, устанавливающим связь между $\mathbf{B}_2(\mathbf{r})$ и $\omega(\mathbf{r})$. Определение точного вида замыкания к уравнению (1) – основная проблема физики жидкостей. Неточности при аппроксимации бридж-функции приводят к искажению радиальных функций распределения, что ведет к расхождению рассчитываемых термодинамических характеристик с истинными. В последнее время достигнуты значительные успехи на пути поиска вида замыкания, что позволило рассчитывать с высокой точностью термодинамические характеристики систем, форма молекул которых близка к сферической.

При рассмотрении межмолекулярных взаимодействий в реальных системах, молекулы которых имеют сложную конфигурацию, использование уравнения ОЦ становится затруднительным, так как возникает необходимость учета пространственной ориентации молекул, что существенно усложнит процедуру расчета. Одним из выходов в данном случае является использование какой-либо модели представления корреляций между молекулами флюидов. К числу таких моделей относится модель центровых взаимодействий RISM (Reference Interaction Site Model) [2].

В рамках модели RISM молекула рассматривается в виде множества центров, соединенных жесткими связями. Взаимодействие между центрами считается сферически-симметричным. При этом межмолекулярный потенциал записывается в виде

$$\varphi(\mathbf{r}_{12}, \theta_1, \theta_2) = \sum_{\alpha\beta} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\alpha\beta}),$$

где θ_1, θ_2 – угловые переменные. В качестве центров взаимодействия могут быть выбраны как отдельные атомы, так и группы атомов. Корреляции в молекулярных флюидах представляются в виде набора атом-атомных (центр-центровых) функций распределения $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\alpha\beta})$. Для расчета атом-атомных функций распределения в работе [2] предложена система интегральных уравнений,

вид которой для произвольной молекулярной смеси в фурье-пространстве определяется следующим матричным соотношением:

$$\rho_m\tilde{\mathbf{H}}\rho_m = \rho_m\tilde{\mathbf{W}}\tilde{\mathbf{C}}\rho_m\tilde{\mathbf{W}} + \rho_m\tilde{\mathbf{W}}\tilde{\mathbf{C}}\rho_m\tilde{\mathbf{H}}\rho_m, \quad (2)$$

где тильда – символ фурье-образа; ρ_m – диагональная матрица плотностей; **H**, **C** и **W** – квадратные симметричные матрицы, составленные из полных $h_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$, прямых $c_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ и внутримолекулярных $w_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ парных корреляционных функций, записанных для всех пар взаимодействующих силовых центров α и β.

Матрица внутримолекулярных корреляций **W** задает химическую структуру молекулы, а ее элементы зависят только от внутримолекулярной геометрии и в фурье-пространстве определяются следующим соотношением:

$$\tilde{w}_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + (1-\delta_{\alpha\beta})\frac{\sin(kL_{\alpha\beta})}{kL_{\alpha\beta}},$$

где k – аргумент в фурье-пространстве; $L_{\alpha\beta}$ – расстояние между центрами α и β одной молекулы; $\delta_{\alpha\beta}$ – дельта-функция Кронекера.

Уравнение (2) является приближенным. В связи с этим вопрос о виде замыкания или связи между функциями $h(\mathbf{r})$ и $c(\mathbf{r})$ здесь остается открытым. В рамках данной работы использовалось "самосогласованное" [3] замыкание, которое показало хорошие результаты при расчетах внутренней энергии и вириального давления для модельных двухцентровых молекулярных систем [4]. Это замыкание имеет следующий вид:

$$\mathbf{B}_2(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\left(\omega_{a\beta}(\mathbf{r}) - \frac{\varphi_2(\mathbf{r})}{k_Б T}\right)^2, \quad (3)$$

где

$$\varphi_2 = \varphi(\mathbf{r}_{min}) \text{ при } \mathbf{r} \le \mathbf{r}_{min},$$
$$\varphi_2 = \varphi(\mathbf{r}) \text{ при } \mathbf{r} > \mathbf{r}_{min}.$$

Здесь $\mathbf{r}_{min}$ – координата первого минимума потенциала.

Непосредственно через центр-центровые функций распределения $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\alpha\beta})$ можно выразить следующие термодинамические величины:

внутреннюю энергию

$$E = E_0 + 2\pi N\rho\sum_{\alpha,\beta}\int_0^\infty \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\mathbf{r}^2 d\mathbf{r} \quad (4)$$

и изотермическую сжимаемость

$$X_C^{-1} = \rho k_Б T\left(1 - 4\pi\rho\sum_{\alpha,\beta}\int_0^\infty c_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})\mathbf{r}^2 d\mathbf{r}\right), \quad (5)$$

где E_0 – "идеальногазовая" составляющая внутренней энергии.

В отличие от внутренней энергии и изотермической сжимаемости вириальное давление нельзя выразить только через двухчастичные атом-атомные корреляции [5]. Поэтому мы использовали формально точное выражение для давления [6]:

$$p = \rho k_Б T - \frac{2}{3}\pi\rho^2\sum_{\alpha,\beta}\int_0^\infty \varphi'_{\alpha\beta}(\mathbf{r})g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\mathbf{r}^3 d\mathbf{r} + \frac{2}{3}\pi\rho^2\sum_{\alpha,\beta}L_{\lambda\alpha}\int_{-1}^{1} ds s\int_0^\infty \varphi'_{\alpha\beta}(\mathbf{r})g_{\lambda\alpha;\beta}(L_{\lambda\alpha}, \mathbf{r}, s)\mathbf{r}^2 d\mathbf{r}, \quad (6)$$

где $g_{\lambda\alpha;\beta}(L_{\lambda\alpha}, \mathbf{r}, s)$ – трехцентровая функция, учитывающая взаимодействие центров λ и α одной молекулы с центром β другой молекулы, (причем считается, что выбор центра λ может быть произвольным), s – косинус внутреннего угла при центре α. Выражение (6) состоит из двух частей, учитывающих соответственно двух- и трехчастичные корреляции. При аппроксимации трехчастичных корреляций в уравнении (6) использовалась суперпозиция Кирквуда:

$$g_{\lambda\alpha;\beta}(L_{\lambda\alpha}, \mathbf{r}, s) = g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})g_{\lambda\beta}(t), \quad (7)$$

где $t^2 = L_{\lambda\alpha}^2 + \mathbf{r}^2 - 2\mathbf{r}sL_{\lambda\alpha}$.

Таким образом, выражение (6) вместе с суперпозиционной аппроксимацией трехчастичных корреляций (7) позволяет рассчитывать вириальное давление на основании лишь двухчастичных корреляций.

Еще одной немаловажной и широко применяемой термодинамической характеристикой системы является изохорная теплоемкость, выражение для которой можно получить, используя ее дифференциальную связь с внутренней энергией:

$$C_V = (\partial E/\partial T)_V. \quad (8)$$

Дифференцируя таким образом выражение для внутренней энергии (4), получим

$$C_V = C_V^\circ + 2\pi N\rho\sum_{\alpha,\beta}\int_0^\infty \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\frac{\partial g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})}{\partial T}\mathbf{r}^2 d\mathbf{r}, \quad (9)$$

где C_V° – "идеальногазовая" составляющая, а интегральная часть – конфигурационная составляющая теплоемкости.

В работе [7] был предложен эффективный способ расчета теплоемкости для однокомпонентных молекулярных систем в рамках модели RISM, где для определения функций $\partial g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})/\partial T$

Таблица 1. Параметры потенциала ЛД [9, 10]

Группа	Молекула	ε, кДж/моль	σ, нм
первый набор			
CH_4	метан	1.230	0.3730
CH_3	этан	0.866	0.3775
CH_3	*н*-бутан	0.732	0.3905
CH_2	*н*-бутан	0.494	0.3905
второй набор			
CH_3	–	1.0110	0.3923
CH_2	–	0.3830	0.3923
третий набор			
CH_3	–	1.1224	0.3700
CH_2	–	0.4330	0.3700

предлагалось использовать продифференцированное по температуре уравнение (1):

$$\tilde{\Gamma}'_T = (\mathbf{I} + \tilde{\mathbf{W}}\tilde{\mathbf{C}}[\mathbf{I} - \rho\tilde{\mathbf{W}}\tilde{\mathbf{C}}]^{-1}\rho)\times \\ \times \tilde{\mathbf{W}}\tilde{\mathbf{C}}'_T[\mathbf{I} - \rho\tilde{\mathbf{W}}\tilde{\mathbf{C}}]^{-1}\tilde{\mathbf{W}} - \tilde{\mathbf{C}}'_T, \quad (10)$$

где $\tilde{\Gamma}'_T$ и $\tilde{\mathbf{C}}'_T$ – матрицы с элементами $\partial\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r})/\partial T$ и $\partial c_{\alpha\beta}(\mathbf{r})/\partial T$ соответственно, а $\gamma(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})$. Таким образом, алгоритм расчета теплоемкости свелся к последовательному решению уравнений (2) и (10) для одного рассматриваемого состояния. Эта схема была протестирована на примере чистых углеводородов [7] и показала хорошее совпадение теоретических значений изохорной теплоемкости с экспериментальными (средняя ошибка составила ~5%).

Рассматривая процессы массопереноса, необходимо в первую очередь иметь сведения о химическом потенциале системы, выражение для которого через центр-центровые функции распределения с некоторыми допущениями может быть записано в виде [8]

$$\frac{\mu^E}{k_Б T} = -4\pi\rho\sum_{\alpha,\beta}\int_0^\infty\left[h_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - \omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - \right. \\ \left. - \frac{h_{\alpha\beta}(\mathbf{r})}{2}\left(\omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{B}_{2\alpha\beta}(\mathbf{r})}{3}\right)\right]\mathbf{r}^2 d\mathbf{r}, \quad (11)$$

где μ^E – избыточный потенциал, отсчитываемый от химического потенциала идеального газа при $p = 1$ атм.

В данной работе приведены результаты расчетов по модели RISM для ряда легких предельных углеводородов. Рассматривая такие системы, имеет смысл воспользоваться концепцией "псевдоатомов". Это означает, что в качестве взаимодействующих силовых центров выступают не отдельные атомы, а атомные группировки типа CH, CH_2, CH_3 и др. Указанное приближение является для углеводородов вполне приемлемым и в то же время резко сокращает объем вычислений. Парные взаимодействия между силовыми центрами описывались потенциалом Леннард-Джонса (ЛД):

$$\varphi(\mathbf{r}) = 4\varepsilon[(\sigma/\mathbf{r})^{12} - (\sigma/\mathbf{r})^6],$$

где σ – диаметр частицы, ε – глубина потенциальной ямы.

При описании взаимодействий между силовыми центрами были взяты за основу три набора параметров потенциала ЛД. Первый набор был получен авторами [9] путем согласования расчетов по методу Монте-Карло (МК) с экспериментом по калорическим свойствам жидкостей.

Второй и третий наборы параметров ЛД были получены в [10] путем согласования МК-расчетов с экспериментом по второму вириальному коэффициенту для нормальных алканов. Данные по этим наборам параметров ЛД приведены в табл. 1.

Проведенные нами расчеты показали, что данные параметры потенциалов не являются универсальными и обеспечивают хорошую точность расчета только тех термодинамических величин, по которым они оптимизировались. Поэтому мы приводим некоторым сравнительный анализ результатов расчетов термодинамических характеристик жидких углеводородных систем при использовании параметров ЛД из табл. 1.

Рассматривая первый набор параметров потенциала ЛД, следует отметить, что они более подробно учитывают эффекты окружения на взаимодействие силовых центров. Так, параметр ε для CH_3-групп молекулы этана больше соответствующего параметра более длинных предельных углеводородов, что связано с эффектом экранирования взаимодействия центра, соединенного с большим числом "соседей". В то же время с увеличением числа связей центра взаимодействия наблюдается рост параметра σ, что определяет увеличение области непроницания. Данные параметры очень хорошо зарекомендовали себя при расчетах внутренней энергии (рис. 1) и изохорной теплоемкости [7]. Расхождение результатов расчетов по модели RISM при использовании первого набора параметров ЛД с экспериментальными данными для расчетов такого типа как правило не превышает 5–10%.

Использование первого набора параметров ЛД при расчетах вириального давления и химического потенциала приводит к большой погрешности получаемых результатов. Это демонстрируют представленные на рис. 2, 3 результаты расчетов давления и избыточной части химического потенциала для этана и пропана и бутана на линиях изотерм. Видно, что рассчитанные зависимос-

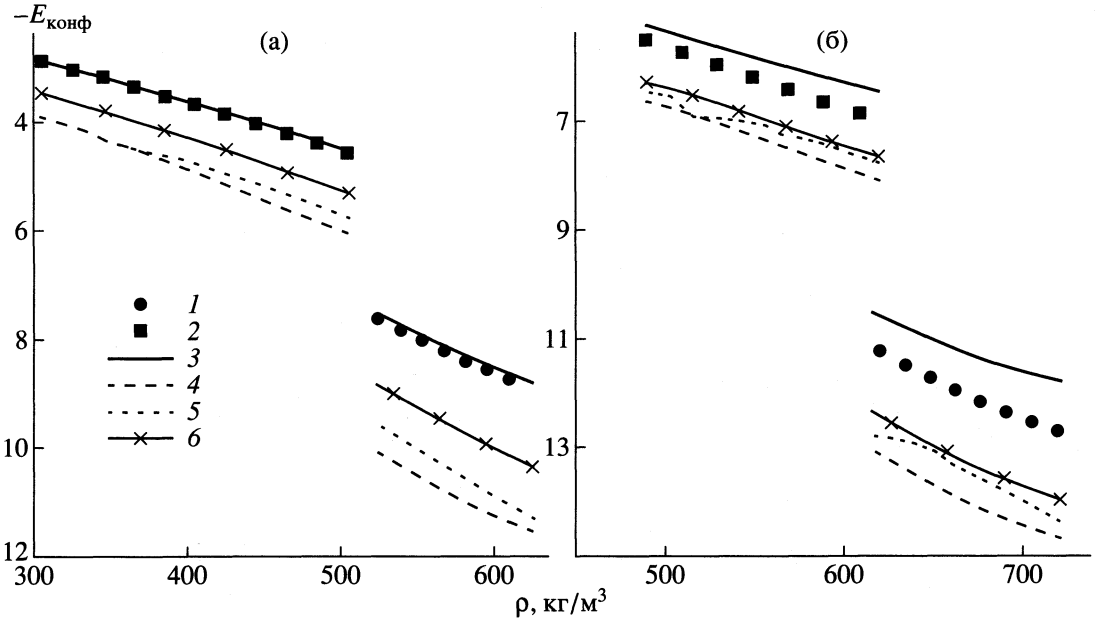


Рис. 1. Конфигурационные части внутренней энергии этана (а) и пропана (б); *1* и *2* – экспериментальные данные [11] при 200 и 300 K соответственно; *3*, *4*, *5* и *6* с первым, вторым, третьим и комбинированным наборами параметров ЛД.

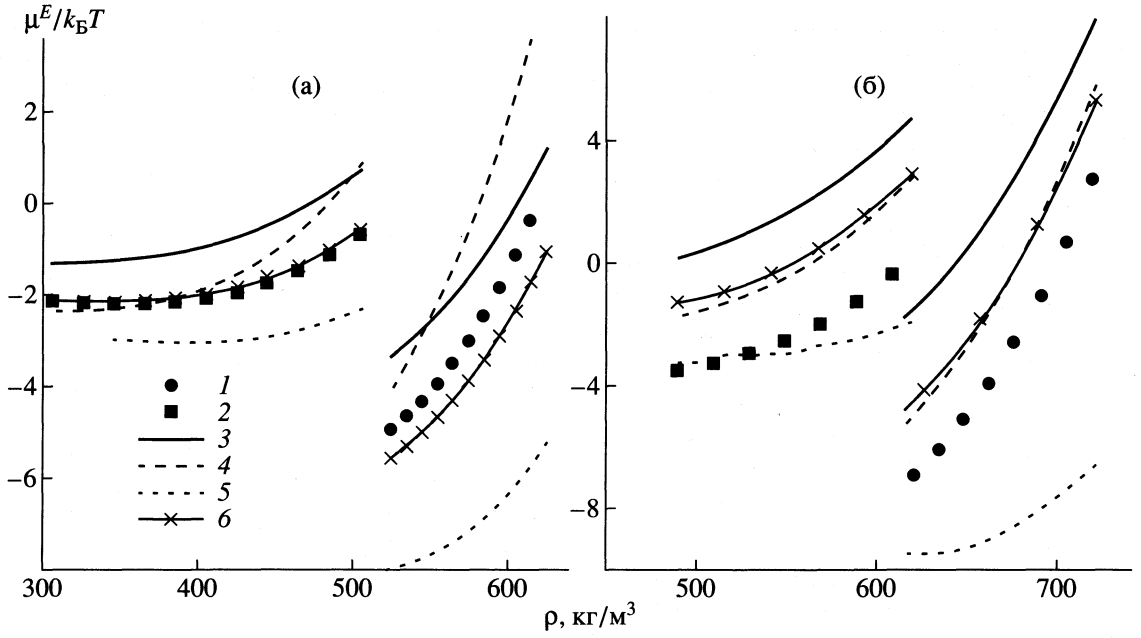


Рис. 2. Избыточные части химического потенциала этана (а) и пропана (б); обозначения см. рис. 1.

ти давления и коэффициента активности имеют качественно правильное поведение, но при этом количественно результат по сравнению с экспериментальными данными [11] сильно завышен. Такая большая ошибка в основном связана с некорректными значениями параметров, так как расчеты давления по выражению (6) для модельных двухцентровых молекулярных систем показали максимальное расхождение с данными численного эксперимента (~20% [4]).

При оптимизации второго и третьего наборов параметров потенциала ЛД авторами [10] использовалось более простое представление о взаимодействии силовых центров. При этом расчетные зависимости, представленные на рис. 2, 3 в большинстве случаев завышают значения давления и

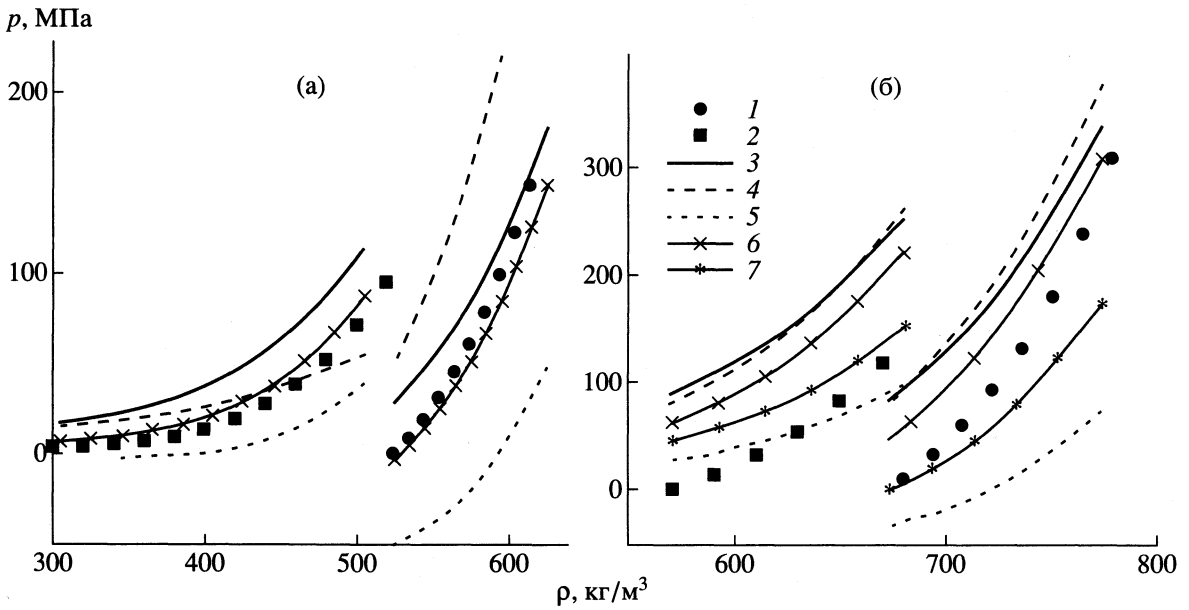


Рис. 3. Давление жидкого этана (а) и бутана (б); *1–6* – см. рис. 1; для бутана *6* и *7* – случаи *транс*-и *гош*-конформаций.

химического потенциала при использовании второго набора параметров ЛД, и наоборот занижают их при использовании третьего. В то же время величины конфигурационной части внутренней энергии, как показано на рис. 1, близки для этих двух наборов, но в целом согласие хуже, чем с параметрами ЛД из первого набора. На основании этих результатов нами было сделано предположение о том, что простое усреднение параметров потенциала ЛД из второго и третьего наборов позволит получить промежуточный результат. Проведенные в данном направлении исследования с усредненными параметрами (σ = 0.381 нм, ε_{CH_2} = 0.408 кДж/моль; ε_{CH_3} = 0.408 кДж/моль) показали, что изотермические зависимости давления, химического потенциала и внутренней энергии оказались неудовлетворительными.

Для практических расчетов было бы удобно иметь некоторую универсальную базу данных по параметрам потенциалов взаимодействия углеводородных групп, обеспечивающих приемлемую точность определения всех термодинамических величин. Такие универсальные параметры потенциалов можно получить либо из ab initio расчетов методами квантовой химии, либо на основе процедуры согласования рассчитываемых (например, в рамках модели RISM) термодинамических свойств с их экспериментальными значениями в достаточно широкой области параметров состояния рассматриваемой системы. Эти подходы достаточно трудоемки и требуют значительных затрат машинного времени. Поэтому нами использовалась некоторая интуитивная процедура получения осредненных значений представленных выше наборов параметров потенциалов. Сравнение значений параметров, оптимизированных в [9] и [10], показывает, что при близких значениях σ они сильно отличаются величиной ε, которая определяет максимальную энергию притяжения центров и тем самым давление системы.

Таблица 2. Комбинированные параметры потенциала ЛД

Группа	Молекула	ε, кДж/моль	σ, нм
CH_3	этан	0.994	0.3775
CH_3	*н*-бутан	0.840	0.3905
CH_2	*н*-бутан	0.567	0.3905

Возьмем за основу молекулу этана и соответствующие ей параметры потенциала ЛД из первого и третьего наборов. Так как значения σ в данном случае примерно равны, примем величину σ_{CH_3} равной соответствующему параметру σ из первого набора. Значение параметра ε определим как среднее между первым и третьим наборами. Полученные величины будут соответствовать осредненным параметрам потенциала для CH_3-групп молекулы этана. Далее, сохранив пропорции изменения параметров силовых центров за счет влияния окружения из первого набора, определим σ и ε для CH_3 и CH_2-групп для более длинных углеводородов. Полученные в результате такой процедуры усреднения (комбинированные) параметры потенциалов ЛД приведены в табл. 2.

Использование этих параметров при расчетах внутренней энергии, химического потенциала и

вириального давления позволяет получать удовлетворительные результаты по всем характеристикам, что делает их более универсальными по сравнению с параметрами из [9] и [10] при рассмотрении таких углеводородных систем. Относительная ошибка по результатам расчетов конфигурационной части внутренней энергии, представленным на рис. 1, составила в среднем ~15%. Результаты расчетов избыточной части химического потенциала и вириального давления пока не дают хорошей точности, однако в общем расчетные зависимости (рис. 2, 3) получаются точнее, чем для первого, второго и третьего наборов параметров ЛД. Необходимо отметить относительно более высокую погрешность расчетных данных термодинамических характеристик бутана по сравнению с другими углеводородами. Известно, что в случае рассмотрения углеводородных соединений с числом центров взаимодействия в линейной цепочке более трех необходимо учитывать все устойчивые внутримолекулярные конформации и рассматривать чистое вещество как смесь его различных молекулярных конформаций. Это подтверждается видом приведенных на рис. 3 зависимостей, соответствующих *транс-* и *гош*-конформациям молекулы бутана.

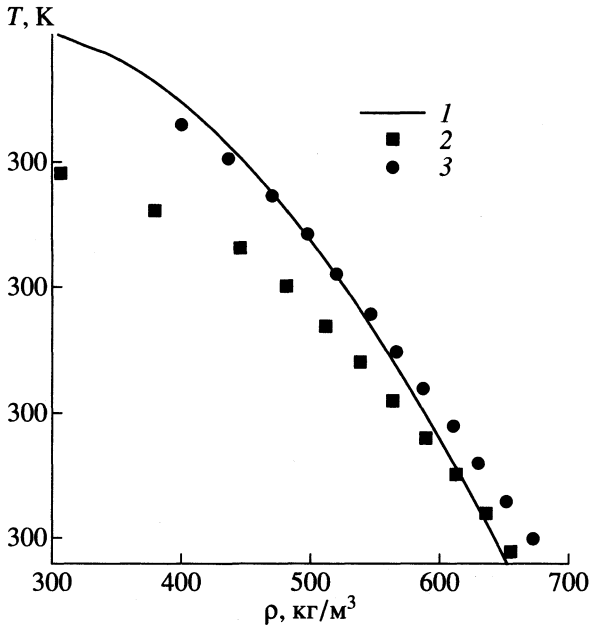


Рис. 4. Линия кипения этана; *1* – экспериментальные данные [11], *2* – расчет с первым набором параметров ЛД, *3* – расчет с комбинированным набором параметров ЛД из табл. 2.

Большой практический интерес представляет использование теории RISM при описании фазовых равновесий жидкость–пар. В связи с этим запишем термодинамическое условие фазового равновесия:

$$\begin{aligned} \mu_г(T, p) &= \mu_ж(T, p), \\ p_г(T, \rho_г) &= p_ж(T, \rho_ж), \end{aligned} \qquad (12)$$

где индексы "г" и "ж" обозначают соответственно газовую и жидкую фазу. В статистической физике выражение для определения химического потенциала системы имеет вид [12]:

$$\mu/k_Б T = \ln(\Lambda^3) + \ln(\rho\gamma_a), \qquad (13)$$

где $\Lambda = \hbar/(2\pi m_A k_Б T)^{1/2}$, m_A – масса молекулы; $\hbar$ – постоянная Планка; γ_a – коэффициент активности, который равен избыточному химическому потенциалу из соотношения (11). Используя "идеальногазовое" приближение по паровой фазе ($\gamma_{a,г} = 1$ и $p_г = \rho_г k_Б T$) и подставляя (13) в (12), получим соотношение, позволяющее определить точку фазового перехода:

$$\gamma_{a,ж}(\rho_ж, T) = p_ж(\rho_ж, T)/(\rho_ж k_Б T), \qquad (14)$$

в котором значение давления рассчитывается по уравнению (6). Результаты расчетов точек линии фазового перехода с использованием соотношения (14) для чистых углеводородов приведены на рис. 4. Погрешность при расчетах линии фазовых переходов обусловлена в первую очередь приближенностью самой формулы (14) и неточностью параметров потенциалов ЛД.

В случае многокомпонентных систем выражения для коэффициентов активности и давления принимают следующий вид:

$$\frac{\mu_i^E}{k_Б T} = -4\pi\rho\sum_j^m x_j \sum_{\alpha,\beta}^n \int_0^\infty \left[h_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{r}) - \omega_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{r}) - \right.$$

$$\left. -\frac{1}{2} h_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{r}) \left(\omega_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{r}) + \frac{1}{3}\mathbf{B}_{2\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{r}) \right) \right] \mathbf{r}^2 d\mathbf{r},$$

$$p = \rho k_Б T - \frac{2}{3}\pi\rho^2 \sum_{i,j} x_i x_j \sum_{\alpha,\beta}^{\infty} \int_0 \frac{d\varphi_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \left[\mathbf{r} g_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{r}) - \right.$$

$$\left. -L_{\lambda\alpha}^i \int_{-1}^{1} g_{\lambda\alpha;\beta}^{ij}(L_{\lambda\alpha}^i, \mathbf{r}, s) s ds \right] \mathbf{r}^2 d\mathbf{r},$$

где индексы i, j обозначают компоненты смеси, а x – их мольные концентрации. В качестве исследуемого объекта была выбрана двухкомпонентная смесь метан–этан. Представленные на рис. 5 результаты показывают удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными данными [13]. При этом использование комбинированного набора параметров потенциала из табл. 2 позволяет несколько улучшить зависимости $p(x_{CH_4})$. Наибольшее расхождение результатов расчетов с экспериментальными данными наблюдается в

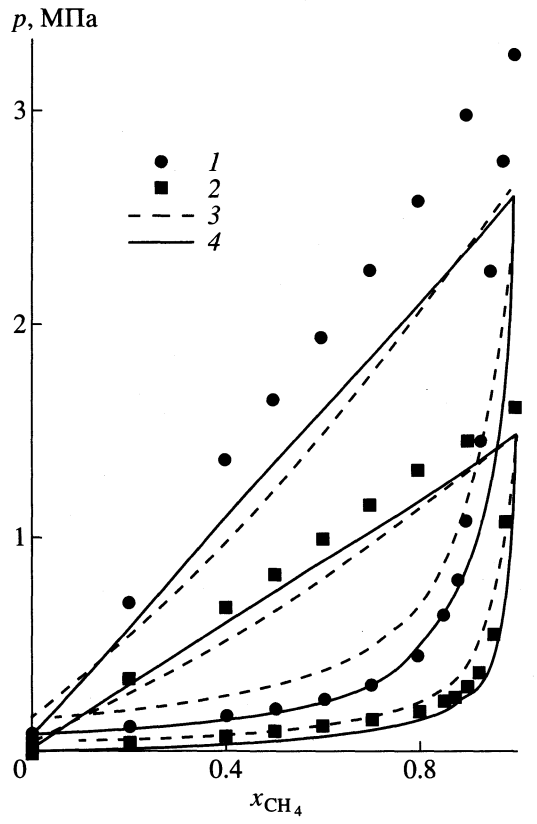


Рис. 5. Диаграмма фазового равновесия жидкость – пар для системы метан–этан (параметры потенциала ЛД для молекул метана взяты из первого набора); *1* и *2* – экспериментальные данные [13] при 180 и 160 K соответственно, *3* – расчеты с первым набором параметров потенциала ЛД для молекул этана; *4* – расчеты с комбинированным набором параметров потенциала ЛД из табл. 2 для молекул этана.

области больших концентраций метана, что связано с погрешностью описания данного чистого компонента параметрами ЛД из первого набора.

Для решения уравнения (2) использовался алгоритм Лабика–Малиевского [14], обобщенный на уравнения RISM. Численная процедура определялась следующими параметрами: $\Delta \mathbf{r} = 0.025\sigma_{min}$ – шаг интегрирования, где σ_{min} – наименьший диаметр центра взаимодействия в молекуле; интервал решения при этом разбивался на 512 точек. Длины связей $L_{\alpha\beta}$ в молекуле между силовыми центрами α и β, а также величины E_0 определялись в результате полуэмпирического квантово-химического расчета (пакет MOPAC-6.0), в котором использовался модифицированный метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием MINDO/3.

Таким образом, удовлетворительная точность практических расчетов термодинамических характеристик, полученных на основе модели RISM с предложенными комбинированными параметрами (из табл. 2), позволяет рекомендовать их к использованию, хотя в общем вопрос об универсальности этих значений параметров потенциала ЛД остается открытым и требует более широких исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
2. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
3. *Вомпе А.Г., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 197.
4. *Саблин Е.В., Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1764.
5. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов Л.: Химия, 1987. С. 332.
6. *Attard P.* // Mol. Phys. 1994. V. 83. № 2. P. 273.
7. *Саблин Е.В., Клинов А.В., Дьяконов Г.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1158.
8. *Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г., Клинов А.В.* // Теор. основы химической технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 1.
9. *Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson S.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
10. *Lopez Rodriguez A., Vega C., Freire J.J., Lago S.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. № 3. P. 691.
11. *Yuonglove B.A., Ely J.F.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4. P. 577.
12. *Хилл Т.* Статистическая механика: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
13. *Алексеева М.В., Викторов А.И., Дмитриев Г.В., Смирнова Н.А.* // Химия и термодинамика растворов. Вып. 6. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. С. 3–37.
14. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1757–1760

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ КОНФОРМАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2000 г. В. В. Клочков*, Р. А. Шайхутдинов*, А. З. Назырова**

** Казанский государственный университет*

*** Казанский государственный технологический университет*

Поступила в редакцию 30.06.99 г.

Проанализированы зависимости термодинамических параметров равновесия (разность энергий Гиббса ΔG и энтальпий ΔH) от диэлектрических свойств растворителя (сероуглерод, толуол, хлороформ, хлористый метилен, ацетон, ацетонитрил) для шести типов гетероциклических систем, для которых наблюдаются различные виды конформационных равновесий. На основании анализа полученных соотношений между тангенсами углов наклонов линейных зависимостей энтальпий (и энергий Гиббса) конформационного равновесия от полярности среды и разностей квадратов дипольных моментов конформеров этих соединений показано, что модель диполь-дипольного описания взаимодействия конформеров со средой не является полной.

В течение последних лет нами методом динамической ЯМР спектроскопии проводятся исследования конформационного состава карбо- и гетероциклов (O и S содержащих) [1–3]. Важную роль в определении термодинамических параметров, характеризующих конформационное равновесие, играет метод динамического ЯМР, включающий в себя анализ температурных изменений спектральных параметров и формы линии ЯМР сигналов [4–6].

Для исследуемых гетероциклов наблюдались самые разнообразные конформационные процессы, такие как обмен между энергетически эквивалентными конформерами типа кресло–кресло, твист–твист, твист-ванна–твист-ванна, ванна–ванна, ванна-кресло–ванна-кресло, так и обменные процессы между энергетически неэквивалентными конформерами типа кресло *a*–кресло *e*, кресло–твист, кресло *e*–ванна *e*, ванна *e*–кресло *e* и т.п. [1–3]. Столь широкий набор типов конформационных процессов в исследуемых соединениях позволил рассмотреть такую проблему, как влияние среды на термодинамические параметры конформационного равновесия. В данной работе представлены обобщенные результаты исследований роли величин дипольных моментов конформеров при рассмотрении влияния растворителя на термодинамические параметры конформационного равновесия циклических систем методом динамического ЯМР.

В основе построения большинства моделей взаимодействия растворенных частиц со средой лежат подходы, основанные на классической электростатической теории. Физические представления, лежащие в основе определения разности энергий конформеров в растворе, подробно обсуждены в соответствующих обзорных работах [7, 8].

Согласно модели реактивного поля, наблюдаемая разность энергий конформеров ($\Delta E_{\text{набл}}$) может быть представлена в виде

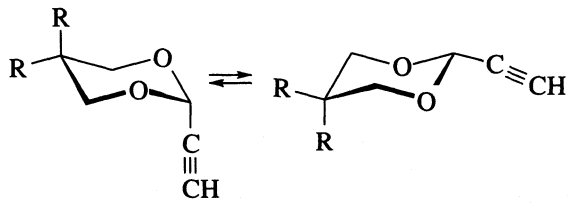
$$\Delta E_{\text{набл}} = \Delta E_0 + g(\chi), \qquad (1)$$

где $\chi = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ – полярность среды, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; ΔE_0 – разность энергий конформеров в газовой фазе. Если рассматривать сольватационные эффекты лишь в дипольном приближении (т.е. взаимодействие молекулы, имеющей дипольный момент μ, с растворителем и поляризацию молекулы полем, создаваемым растворенным веществом), то в соответствии с этим выражение для $g(\chi)$ имеет вид [8]

$$g(\chi) = (k_a - k_b)\chi/(1 - l\chi), \qquad (2)$$

где $k_{a,b} = \mu^2_{a,b}/R^3$; $\mu_{a,b}$ – дипольный момент соответствующего конформера; $l = 2\alpha/R^3$; α – поляризуемость молекулы растворенного вещества (выражается обычно как $2(n_d^2 - 1)/(n_d^2 + 1)$, где n_d – показатель преломления растворяемого вещества); R – радиус полости, занимаемой молекулой растворенного вещества. Из анализа соотношения (2) следует, что в дипольном приближении величина $\Delta E_{\text{набл}}$, согласно модели реактивного поля, должна линейно зависеть от полярности среды χ. Учет поляризации растворенной молекулы реактивным полем существенно не нарушает линейность этой зависимости.

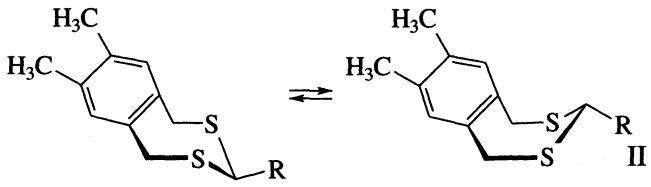
Ниже на схеме приведены структурные формулы и тип конформационного равновесия исследованных нами гетероциклических соединений.



I

Ka Ke

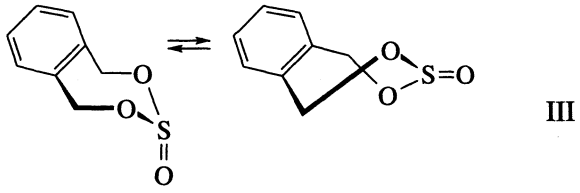
R = H (Ia)
R = CH_3 (Iб)



II

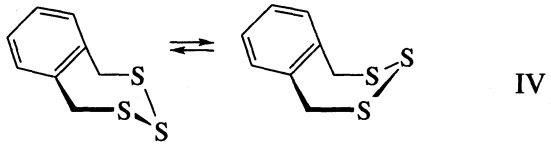
Ke Be

R = CH_3 (IIa)
R = $C(CH_3)_3$ (IIб)
R = Ph (IIв)



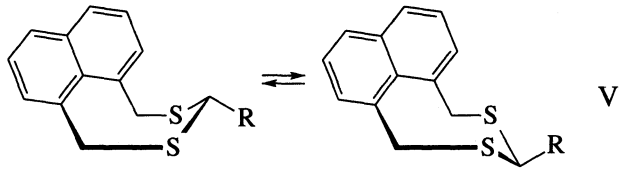
III

Ka T



IV

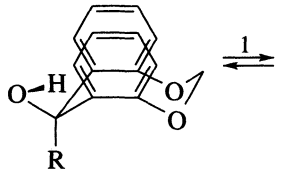
K B



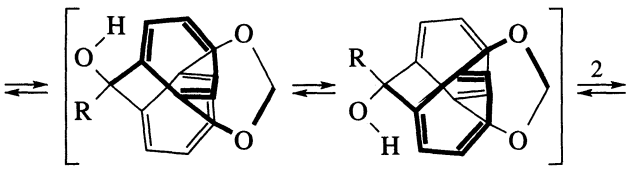
V

Be Ke

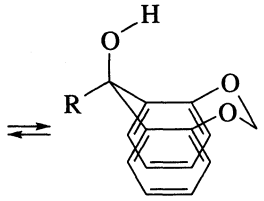
R = CH_3 (Va)
R = $C(CH_3)_3$ (Vб)
R = Ph (Vв)



BKe



TB



BKa

R = CH_3 (VIa), R = C_2H_5 (VIб)

Ранее нами были найдены зависимости термодинамических параметров равновесия (разность энергий Гиббса ΔG и энтальпий ΔH), от природы растворителя (сероуглерод, толуол, хлороформ, хлористый метилен, ацетон, ацетонитрил) для следующих гетероциклических систем:

R-ацетилен–1,3-диоксаны, находящиеся в растворах в смеси конформеров кресло *a*–кресло *e*, конформационный состав этих соединений изучался также в газовой фазе (I);

2-алкилзамещенные 1,3-дитиа-5,6-бензциклогептены, существующие в равновесии кресло *e*–ванна *e* конформационных структур (II);

6,7-бензо-3-окса-2,4,3-диоксатиепин, для которого обнаружено равновесие кресло–твист (III);

1,5-дигидро-бензо[f]-2,3,4-тритиепин, находящийся в растворах в конформационном равновесии кресло–ванна (IV);

3-алкилпроизводные 2,4-дитиа-3,5-дигидро-1H-циклоокта[de]нафталина, находящиеся в растворах в смеси конформеров ванна *e*–кресло *e* (V);

12-гидроксидибенз[d,g][1,3]диоксицин и его алкилзамещенные, реализующиеся в смеси трех конформационных структур ванна-кресло *e*–твист-ванна–ванна-кресло *a* (VI).

Изменение величин разностей энергий Гиббса и энтальпий конформационного равновесия при переходе от слабополярных к сильнополярным растворителям для исследуемых соединений достигало 5–8 кДж/моль.

О зависимости $\Delta H_{\text{набл}}$ от полярности среды. Нами предсказано и экспериментально подтверждено наличие вкладов в параметры конформационного равновесия, обусловленных температурной зависимостью диэлектрической проницаемости растворителя. Вклад в наблюдаемую величину разности энтальпий двух конформационных состояний, приводящий к существенной нелинейно-

сти зависимости $\Delta H_{\text{набл}}$ от полярности среды, определяется как [9]

$$\Delta H_{\text{набл}} - \Delta H_0 = [k_{a,b}\chi/(1-lx)] \times \times \{1 + 3\chi T_0/(1-lx)(\varepsilon-1)^2[d\varepsilon/dT]\}, \quad (3)$$

где ΔH_0 – истинное значение разности энтальпий конформеров, $T_0 = (T_1 + T_2)/2$, где T_1 и T_2 – верхняя и нижняя границы температурного диапазона эксперимента; $d\varepsilon/dT$ – температурный градиент диэлектрической проницаемости растворителя. Экспериментально был подтвержден вклад псевдоэффектов среды [7] в наблюдаемые величины разности энтальпий конформационных состояний. Учет этих вкладов приводит к тому, что зависимости ΔH_0 от полярности среды во всех случаях близки к линейным. На рис. 1 приведена такая зависимость для конформационного равновесия ванна *e*–кресло *e* в 3-метил-2,4-дитиа-3,5-дигидро-1Н-циклоокта[de]нафталине (Va).

О зависимости $\Delta G_{\text{набл}}$ от полярности среды. Исходя из теории реактивного поля, в рамках дипольного приближения и с учетом того, что величина энергии Гиббса конформационного равновесия определяется при одной температуре, было показано, что

$$\Delta G_{\text{набл}} = \Delta G_0, \quad (4)$$

а зависимость $\Delta G_{\text{набл}}$ от полярности среды должна быть линейной (здесь ΔG_0 – истинное значение разности энергий Гиббса конформеров). Во всех исследуемых нами случаях зависимости $\Delta G_{\text{набл}}$ от полярности среды также близки к линейным. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость $\Delta G_{\text{набл}}$ равновесия кресло *a*–кресло *e* для 2-этинил-5,5-диметил-1.3-диоксана (I) от полярности среды и от смены фазового состояния (пар) [10].

Приведенные примеры однозначно свидетельствуют о применимости модели реактивного поля при анализе эффектов среды на конформационное равновесие. Однако формула (2), описывающая диполь-дипольное взаимодействие конформеров со средой, включает и второй сомножитель, а именно – разность квадратов дипольных моментов конформеров, которая должна определять углы наклонов этих зависимостей. Как экспериментально проверить "работоспособность" первого сомножителя и тем самым выявить роли величин дипольных моментов конформеров при рассмотрении влияния растворителя на термодинамические параметры конформационного равновесия циклических систем?

Мы поступили следующим образом. Определили тангенсы углов наклонов зависимостей ΔH_0 и $\Delta G_{\text{набл}}$ от полярности среды (в случае с $\Delta G_{\text{набл}}$ вели пересчет этих значений на температуру 298 K), значения которых для соединений I–VI представлены в наших работах [1–3, 9, 11–13]. Тангенсы

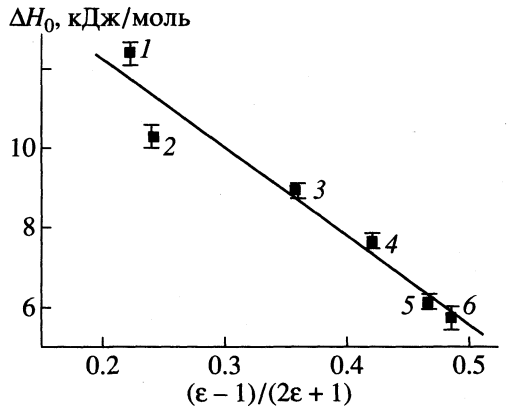


Рис. 1. Зависимость энтальпии (ΔH_0) конформационного равновесия для соединения Va от полярности среды; *1* – $C_6D_5CD_3$, *2* – CCl_4, *3* – $CDCl_3$, *4* – CD_2Cl_2, *5* – $(CD_3)_2CO$, *6* – CD_3CN.

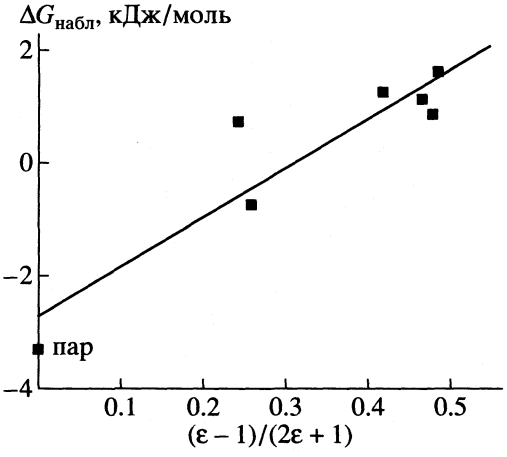


Рис. 2. Зависимость $\Delta G_{\text{набл}}$ равновесия кресло *a*–кресло *e* для 2-этинил-5,5-диметил-1,3-диоксана (I) от полярности среды и от смены фазового состояния (пар).

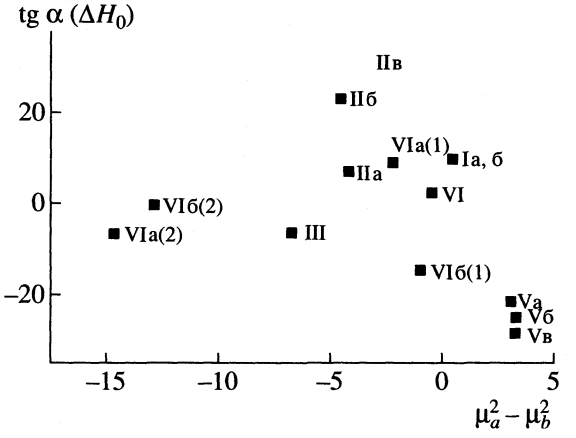


Рис. 3. Соотношения между тангенсами углов наклона линейных зависимостей энтальпии конформационного равновесия от полярности среды ($\text{tg}\,\alpha\,(\Delta H_0)$) и разностями квадратов дипольных моментов конформеров для соединений I–VI.

Значения тангенсов углов наклонов зависимостей ΔH_0 ($tg\alpha(\Delta H_0)$) и $\Delta G_{набл}$ ($tg\alpha(\Delta G_{набл})$) для конформационных равновесий соединений I–VI от полярности среды (значения $\Delta G_{набл}$ пересчитаны на температуру 298 K) и дипольные моменты соответствующих конформеров

Соединение	Равновесие	$tg\alpha$ (ΔH_0)	$tg\alpha$ ($\Delta G_{набл}$)	μ_1	μ_2
Ia	K*a*–K*e*	9.32	7.58	2.05	1.92
Iб	K*a*–K*e*	9.83	5.55	2.00	1.87
IIa	K*e*–B*e*	6.90	7.90	2.72	3.40
IIб	K*e*–B*e*	22.96	9.45	2.69	3.42
IIв	K*e*–B*e*	30.74	14.38	2.53	3.23
III	K*a*–T	–6.45	–5.07	2.13	3.35
IV	K–B	2.24	–0.14	4.09	4.14
Va	B*e*–K*e*	–21.76	–14.25	3.21	2.68
Vб	B*e*–K*e*	–25.02	–11.20	3.05	2.44
Vв	B*e*–K*e*	–28.32	–15.29	3.23	2.65
VIa	BK*e*–TB (1)	8.49	9.77	1.99	1.38
	BK*a*–TB (2)	–6.76	–5.67	4.06	1.38
VIб	BK*e*–TB (1)	–14.87	–11.14	1.78	1.50
	BK*a*–TB (2)	–0.49	2.91	3.88	1.50

Обозначения: K, K*a* и K*e* – кресло, кресло *a* и кресло *e*; B и B*e* – ванна и ванна *e*; T – твист, BK – ванна-кресло, TB – твист-ванна, μ_1 и μ_2 – дипольные моменты первого и второго конформера данного равновесия, D.

углов наклонов для соответствующих конформационных равновесий соединений I–VI приведены в таблице. Там же приведены значения дипольных моментов конформеров (значения дипольных моментов конформационных структур соединений I–VI рассчитаны по программе MOPAC 7 с использованием полуэмпирического метода PM3). На рис. 3 представлены полученные соотношения между тангенсами углов наклонов линейных зависимостей энтальпий конформационного равновесия от полярности среды и разностей квадратов дипольных моментов конформеров этих соединений. Для энергий Гиббса конформационного равновесия получены те же соотношения. Как следует из рис. 3, какая-либо корреляция между этими параметрами отсутствует.

На основании этих экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что модель диполь-дипольного описания взаимодействия конформеров со средой не является полной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-32061а и № 99-03-32234а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Клочков В.В., Аганов А.В.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 4. С. 751.
2. *Латыпов Ш.К., Клочков В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 1. С. 41.
3. *Клочков В.В.* Дис. ... докт. хим. наук. Казань: КГУ, 1991. 406 с.
4. Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy / Ed. by L.M. Jackman, F.A. Cotton. N.Y.; San Francisco; L.: Acad. Press, 1975. 660 p.
5. *Sandstrom J.* Dynamic NMR Spectroscopy. L.: Acad. Press, 1982. 256 p.
6. *Аганов А.В., Клочков В.В., Самитов Ю.Ю.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1585.
7. Internal Rotation in Molecules / Ed. by W.J. Orville-Thomas. N.Y.; L.; Sydney: J. Wiley and Sons, 1974. 510 p.
8. *Самошин В.В., Зефиров Н.С.* // ЖВХО. 1984. № 5. С. 41.
9. *Клочков В.В., Латыпов Ш.К., Аганов А.В.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 4. С. 721.
10. *Латыпов Ш.К., Клочков В.В., Ильясов А.В., Аганов А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 8. С. 1782.
11. *Анонимова И.В., Яркова Э.Г., Шайхутдинов Р.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 11. С. 2405.
12. *Клочков В.В., Шайхутдинов Р.А.* // Там же. 1998. Т. 68. № 1. С. 134.
13. *Шайхутдинов Р.А.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1998. 129 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1761–1764

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.412+669.018.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОГО И ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЙ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

© 2000 г. К. А. Халдояниди

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 06.07.99 г.

Рассмотрены модельные системы с взаимными переходами перитектического и эвтектического равновесий. В двойных системах переход обусловлен наличием точки сингулярности при пересечении сопряженных линий промежуточной твердой фазы и жидкости соответствующей линейчатой поверхности в p–T–x-пространстве. Показано, что в тройных T–x_1–x_2-диаграммах для образующихся твердых фаз постоянного состава существует единственно возможная точка перехода на линии двойной кристаллизации, в случае твердых фаз переменного состава в зависимости от характера кривизны пространственных сопряженных линий образующейся твердой фазы и жидкости моновариантного трехфазного равновесия существует температурный интервал, в пределах которого может находиться точка перехода.

В литературе взаимные переходы перитектического и эвтектического равновесий детально рассмотрены в ряде публикаций, монографий и учебных пособий, причем в случае тройных систем рассматриваются варианты перехода с учетом четвертого и пятого типов диаграмм по Розебому в составляющих бинарных системах, т.е. без учета образования промежуточных фаз, что является существенным ограничением [1–6]. Несмотря на имевшую место дискуссию на рассматриваемую тему [4, 6], вопрос, тем не менее, нельзя считать исчерпанным, поскольку необходим учет ряда обстоятельств, связанных с характером изменения составов равновесных фаз в зависимости от переменных параметров состояния.

В двойных системах взаимный переход перитектического и эвтектического равновесий обусловлен возникновением точки сингулярности образующейся твердой фазы и жидкости при пересечении сопряженных линий в пределах моновариантной трехфазной линейчатой поверхности, изобарическое либо изотермическое сечение которой, как известно, и дает линию условно нонвариантного равновесия в частных диаграммах состояния (ЧДС). Как следствие, с учетом кривизны граничных поверхностей объема твердой фазы в p–T–x-диаграмме состав стехиометрического соединения, на основе которого образуется промежуточная фаза переменного состава, может находиться в ЧДС как внутри области гомогенности, так и вне ее [7].

При анализе аналогичного перехода в тройных системах существует различие в случае промежуточных твердых фаз постоянного и переменного состава. Сопряженная линия образующейся по перитектической реакции твердой фазы постоянного состава находится на грани T–x_1–x_2-призмы, меняется лишь состав жидкости, при этом переход в эвтектическое равновесие определяется в проекции точкой на линии двойной кристаллизации, если характер кривизны этой линии позволяет провести к ней прямую касательную из точки состава образующейся твердой фазы. В противном случае перитектическое (эвтектическое) равновесие наблюдается вплоть до соответствующего четырехфазного инварианта [5]. В случае твердых фаз переменного состава следует учитывать, что все сопряженные линии трехфазного моновариантного объема[1] являются пространственными кривыми и могут рассматриваться как пересечение двух граничных либо линейчатых поверхностей. Аналитически это может быть задано в виде функций:

$$F_1(T, x_1, x_2) = 0, \quad F_2(T, x_1, x_2) = 0.$$

Для анализа важно также помнить, что три линейчатые поверхности, ограничивающие трехфазный моновариантный объем, образуются при движении параллельно плоскости концентрационного треугольника отрезков образующих прямых линий (конод), соединяющих составы равновесных фаз (нод), при этом линейчатая поверхность должна оставаться цилиндрической, развертывающейся. Следовательно, положение

[1] В публикациях нередко линию двойной кристаллизации и сопряженные линии твердых фаз называют моновариантными, в то время как моновариантно лишь трехфазное состояние.

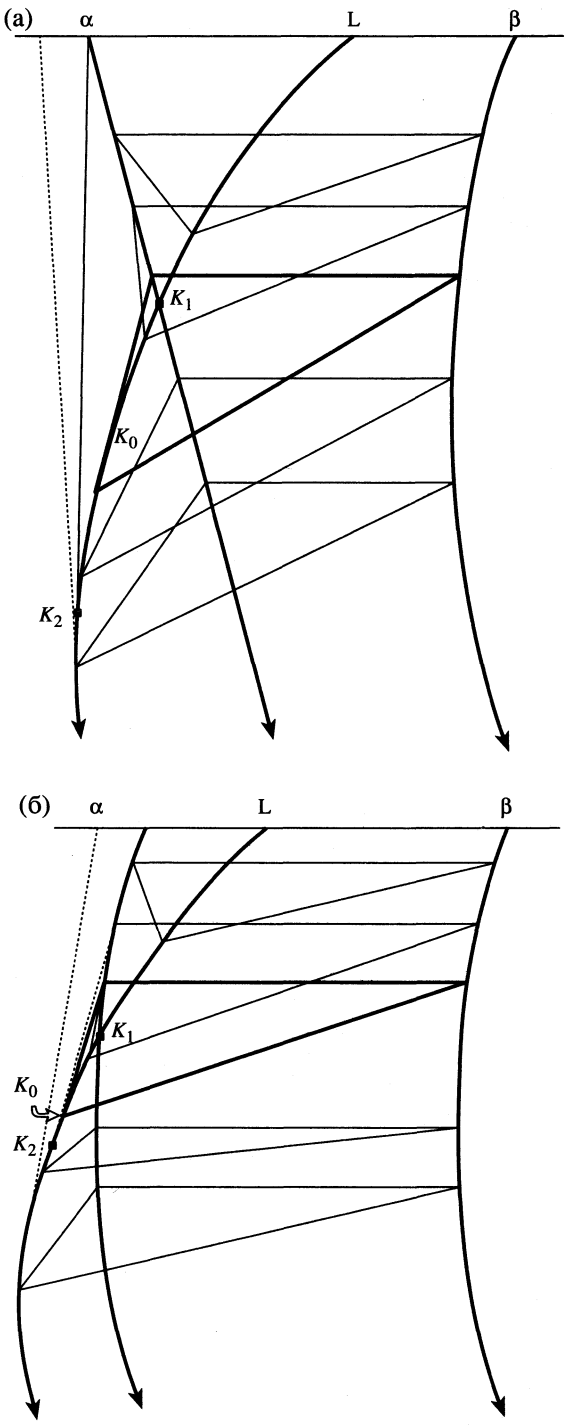


Рис. 1. Пересечение сопряженных линий жидкости L и образующейся α-фазы переменного состава в тройной системе: двойная касательная к линиям в проекции отсутствует (а); б – тот же вариант с двойной касательной к линиям жидкости L и образующейся α-фазы.

конод (конодных треугольников) зависит от характера кривизны и кручения пространственных сопряженных линий. Поэтому необходимым приближением для последующего анализа является условие, что число, характеризующее отклонение пространственной кривой от ее T–x_1–x_2-проекции (кручение), в каждой точке интервала перехода достаточно мало и им можно пренебречь.

В работе [4] рассматривается случай кривизны линий расплава (жидкости) и образующейся твердой фазы, когда в проекции к ним можно провести двойную касательную, которая и определяет переходный конодный треугольник. Однако допустим, что кривизна сопряженной линии образующейся твердой фазы такова, что к ней невозможно провести подобным образом прямую двойную касательную (рис. 1а). Очевидно, одно из граничных состояний возможной трансформации определяет случай сингулярности фаз в точке пересечения (K_1) двух сопряженных линий жидкости и α-фазы, в этом случае конода линейчатой поверхности αL обращается в точку, из которой при дальнейшем понижении температуры вновь возникает образующая линейчатой поверхности. Две другие линейчатые поверхности αβ и Lβ при указанной температуре соприкасаются в пространственной диаграмме по общей коноде. Другое граничное состояние возможного перехода определяется касательной к линии жидкости из точки изначального состава промежуточной твердой фазы (точка K_2), при этом следует отметить, что линейчатая поверхности αL остается цилиндрической в T–x_1–x_2-пространстве.

Несложный анализ методом изотермических сечений показывает, что температура взаимного перехода одного типа равновесия в другой (например, касательная к линии двойной кристаллизации в точке K_0) может определяться любой точкой на участке кривой K_1K_2, характеризующем возможный температурный и концентрационный интервал перехода. Однако для каждой конкретной системы точка перехода на линии кристаллизации двойной эвтектики (перитектики) является вполне определенной и зависит от характера сопряженности фаз, определенная же в работе [4, с. 126] температура перехода является граничной (рис. 1б, точка K_2). Аналогичные построения приемлемы при анализе как равновесной кристаллизации, так и обратного процесса с учетом кривизны сопряженной линии образующейся промежуточной твердой фазы.

В реальных диаграммах плавкости тройных систем сопряженные линии расплава (жидкости) и образующейся твердой фазы в проекции, как правило, не пересекаются вследствие ограниченной твердофазной растворимости, однако, точка перехода на линии двойной кристаллизации, тем не менее, может существовать. На рис. 2а показан простейший вариант трансформации равновесий в модельной T–x_1–x_2-диаграмме с одной двойной инконгруэнтно плавящейся фазой переменного состава. Для определения границ существования возможного температурного и концентрационного интервала перехода в эвтектическое равновесие предположим, что изменение состава перитек-

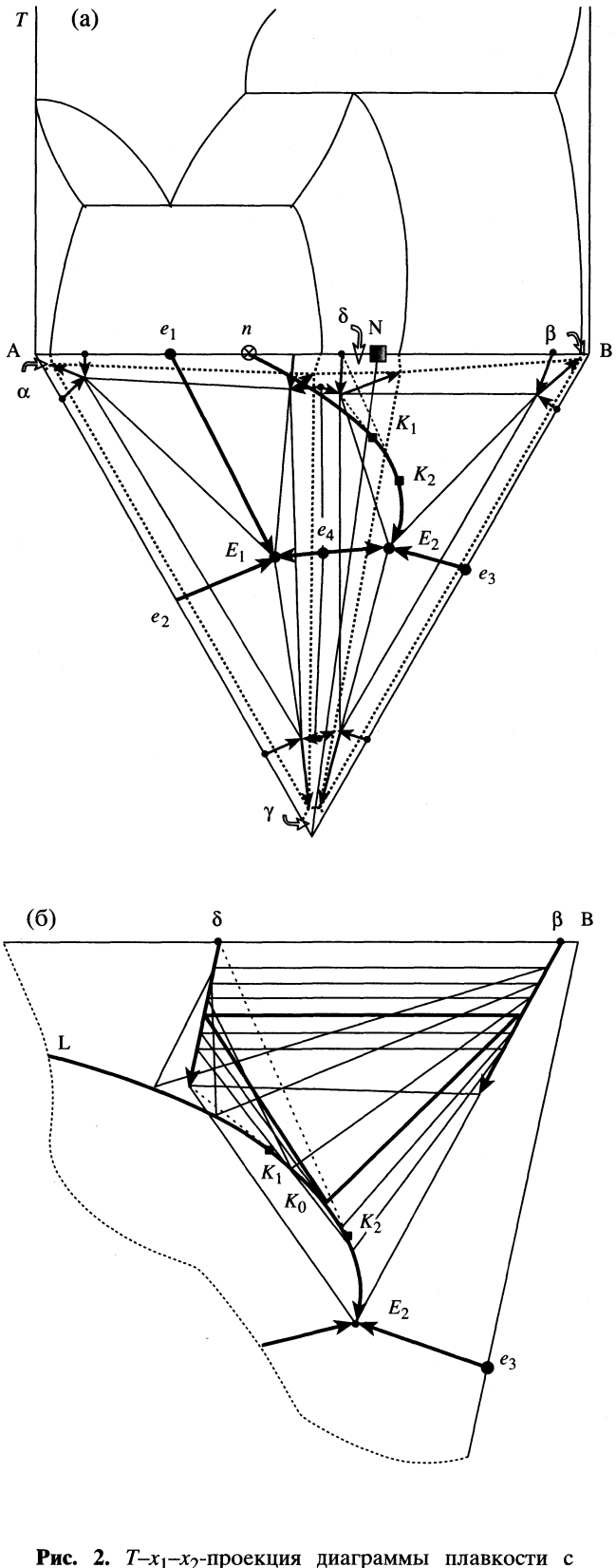


Рис. 2. T–x_1–x_2-проекция диаграммы плавкости с двойной инконгруэнтно плавящейся δ-фазой переменного состава и взаимным переходом перитектического и эвтектического равновесий (а); б – фрагмент той же диаграммы, K_0 – точка взаимного перехода находится в возможном интервале K_1K_2.

тической жидкости при понижении температуры не приводит к изменению состава образующейся твердой фазы вплоть до температуры касательной от точки ее состава к линии жидкости. Таким образом находим точку K_1, характеризующую нижнюю по температуре границу возможного перехода перитектического равновесия в эвтектическое. Допустим далее, что, наоборот, твердая фаза, опережая изменения состава перитектической жидкости при кристаллизации, достигла своего предельного состава. Тогда дальнейшее изменение состава жидкости с понижением температуры приведет к определению другой граничной точки K_2, и следовательно, возможная точка перехода в эвтектическое равновесие (например, K_0) находится в установленном ограниченном интервале температур. Фрагмент диаграммы в укрупненном виде (рис. 2б) иллюстрирует характер расположения конодных треугольников в изотермических сечениях выше и ниже условной точки перехода K_0 в установленном интервале перехода K_1K_2.

Образование в системе нескольких двойных и тройных конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся фаз переменного состава требует правильного методологического подхода к анализу возможных трансформаций равновесий. На рис. 3 представлена проекция модельной T–x_1–x_2-диаграммы тройной системы, в которой реализуется тройная инконгруэнтно плавящаяся фаза переменного состава с трансформацией перитектического равновесия в эвтектическое, где точка перехода (K_0) в каждой из подсистем находится в соответствующем интервале K_1K_2 (K_3K_4). В целях упрощения в рассматриваемом варианте состав

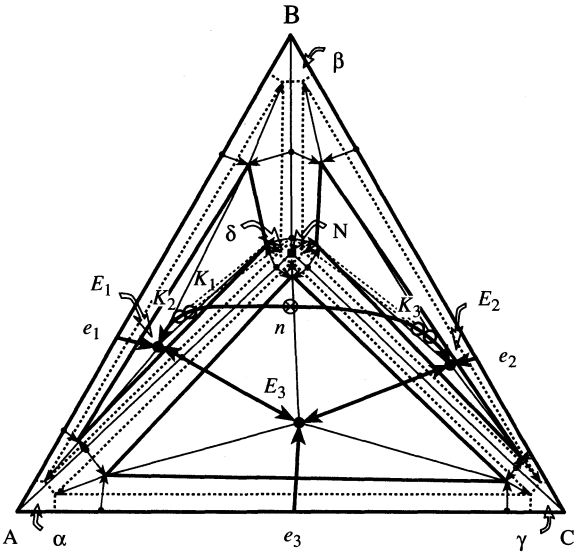


Рис. 3. T–x_1–x_2-проекция диаграммы плавкости с тройной инконгруэнтно плавящейся δ-фазой переменного состава и взаимным переходом перитектического и эвтектического равновесий.

тройного соединения N, на основе которого в системе образуются твердые растворы, находится внутри области гомогенности тройной δ-фазы. Очевидно, детализации подлежит лишь ограниченная область диаграммы, где наблюдается переход перитектического равновесия ($\beta + L_{nK_0} = \delta$) в эвтектическое ($\beta + \delta = L_{K_0E_1}$) либо ($\beta + \delta = L_{K_0E_2}$). Необходимым условием при этом является взаимное соответствие длин отрезков сопряженных линий в проекции, определяющее возможность протекания соответствующих реакций при изменении параметров состояния. Аналогичны условия при рассмотрении взаимных переходов эвтектоидного и перитектоидного равновесий, а также равновесий с участием парообразной фазы в T–x_1–x_2- и p–x_1–x_2-диаграммах.

Таким образом, в тройных системах точка взаимного перехода перитектического и эвтектического равновесий в случае образующейся твердой фазы переменного состава, в отличие от двойных систем, находится на линии двойной кристаллизации в определенном интервале переменных параметров состояния, включая граничные, даже при отсутствии пересечения соответствующих сопряженных линий в проекции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vogel R.* Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.
2. *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии / Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1960. 376 с.
3. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1978. 504 с.
4. *Петров Д.А.* Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
5. *Халдояниди К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем. Ч. 1. 1991. 128 с.; Ч. 2. 1991. 130 с. (Препринты СО РАН. Новосибирск: Ин-т неорган. химии. №№ 91–04, 91–12).
6. *Иванов О.С.* // Докл. АН СССР. 1945. Т. 49. № 5. С. 358.
7. *Халдояниди К.А.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 2. С. 328.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1765–1768

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК (541.11+543.226):(546.65+545.63)

МАНГАНИТЫ РЯДА $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$: КИСЛОРОДНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА

© 2000 г. С. Н. Мудрецова*, А. Ф. Майорова*, А. А. Босак*, О. Ю. Горбенко*, А. Р. Кауль*, Н. А. Бабушкина, Л. М. Белова****

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

***Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва*

Поступила в редакцию 19.07.99 г.

Для серии составов манганитов $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$ со структурой перовскита проведено исследование термических свойств методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что эндотермические эффекты соответствуют фазовым переходам, связанным с ферромагнитным упорядочением. Определены границы областей гомогенности по кислороду с использованием образцов с индексом кислородной стехиометрии, установленным иодометрически. Диффузионная подвижность кислорода при 950°C и $p(O_2) = 1$ атм изучена с использованием профилей распределения изотопной кислородной метки, что позволило оценить концентрацию кислородных вакансий.

Открытие эффекта колоссального магнитосопротивления в манганитах со структурой перовскита привело к возрождению интереса к этим сложным оксидам с общей формулой $R_{1-x}A_xMnO_{3-y}$, где R – редкоземельный катион большого радиуса, A – двухзарядный катион также большого радиуса (Ba, Sr, Ca, Pb) [1]. Соотношение Mn^{3+}/Mn^{4+} имеет определяющее значение для магнитных и электрических свойств манганитов. Так, в отсутствие Mn^{4+} соединение является диэлектриком и при низких температурах антиферромагнетиком, тогда как при отношении $Mn^{4+}/(Mn^{3+} + Mn^{4+}) \sim$ ~ 0.15–0.5 с понижением температуры наблюдается переход в металлическое ферромагнитное состояние [2]. Содержание Mn^{4+} контролируется не только уровнем легирования (x), но и кислородной нестехиометрией (y). Последняя изучена подробно только для системы $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-y}$ [3–5]. В нашей работе с применением методов термического и химического анализа изучена кислородная нестехиометрия твердых растворов $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$. Данные твердые растворы представляют большой интерес ввиду значительной зависимости их физических свойств от соотношения La/Pr, а также наличия сильного изотопного эффекта для электрических и магнитных свойств [6, 7].

Диффузия кислорода в перовскитах протекает преимущественно по вакансионному механизму, а коэффициент самодиффузии кислорода прямо пропорционален концентрации кислородных вакансий [8]. С использованием метода масс-спектрометрии распыленных нейтральных частиц [9] исследована диффузия изотопной кислородной метки в $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$ и рассчитаны величины коэффициентов самодиффузии кислорода.

Синтез керамики

Керамические образцы получали по методике "бумажного" синтеза, исходя из растворов нитратов соответствующих металлов (с концентрациями 1–2 моль/л). Растворы нитратов известной концентрации смешивали в заданном массовом соотношении, беззольные фильтры пропитывали полученным раствором и сушили при 130°C на воздухе. Высохшие фильтраты сжигали, полученный остаток прокаливали в алундовых тиглях в течение 2 ч при 700°C, затем растирали в порошок и прессовали таблетки, которые спекали при 1200°C на воздухе в течение 12 ч, после чего охлаждали с печью. Такой режим синтеза был выбран на основе данных рентгенофазового анализа.

Иодометрическое определение кислородного индекса

Кислородный индекс определяли методом йодометрического титрования в модификации с разделением процессов растворения образца и выделения йода [3]. Порошок манганита растворяли при нагревании в концентрированной соляной кислоте в миниатюрном перегонном аппарате, предварительно продувавшемся азотом. Выделившийся хлор, образующийся при окислении ионами Mn^{3+} и/или Mn^{4+}, транспортировался не-

Таблица 1. Результаты анализа изотопно замещенных образцов

O	α	$3-y$	$\Delta y_{стат}$	$\Delta y_{инстр}$
^{16}O	0.710	2.995	0.008	0.003
$^{16}O_{0.25}{}^{18}O_{0.75}$	0.707	2.997	0.005	0.004

прерывным током азота и поглощался в два этапа 20%-ным раствором KI. Кипячение продолжали до полного обесцвечивания солянокислого раствора. Объединенный иодсодержащий раствор оттитровывали стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ с крахмалом в качестве индикатора.

Расчет содержания Mn^{3+} в присутствии Mn^{4+} для образца известного катионного состава проводили по формуле

$$\alpha = \frac{(Q_A M_O + 4M_O + 2M_A + 2M_{Mn})\nu_{Ox} - 4m}{M_O \nu_{Ox} - 2m}.$$

Для анализируемого объекта $Ln^{3+}_{1-x}A^{n+}_z Mn^{3+}_{\alpha} Mn^{4+}_{1-\alpha} O_{3-y}$ обозначения соответствуют $Q_A = 3(1-x) + nz$, $M_A = M_{Ln}(1-x) + M_A z$; ν_{Ox} – окислительный эквивалент марганца, m – масса навески. Индекс кислородной нестехиометрии равен $y = 1 - (Q_A - \alpha)/2$. В присутствии Mn^{2+} содержание Mn^{3+} для образца известного катионного состава $Ln^{3+}_{1-x}A^{n+}_z Mn^{3+}_{\alpha'} Mn^{4+}_{1-\alpha'} O_{3-y}$ находится как $\alpha' = 2 - \alpha$ и кислородный индекс $d = 2 - (Q_A - \alpha')/2$. Инструментальная погрешность оценивалась как

$$\Delta f(a_1^0, \ldots, a_n^0) = \sum_{i=1}^{n} \left|\frac{\partial f}{\partial a_i}(a_1^0, \ldots, a_n^0)\right| \Delta a_i,$$

в качестве параметров, дающих основной вклад в погрешность, учитывались масса навески, объем титранта и точность определения изотопного состава для изотопно замещенных образцов.

Методика была успешно применена, в частности, для анализа образцов, содержащих изотопы ^{18}O и ^{16}O и полученных в идентичных $p_{^{16}O_2}$ ($p_{^{18}O_2}$)–T-условиях. Результаты анализа приведены в табл. 1. С точностью до погрешностей кислородная стехиометрия образцов идентична, отклонения от стехиометрии ABO_3 также находятся в пределах ошибки метода.

Термическое определение областей гомогенности по кислороду

Исследования проводились на образцах манганитов с $x = 0$ (LPCMO-1), 0.25 (LPCMO-2), 0.5 (LPCMO-3), 0.75 (LPCMO-4) и 1.00 (LPCMO-5).

Определение областей гомогенности по кислороду осуществляли на синхронном (TG-DSC) термоанализаторе фирмы "NETZSCH" (Германия) [10] в атмосфере сухого гелия (1 атм) с содержанием $O_2 \cong 10$–3 атм в интервале температур 20–1400°C со скоростью изменения температуры 2 K/мин с использованием длительных (до 10 ч) отжигов при повышенных температурах. В качестве контейнеров для образцов использовали специальную алундовую подложку, покрытую платиновой фольгой, так как оксид алюминия взаимодействует с исследуемыми веществами при температуре выше 1050°C. Образцы массой от 60 до 160 мг помещали тонким слоем на плоскость подложки площадью ~1 см^2. На этапе нагреве образцов от комнатной температуры до 1200°C наблюдали не воспроизводящиеся от опыта к опыту потери массы, составляющие до 0.5 мас. %. Это явление связано с удалением летучих примесей, сорбированных образцами при их приготовлении и хранении.

Выше 1200°C скорость изменения массы образцов увеличивалась, а относительные потери массы воспроизводились в пределах погрешности измерений (±0.05%) от опыта к опыту. Для расчета стехиометрии по кислороду из термогравиметрических данных было принято по результатам иодометрии, что при температуре синтеза образцов (1200°C) значение индекса кислородной нестехиометрии составляет $y = 0.00 \pm 0.01$. Расчет индекса проводился по формуле

$$y(T) = \Delta m(T) M / m M_O,$$

где T – текущая температура, $\Delta m(T)$ – изменение исходной массы (m) образца (мг), M – молекулярная масса исходного манганита, M_O – атомная масса кислорода. Было получено, что для исследуемых манганитов семейства кислородная стехиометрия в интервале температур 1200–1380°C при $p(O_2) = 10^{-3}$ атм изменяется в пределах $2.96(1380°C) \le 3 - y(\pm 0.01) \le 3.00(1200°C)$ и практически линейно зависит от температуры.

Соотношение La/Pr в составе образцов не влияет на величину области гомогенности по кислороду в пределах погрешности эксперимента.

Определение температур, теплот фазовых переходов и теплоемкостей фаз

Исследования проводили на термоанализаторе STA-409 "NETZSCH" (Германия) [10] в интервале температур от – 150 до 50°C в атмосфере осушенного гелия (1 атм) со скоростью изменения температуры 5 K/мин. Исследуемый препарат в виде таблетки помещали в алюминиевый тигелек ($d = 0.5$ см, $h = 0.3$ см) с крышкой. Перед серией экспериментов проводили калибровку по теплоемкости синтетического сапфира производства корпорации "Юнион Карбайд" в идентичных

Таблица 2. Температуры, теплоты, энтропии фазовых переходов и теплоемкость фаз

Образец	$T_{tr} \pm 1$, K	$\Delta_{tr}H°$, кДж/моль (±10%)	$\Delta_{tr}S°$, Дж/(моль K) (±10%)	C_p, Дж/(моль K)					
				180 K	190 K	203 K	220 K	298 K	(расчет, 298 K)
LPCMO-1	252	0.38	1.5	87	89	91	96	102	102
LPCMO-2	203	0.27	1.3	88	88	101	103	114	103
LPCMO-3	160	0.26	1.6	89	90	90	98	110	104

условиях. Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и на рис. 1.

На термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) всех образцов наблюдались эндотермические эффекты (рис. 1), соответствующие переходу из состояния ферромагнитного металла (FM) в состояние антиферромагнитного изолятора (AFI). Такая интерпретация тепловых эффектов подтверждается близким соответствием температур их появления и температур максимума электросопротивления для образцов идентичного состава по данным [1, 7]. Температура начала теплового превращения (зафиксированная при нагреве) понижается с увеличением содержания празеодима. Этот результат согласуется с известной для манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ) зависимостью температур перехода FM–AFI от среднего ионного радиуса катионов r_{iA}, занимающих А-позицию перовскита [2]. Уменьшение r_{iA} (в нашем случае это происходит с ростом содержания празеодима (x) вызывает деформацию структуры по сравнению с идеальным (кубическим) перовскитом, выражающуюся в первую очередь в уменьшении средней величины валентного угла Mn–O–Mn [11]. Результатом этого, в свою очередь, является уменьшение перекрывания 2p-орбиталей кислорода с e_g-орбиталями ионов Mn, ослабление двойного электронного обмена и локализация электронных дырок. С понижением температуры, однако, деформационные колебания угла связей Mn–O–Mn уменьшаются, что увеличивает вероятность переноса носителей вдоль марганец-кислородных цепей и стабилизирует состояние вещества, характеризуемое металлической проводимостью и ферромагнитным упорядочением [12].

В пределах погрешности энтальпии переходов FM–AFI равны для образцов, содержащих празеодим, но меньше по величине для образца, не содержащего празеодим (табл. 2). Энтропии переходов ($\Delta_{tr}S° = \Delta_{tr}H°/T_{tr}$) невелики. Значения экспериментально оцененных теплоемкостей близки к аддитивным (сравнение проведено для 25°C).

Исследование диффузии кислорода в $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$

Профили распределения кислородной метки в $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$ был получены методом масс-спектрометрии распыленных нейтральных частиц на приборе INA-3 в режиме прямой бомбардировки с использованием криптоновой плазмы низкого давления в качестве первичного источника ионов. Электронная пушка использовалась для ионизации распыленных нейтральных частиц. Распыление проводилось при мощности 150 Вт, давлении криптона 3×10^{-6} атм и ускоряющем напряжении 600 В (энергия первичных ионов Kr^+ составляла 650 эВ). Разрешение метода по глубине – 5 нм. Глубина травления составляла 10 мкм. Керамические образцы в виде таблеток толщиной 2 мм и диаметром 6 мм были предварительно отполированы с одной стороны, подвергнуты восстановительному отжигу при 1173 K на воздухе, а затем изотопному кислородному обмену в течение 4 ч при 1223 K с использованием кислорода с 75% $^{18}O_2$ в качестве циркулирующей газовой среды при атмосферном давлении. Экспериментальный профиль распределения изотопной метки (рис. 2) анализировался как суперпозиция профилей, связанных с внутри- и межзеренной диффузией. Математическая обработка проводилась в приближении одномерной диффузии с использованием функции Кранка, где коэф-

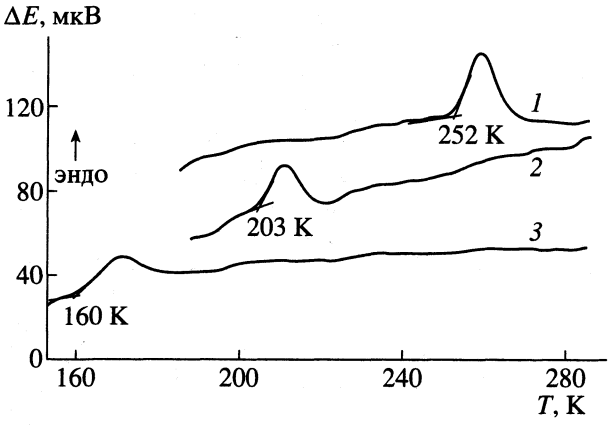


Рис. 1. Термограммы ДСК образцов LPCMO-1 (*1*), LPCMO-2 (*2*) и LPCMO-3 (*3*).

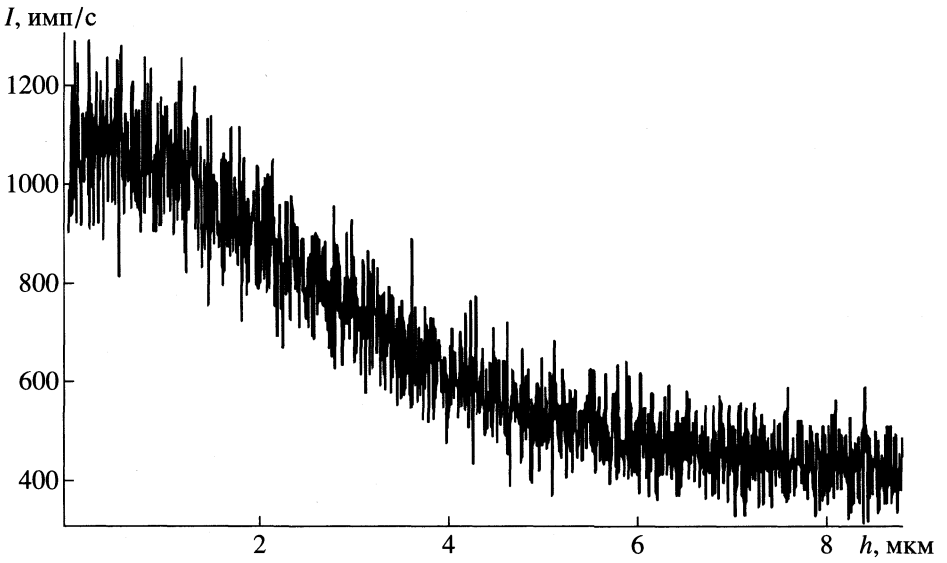


Рис. 2. Экспериментальный профиль распределения изотопной метки, h – глубина.

фициент диффузии фигурирует как подгоночный параметр [13]. Для всех образцов рассчитанные коэффициенты внутризеренной самодиффузии кислорода лежат в интервале $(2 \pm 1) \times 10^{-12}$ см^2/с. Эти величины практически совпадают с литературными данными для $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ [8].

Коэффициент самодиффузии кислорода в перовскитной структуре пропорционален концентрации вакансий в кислородной подрешетке. При этом коэффициент пропорциональности, имеющий физический смысл коэффициента диффузии вакансий, слабо зависит от катионного состава перовскита и для 950°C лежит в интервале $10^{-4.8}$–$10^{-5.5}$ см^2/с для большого числа различных перовскитов [14]. Подставляя рассчитанный коэффициент самодиффузии, получаем оценку концентрации кислородных вакансий в $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$ при 1223 K и давлении кислорода 1 атм – 10^{-7} моль$^{-1}$. Полученная величина дополнительно подтверждает заключение о наличии практически комплектной кислородной подрешетки перовскитов данной серии в указанных условиях, сделанное на основе данных иодометрии.

Таким образом, у манганитов семейства $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$ кислородная стехиометрия в интервале температур 1200–1380°C при $p(O_2) = 10^{-3}$ атм изменяется в пределах $2.96(1380°C) \le 3 - y(\pm 0.01) \le 3.00(1200°C)$ и не обнаруживает систематической зависимости от соотношения La/Pr. При $t \le 1200$°C соединения обладают комплектной анионной подрешеткой, т.е. близки к номинальной стехиометрии $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$. Концентрация кислородных вакансий, равная 10^{-7} моль$^{-1}$ при 950°C и $p(O_2) = 1$ атм, оценена на основе известной корреляции с диффузионной подвижностью кислорода, которая в свою очередь изучена с использованием профилей диффузии изотопной кислородной метки. Впервые для манганитов установлены величины энтальпий магнитного перехода из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное.

Работе поддержана грантом ИНТАС-РФФИ IR-97-11954. Авторы благодарны Я.А. Ребане за исследование образцов методом SNMS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rao C.N.R., Cheetham A.K., Mahesh R.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 2421.
2. *Ramirez A.P.* // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 8171.
3. *Andersen I.G. Krogh, Andersen E. Krogh, Norby P., Skou E.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 113. P. 320.
4. *Yasuda I, Hishinuma M.* // Ibid. 1996. V. 123. P. 382.
5. *Van Roosmalen J.A.M., Van Vlaanderen P. et al.* // Ibid. 1995. V. 114. P. 516.
6. *Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Bosak A.A. et al.* // High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials / Ed. by G. Van Tendeloo Netherlands: Kluwer AP, 1999. P. 233–238.
7. *Babushkina N.A., Belova L.M., Gorbenko O.Yu. et al.* // Nature (L). 1998. V. 391. P. 159.
8. *Kilner J.A., De Souza R.A., Fullarton I.C.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 703.
9. *Mueller K.H., Oeshsner H.* // Microchim. Acta. 1983. V. 10. P. 51.
10. *Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Pashin S.F., Bykov M.A.* // Therm. Acta. 1992. V. 197. P. 219.
11. *Hwang H.Y., Cheong S.W., Radaelli P.G., Marezio M.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 914.
12. *Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Babushkina N.A. et al.* // Australian J. Phys. 1999. V. 52. P. 269.
13. *Crank J.* // The Mathematics of Diffusion 2nd ed. Oxford: Oxford University press, 1975.
14. *Misuzaki J., Yasuda I., Shimayoma J. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 141. P. 467.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1769–1771

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.61

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ *н*-БУТАНОЛА В ИНТЕРВАЛЕ 541.4–639.12 K

© 2000 г. Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов, И. М. Абдурахманов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

Поступила в редакцию 18.08.99 г.

Представлены экспериментальные значения изохорной теплоемкости нормального бутилового спирта в критической области и в области пара в интервале температур 541.40–639.12 K и удельных объемов 2.127×10^{-3}–16.15×10^{-3} м^3/кг. Составлено уравнение $C_V = f(T, \rho)$, описывающее значения теплоемкости в жидкой и паровой фазах, включая окрестность критической точки.

Экспериментальные значения изохорной теплоемкости *н*-бутанола в области жидкой фазы были опубликованы в [1]. В настоящей работе приводятся опытные данные для бутилового спирта, полученные в критической области и в области пара. Эксперимент осуществлен на том же адиабатическом калориметре, что и в [1] по 16 изохорам. Методика эксперимента достаточно подробно изложена в [2, 3].

Погрешность измерения теплоемкости с учетом ошибок отнесения и поправок на нестрогую изохоричность составляет 0.5–2% для разных областей состояния вещества. Вследствие баро-термического расширения калориметра изменение удельного объема составляет 0.05% от величины V при 10 K. Для исследования использовался бутиловый спирт марки "х. ч." с концентрацией основного вещества 99.93%. Полученные данные приведены в табл. 1. Область, охваченная экспериментом, представлена на рис. 1.

Значения теплоемкости C_V, представленные как в настоящей работе, так и в [1], описаны для всей области V от 1.4×10^{-3} до 11.279×10^{-3} м^3/кг и температур от 421.21 до 639.12 K уравнением, учитывающим все основные положения современной теории критических явлений [2]:

$$C_V(\rho, T) = C_{V\infty}(T) + \rho T/\rho_к T_к [A_0 t_н^{-\alpha} + A_1 X_{0н}^{2\beta} (\Delta\rho)^2 t_н^{\gamma-2}] + T_к^2 \rho/\rho_к T^2 \sum\sum b_{ij} |\Delta\rho|^i \tau^j, \quad (1)$$

где $C_{V\infty}$ – изохорная теплоемкость в "идеальногазовом" состоянии,

$$t_н = [T - T_н(\rho)]/T_к, \quad T_н = T_к(1 - X_{sc}) + X_{sc} T_s(\rho),$$

$$\Delta\rho = \rho/\rho_к - 1, \quad \tau = 1 - T_н(\rho)/T$$

$T_s(\rho)$ – температура на кривой фазового равновесия; $T_к$ и $\rho_к$ – критические температура и плотность; α, β, γ – критические индексы. Коэффициенты уравнения (1) представлены в табл. 2.

При составлении уравнения использованы следующие константы, найденные из наших экспериментальных данных: $T_к = 563.05$ K, $\rho_к = 270$ кг/м^3, $\alpha = 0.112$, $\beta = 0.325$, $\gamma = 1.238$, $X_{sc} = 3.5$, $X_{0н} = 0.1522$. Критические температура и плотность определены методом термограмм по максимальной температуре перехода через кривую фазового

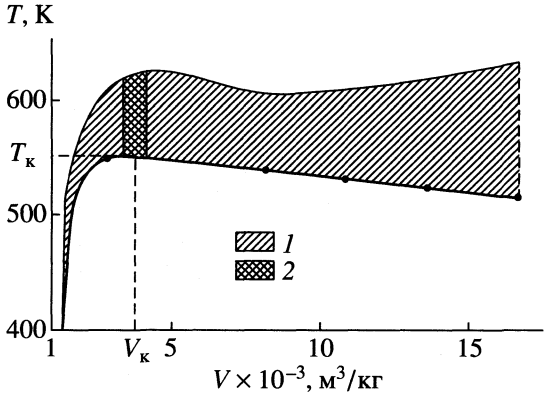


Рис. 1. *T*–*V*-диаграмма *н*-бутанола; *1* и *2* – области исследований изохорной теплоемкости в данной работе и в [4] соответственно.

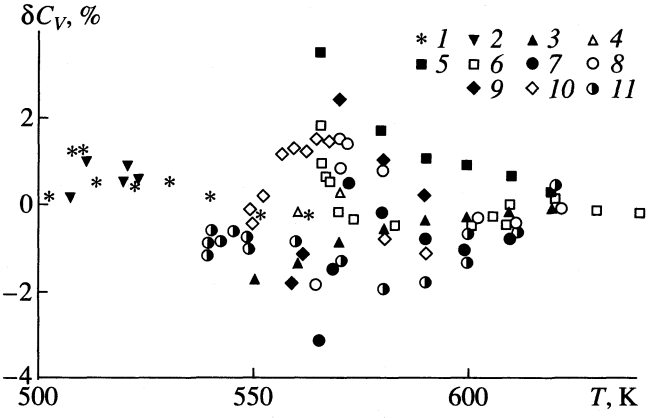


Рис. 2. Отклонение экспериментальных значений изохорной теплоемкости от рассчитанных по уравнению (1) по изохорам ($V \times 10^{-3}$, м^3/кг): *1* – 1.449; *2* – 1.780, *3* – 2.127, *4* – 2.381, *5* – 2.891, *6* – 3.704, *7* – 3.945, *8* – 4.904, *9* – 5.963, *10* – 8.790, 11 – 11.279.

Таблица 1. Экспериментальные значения изохорной теплоемкости *н*-бутилового спирта, кДж/(кг K)

T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V
$V = 2.127 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 2.381 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 2.782 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 3.704 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 3.704 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 4.904 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг	
541.40	4.170	552.62	4.490	560.35	5.085	562.49	7.51	637.77	3.010	563.39	3.820
541.58	4.180	552.80	4.500	560.53	5.125	562.67	8.16	$V = 3.808 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		565.17	3.760
541.76	4.190	552.98	4.505	560.70	5.180	562.85	9.12	562.31	7.03	565.32	3.750
542.12	2.975	553.16	4.520	561.06	3.110	563.21	4.805	562.67	7.72	565.53	3.755
542.30	2.980	553.70	2.990	561.24	3.100	563.39	4.280	562.85	8.43	565.85	3.720
542.51	2.970	553.88	2.995	561.82	3.090	563.57	4.140	563.20	4.475	567.84	3.757
542.85	2.975	554.07	2.985	561.99	3.095	564.81	3.975	563.56	4.305	568.01	3.570
543.03	2.980	554.24	2.990	562.35	3.085	564.99	3.940	563.74	4.185	568.19	3.560
543.21	2.975	554.42	2.985	563.03	3.075	565.17	3.915	$V = 3.945 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		568.37	3.550
543.39	2.975	554.60	2.985	563.21	3.070	566.60	3.810	562.31	7.11	568.55	3.555
557.84	2.960	554.78	2.980	570.33	3.020	566.77	3.780	562.49	7.63	569.44	3.540
558.02	2.970	554.96	2.980	570.69	3.010	566.95	3.775	562.67	8.05	569.62	3.515
558.20	2.960	555.14	2.985	$V = 2.891 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		567.13	3.745	563.11	3.410	569.79	3.510
558.39	2.965	577.76	2.960	560.70	5.200	569.09	3.640	563.39	4.235	569.97	3.500
558.91	2.955	577.94	2.950	560.88	5.275	569.26	3.630	563.74	4.175	570.68	3.485
559.39	2.960	578.30	2.955	561.06	5.320	569.44	3.620	565.35	3.960	570.86	3.490
589.00	2.945	578.84	2.950	561.44	5.410	573.52	3.495	565.53	3.945	571.04	3.480
589.18	2.940	$V = 2.563 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		561.78	3.170	573.67	3.480	565.42	3.880	571.22	3.470
589.54	2.950	557.30	4.730	561.96	3.160	582.51	3.330	566.60	3.865	618.44	3.015
589.90	2.945	557.48	4.740	562.29	3.160	582.69	3.320	566.78	3.850	618.78	3.025
621.32	2.940	557.66	4.750	562.67	3.150	582.86	3.320	568.55	3.740	619.13	3.030
621.49	2.930	558.02	3.030	562.85	3.155	583.22	3.310	568.73	3.725	$V = 5.294 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг	
622.16	2.930	558.20	3.020	563.03	3.140	590.92	3.240	572.46	3.540	560.17	7.14
622.50	2.925	558.56	3.020	564.28	3.128	591.07	3.245	572.64	3.525	560.35	7.19
$V = 2.288 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		558.94	3.020	564.46	3.120	591.23	3.230	572.82	3.515	560.53	7.25
549.20	4.360	559.12	3.015	564.64	3.110	591.62	3.230	588.83	3.260	560.70	7.35
549.38	4.370	559.30	3.010	564.81	3.120	598.76	3.175	589.18	3.265	561.06	3.850
549.56	4.375	559.76	3.000	566.60	3.100	599.10	3.185	607.59	3.120	561.24	3.830
549.74	4.380	561.24	2.995	566.78	3.100	599.28	3.180	607.76	3.110	561.42	3.820
550.28	2.980	561.42	3.000	570.33	3.060	599.63	3.170	608.10	3.125	561.60	3.810
550.46	2.980	561.60	2.990	570.51	3.050	605.17	3.140	$V = 4.904 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		561.78	3.785
550.64	2.975	579.02	2955	571.04	3.050	605.35	3.135	561.24	7.125	$V = 5.963 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг	
550.82	2.970	579.38	2.965	571.78	3.040	606.21	3.130	561.42	7.200	558.19	7.09
551.00	2.965	580.10	2.950	597.72	3.010	606.56	3.130	561.60	7.280	558.37	7.16
551.18	2.975	580.28	2.945	597.89	3.000	609.49	3.120	561.78	7.400	558.55	7.22
551.36	2.970	580.46	2.950	618.09	2.980	609.67	3.110	562.13	3.970	558.73	7.32
551.54	2.960	605.00	2.940	618.45	2.970	609.84	3.115	562.31	3.925	558.91	7.41
551.90	2.970	605.36	2.945	619.13	2.975	621.18	3.070	562.49	3.900	559.27	3.780
558.20	2.970	606.56	2.950	$V = 3.704 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг		621.53	3.060	562.85	3.850	559.45	3.775
558.56	2.965	606.73	2.950	562.14	6.85	622.22	3.050	563.02	3.840	559.63	3.760
558.94	2.970	606.90	2.940	562.31	7.09	637.42	3.040	563.21	3.835	559.81	3.765

Таблица 1. (Окончание)

T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V	T, K	C_V
$V = 5.963 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 8.790 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 8.790 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 11.279 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 16.150 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		$V = 16.150 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг	
559.99	3.750	548.47	3.500	568.38	2.990	540.94	3.260	519.70	9.02	559.09	2.650
560.17	3.730	548.65	3.480	568.55	2.980	542.12	3.235	519.88	9.05	559.27	2.650
560.70	3.700	548.83	3.485	568.74	2.970	542.30	3.220	520.25	9.09	559.45	2.660
560.88	3.685	549.38	3.460	597.18	2.870	543.03	3.210	520.44	9.14	560.35	2.655
591.19	3.080	552.26	3.365	597.35	2.850	543.21	3.205	521.00	3.160	560.53	2.650
592.21	3.090	552.43	3.350	598.04	2.840	545.57	3.145	521.18	3.180	569.62	2.625
$V = 6.689 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		552.62	3.340	$V = 11.279 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		545.75	3.140	521.37	3.170	569.80	2.630
555.86	7.32	553.34	3.315	536.65	8.26	545.93	3.135	521.92	3.175	569.98	2.620
556.04	7.34	553.52	3.300	537.02	8.28	546.84	3.130	522.10	3.150	570.16	2.620
556.22	7.46	557.84	3.185	537.20	8.32	547.02	3.115	522.28	3.130	583.39	2.605
556.31	7.55	558.74	3.160	537.38	8.35	547.20	3.100	530.78	2.955	583.57	2.590
556.76	3.695	559.63	3.145	537.56	8.40	548.29	3.090	530.96	2.930	583.74	2.600
556.94	3.670	559.81	3.135	538.11	3.360	548.47	3.080	531.14	2.930	583.92	2.590
557.12	3.665	563.39	3.070	538.29	3.350	601.16	2.750	532.07	2.935	608.52	2.600
557.30	3.650	563.92	3.050	538.47	3.345	601.50	2.765	532.25	2.920	608.86	2.600
557.48	3.630	564.10	3.040	538.84	3.340	602.14	2.745	541.03	2.800	609.20	2.610
$V = 8.790 \times$ $\times 10^{-3}$ м^3/кг		564.99	3.025	539.20	3.310	602.48	2.745	541.21	2.790	635.74	2.635
547.20	7.93	565.17	3.030	539.56	3.315	622.04	2.730	541.39	2.785	636.25	2.650
547.57	7.98	566.24	3.025	539.74	3.300	622.21	2.740	541.58	2.780	636.42	2.660
547.75	7.90	567.12	3.000	540.48	3.275	623.06	2.725	541.76	2.790	639.12	2.665
547.93	7.95	567.66	3.000	540.66	3.270	628.19	2.735	541.94	2.790		
548.30	3.510	568.20	2.985	540.85	3.250	628.53	2.750	558.91	2.665		

Таблица 2. Коэффициенты b_{ij} уравнения (1), $A_0 = 0.4761248$, $A_1 = -0.24831146$

i	$j = 0$	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$
0	0.6199258	−16.360431	119.084777	−386.465918
1	−2.174680	39.584941	−346.680654	1046.841171
2	1.737487	−25.500162	190.636734	−412.140069
3	0.739508	−16.2899	229.234706	−969.312168
4	−1.177672	22.868566	−257.435473	936.827047
5	0.306059	−6.191359	66.019929	−229.568734

равновесия и соответствующее ей значение плотности. Кроме того, за критическую плотность принималась соответствующая изохоре, для которой теплоемкость C_V подчиняется степенной зависимости с показателем степени $\alpha = 0.11$.

Уравнение (1) в пределах суммарной погрешности эксперимента и расчета описывает все опытные точки (см. рис. 2). Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями теплоемкости лежит, в основном, в пределах ±2% и лишь для нескольких точек на изохорах $3.944 \times \times 10^{-3}$ и 4.904×10^{-3} м^3/кг в окрестности критической температуры оно возрастает до 3.5–4%.

Имеющимся в литературе данным [4], полученным в интервале удельных объемов $(3.6–4.0) \times \times 10^{-3}$ м^3/кг и диапазоне температур 559.80–630.0 K сопутствует систематическая погрешность, обусловленная, по-видимому, как и для пропилового спирта, загрязнением исследуемого вещества [2].

Авторы выражают благодарность Е.И. Милихиной за помощь в обработке экспериментального материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Степанов Г.В., Буй О.А., Шахбанов К.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2524.
2. *Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А.* Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала: Изд-во Дагестанск. филиала АН СССР, 1989. С. 196.
3. *Kamilov I.K., Malysheva L.V., Rasulov A.R. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 125. P. 177.
4. *Сулейманов Д.М.* Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости одноатомных алифатических спиртов в широкой области параметров состояния: Дис.... канд. техн. наук. Баку, 1975. С. 120.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1772–1775

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124+541.49+542.938+546.3

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III), ХРОМА(III) И СКАНДИЯ(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2000 г. М. Н. Копылович, Н. А. Ипонова, А. К. Баев, А. М. Кириллов

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

Изучены кинетика и механизм образования полиядерных гидроксокомплексов в системах Fe^{3+}–NO_3^-–H_2O, Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O, Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O, Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O, Fe^{3+}–Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O при различных соотношениях $[OH^-]/[M^{n+}]$. Получены энергии активации процессов образования полиядерных гидроксокомплексов и показано преимущественное образование гидроксокомплексов при меньших значениях $[OH^-]/[M^{n+}]$. Установлено, что в системах Fe^{3+}–M^{3+}–NO_3^-–H_2O доминирует гидролиз Fe^{3+} при изученных соотношениях $[OH^-]/[M^{n+}]$.

Ранее методами потенциометрии, спектрофотометрии, диализа, ионного обмена был установлен факт образования в водных растворах гетероядерных гидроксокомплексов железа(III)–хрома(III) [1–4]. Совместный гидролиз железа(III) и скандия(III) был исследован в работах [5, 6]. Известно, что ионы Cr^{3+} и Sc^{3+} близки по своим гидролитическим свойствам [7], но значительно различаются по инертности их комплексных соединений. В связи с этим представляет интерес сравнительное изучение механизма образования их гидроксокомплексов. Кроме того, мало изучена кинетика совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и Cr^{3+}, Sc^{3+}. Данная работа является также продолжением исследований в плане выяснения кинетических параметров образования гидроксокомплексов в системах Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O, Fe^{3+}–Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрофотометрическое изучение кинетики гидролиза ионов металлов проводили на фотометре КФК-3. В качестве раствора сравнения использовали раствор $NaNO_3$ (c = 0.5 моль/л). Потенциометрические исследования проводили по методике, описанной в [8]. Мольное отношение катионов металлов было равно 1 : 1, суммарная концентрация ионов металлов составляла 0.01 моль/л. Соотношение $[OH^-]/[M^{n+}]$ было выбрано 1.0, 2.0 и 3.0 для систем Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O, Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O (и Fe^{3+}–Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O) и Fe^{3+}–NO_3^-–H_2O соответственно, так как при указанных отношениях $[OH^-]/[M^{n+}]$ содержание полиядерных форм достаточно велико [9], однако, их перехода в состав новой фазы еще не происходит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения нитратных растворов железа и хрома (рис. 1) в изученном диапазоне длин волн при рассматриваемых соотношениях $[OH^-]/[M^{n+}]$ имеют две полосы поглощения с максимумами при длинах волн 370, 430 нм у железа(III) и 440, 580 у хрома(III). В спектре системы Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O (рис. 1, кривая *3*) происходит значительный батохромный сдвиг максимумов поглощения по сравнению как с нитратным раствором Fe^{3+}, так и с аддитивным (кривая *4*). Это позволяет сделать вывод об образовании гетероядерного гидроксокомплекса Fe^{3+}–Cr^{3+} [1–3].

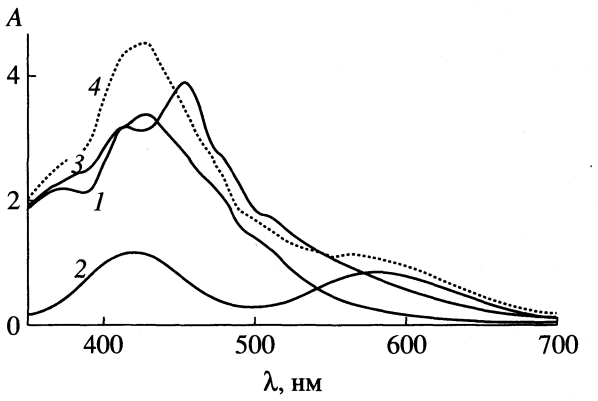
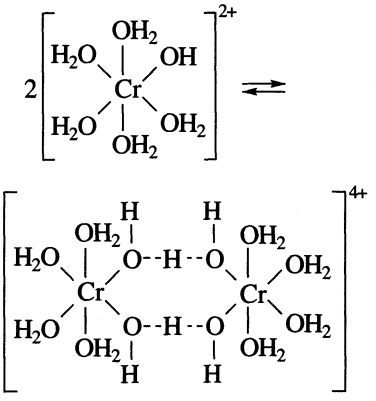
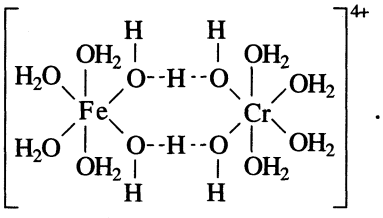


Рис. 1. Спектры поглощения растворов Fe^{3+} (*1*), Cr^{3+} (*2*), Fe^{3+}–Cr^{3+} (*3*), аддитивный Fe^{3+}–Cr^{3+} (*4*) (l = 50 мм).

Рассмотрим процесс образования полиядерных гидроксокомплексов в изученных системах во времени. Уменьшение оптической плотности в нитратном растворе Cr^{3+} на начальном этапе гидролиза (рис. 2, кривая *2*) свидетельствует о том, что в ходе реакции полиядерного гидролиза хрома(III) образуются промежуточные комплексы с водородными связями, которые с течением времени превращаются в гидроксополимеры [10]:



В системах Fe^{3+}–NO_3^-–H_2O и Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O оптическая плотность A при 440 нм увеличивается (рис. 2, кривые *1*, *3*), причем абсолютные значения A в нитратном растворе железа(III)–хрома(III) больше, чем в системе Fe^{3+}–NO_3^-–H_2O (кривая *1*). Характер кривых $A = f(\tau)$ для совместной системы и аддитивной (кривая *4*) существенно отличается, что свидетельствует о взаимодействии ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} с образованием промежуточного комплекса с водородными связями:



Разрушение такой несимметричной структуры протекает быстрее, чем ее гомополиядерных аналогов за счет различия в кислотно-основных свойствах взаимодействующих ионов металлов и лабильности их комплексов, что приводит к ускорению гетерополиядерного гидролиза и делает этот процесс более выгодным [9].

В двойной системе Fe^{3+}–Cr^{3+} наблюдается подкисление с течением времени (рис. 3, кривая *4*). Поскольку образование моноядерных гидроксоформ протекает значительно быстрее формирования полиядерных гидроксокомплексов [9], можно оценить состав раствора в точке $\tau = 0$ по константам моноядерного гидролиза ионов металлов [7] без учета образования их полимерных гидроксоформ. Таким образом, при значении pH, соответствующем начальному моменту времени, доля моногидроксоформы Fe^{3+} составляет ~58%, дигидроксоформы – 26%, при этом доля аквaформ хрома(III) ~95%. Гомополимеры хрома(III) образуются при концентрации $Cr(OH) \cdot (H_2O)_5^{2+}$ около 15% [9], следовательно, подкисление раствора объясняется образованием гомополиядерных частиц Fe^{3+} либо гетероядерных структур.

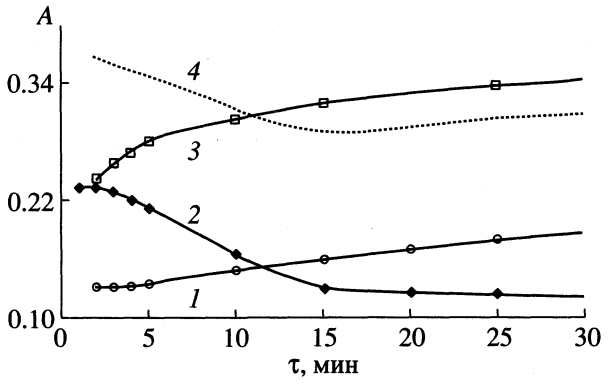


Рис. 2. Зависимости оптической плотности от времени; *1–4* – см. рис. 1 (λ = 440 нм, l = 5 мм).

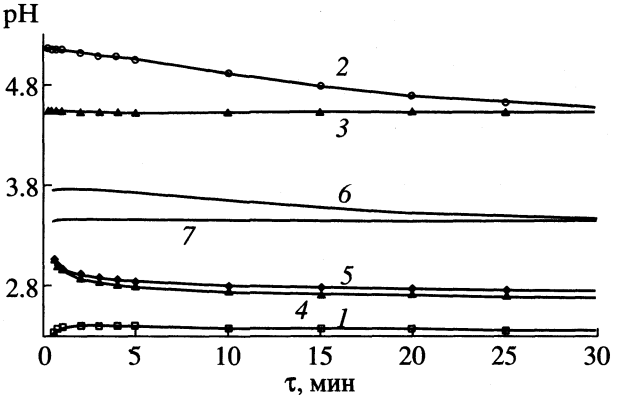


Рис. 3. Зависимости pH от времени для нитратных растворов Fe^{3+} (*1*), Cr^{3+} (*2*), Sc^{3+} (*3*), Fe^{3+}–Cr^{3+} (*4*), Fe^{3+}–Sc^{3+} (*5*) и аддитивные Fe^{3+}–Cr^{3+} (*6*), Fe^{3+}–Sc^{3+} (*7*).

Анализ полученных кинетических зависимостей и диаграмм распределения различных форм железа(III) и хрома(III) [9] указывает на то, что на первом этапе процесса образуются гомополиядерные формы железа(III). После достижения определенного значения pH в состав полимеров начинают также включаться менее гидролизующиеся ионы хрома(III), причем определяющим является образование дигидроксокомплексов Fe^{3+}.

Неаддитивность кинетической кривой для системы Fe^{3+}–Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O (рис. 3, кривая *5*) по сравнению с индивидуальными системами (кривая *7*) свидетельствует об усилении взаимодействия в

Таблица 1. Зависимость логарифмов коэффициентов трансформации от обратной температуры

$10^3/T$, K^{-1}	Fe^{3+} (3.0)	Cr^{3+} (1.0)	Cr^{3+} (2.0)	Fe^{3+}–Cr^{3+} (2.0)	Fe^{3+}–Cr^{3+} (3.0)	Fe^{3+}–Sc^{3+} (2.0)
3.411		1.083	0.398	0.844	–0.478	0.845
3.354	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3.299		–0.936	–1.051	–0.970	–2.420	–1.212
3.245	–1.925	–1.726	–3.556	–1.869	–5.639	–2.170
3.193	–3.343	–2.649	–3.545	–3.042	–6.047	–2.851
3.143	–4.565	–3.343	–4.400	–3.805	–8.594	–4.038
3.095	–5.694	–4.048	–5.077		–8.906	–5.165

Примечание. В скобках указано мольное отношение $[OH^-]/[M^{n+}]$.

двойной системе [5]. Сравнение кинетических кривых для двойных систем Fe^{3+}–Cr^{3+} и Fe^{3+}–Sc^{3+} (кривые *4*, *5*) показывает, что они подобны как по виду, так и по абсолютным значениям, следовательно, в обеих системах определяющим процессом при образовании полиядерных гидроксокомплексов является гидролиз железа(III).

Для расчета энергий активации процессов совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и Cr^{3+}, Sc^{3+} при помощи коэффициентов трансформации [11] измерили изменение pH в зависимости от времени при различных температурах. Проведя расчет коэффициентов трансформации и используя зависимость логарифма коэффициентов трансформации от обратной температуры (табл. 1) по тангенсу угла наклона прямой $\ln k_{tr} = f(T^{-1})$ рассчитали значения энергий активации, приведенные в табл. 2. Как видно из приведенных данных, в системах Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O и Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O наблюдается тенденция к увеличению энергии активации процесса образования полиядерных гидроксокомплексов с увеличением мольного отношения $[OH^-]/[M^{n+}]$ и соответствующим увеличением значения pH. Этот факт можно объяснить тем, что при бóльших значениях pH образуются гидроксокомплексы с большей степенью ядерности, что требует соответственно бóльших энергетических затрат для преодоления стерических препятствий.

Действительно, чем сложнее и больше частица, тем больше энергии необходимо затратить на ее ориентацию в пространстве для образования активированного комплекса. То, что энергии активации совместного гидролиза Fe^{3+} и Cr^{3+} при $[OH^-]/[M^{n+}] = 2$ и 3 различаются в ~2 раза, может быть связано с существованием двух различных механизмов образования гидроксополимеров. Так, в случае $[OH^-]/[M^{n+}] = 3$ при введении щелочи в систему достаточно быстро образуются олигомеры, ориентация которых в пространстве при образовании полимеров с большей степенью ядерности требует бóльших энергетических затрат по сравнению с образованием гидроксополимерных структур из моноядерных форм.

Сравнение E_a совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} с аддитивными энергиями активации гидролиза ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} при различных отношениях $[OH^-]/[M^{n+}]$ показывает, что экспериментально полученные значения E_a образования полиядерных частиц в системе Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O при $[OH^-]/[M^{n+}] = 2.0$ на 12.7 и 22.7 кДж/моль меньше по сравнению с ее аддитивными величинами в системах Fe^{3+}($[OH^-]/[M^{n+}] = 3.0$) и Cr^{3+}($[OH^-]/[M^{n+}] = 1.0$, 2.0), а при $[OH^-]/[M^{n+}] = 3.0$ величины E_a больше аддитивных соответственно на 79.3 и 89.3 кДж/моль (табл. 2). Эти факты свидетельствуют о взаимодействии указанных ионов металлов. Ранее было показано [1–4], что результатом такого взаимодействия являются гетероядерные гидроксокомплексы Fe^{3+}–Cr^{3+}, причем их формирование в растворе имеет "кинетическое" преимущество при $[OH^-]/[M^{n+}] = 2.0$ по сравнению с образованием двух фракций гидроксогомополимеров. Однако при $[OH^-]/[M^{n+}] = 3.0$ образование гомополимеров Fe^{3+} и Cr^{3+} в данной системе кинетически более выгодно, что доказывают полученные величины E_a.

Используемый метод расчета энергий активаций непригоден для системы Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O, так как кинетические кривые практически не перекрываются. Однако, основываясь на наших ранее проведенных исследованиях и исходя из того, что скандий подобен по гидролитическим свойст-

Таблица 2. Энергии активации полиядерного гидролиза ионов металлов (кДж/моль)

Система	$[OH^-]/[M^{n+}]$	E_a	Система	$[OH^-]/[M^{n+}]$	E_a	Система	$[OH^-]/[M^{n+}]$	E_a
Fe^{3+}	3.0	184.9 ± 9.3	Fe^{3+}–Cr^{3+}	2.0	147.3 ± 4.3	Fe^{3+}, Cr^{3+}	3.0, 1.0	170.0*
Cr^{3+}	1.0	134.1 ± 2.7	Fe^{3+}–Cr^{3+}	3.0	259.3 ± 28.9	Fe^{3+}, Cr^{3+}	3.0, 2.0	160.0*
Cr^{3+}	2.0	156.3 ± 17.0	Fe^{3+}–Sc^{3+}	2.0	156.0 ± 5.0	Fe^{3+}, Sc^{3+}	3.0, 1.0	337.0*

* Аддитивные значения.

вам алюминию [8], можно оценить энергию активации в системе Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O при $[OH^-]/[M^{n+}]$ = = 1.0 величиной 490 кДж/моль. Тогда в нитратной системе Fe^{3+}–Sc^{3+} при $[OH^-]/[M^{n+}]$ = 2.0 экспериментально полученная энергия активации (табл. 2) на 181 кДж/моль меньше аддитивной величины, что подтверждает "кинетическое" преимущество образования полиядерных гидроксополимеров в растворе, содержащем железо(III) и скандий(III) по сравнению с индивидуальными системами [5]. Сравнение полученных энергий активации для систем Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O и Fe^{3+}–Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O при $[OH^-]/[M^{n+}]$ = 2.0 (табл. 2) показывает, что в пределах погрешности они совпадают. Весь массив полученных данных позволяет заключить, что доминирующее влияние на гидролиз в системах Fe^{3+}–Cr^{3+}–NO_3^-–H_2O, Fe^{3+}–Sc^{3+}–NO_3^-–H_2O оказывает железо(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Залевская Т.Л., Баев А.К., Радион Е.В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 3.
2. *Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К.* // Там же. 1989. № 4. С. 3.
3. *Залевская Т.Л., Радион Е.В., Баев А.К.* // Там же. 1992. № 3–4. С. 7.
4. *Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К.* // Там же. 1994. № 1. С. 7.
5. *Шпаковская Р.С., Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К.* // Там же. 1992. № 5–6. С. 5.
6. *Давыдов Ю.П., Глазачева Е.И., Полещук В.В.* // Там же. 1982. № 9. С. 2306.
7. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
8. *Копылович М.Н., Баев А.К.* // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 6. С. 443.
9. *Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 1037.
10. *Копылович М.Н., Баев А.К.* // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 3. С. 197.
11. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1969. С. 51.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1776–1781

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОБРАЗОВАНИЕ ИНДОАНИЛИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ НА ЧАСТИЦАХ СЕРЕБРЯНОГО И МЕДНО-СЕРЕБРЯНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ

© 2000 г. А. В. Должикова, М. Эспиноза, В. В. Цветков, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 05.07.99 г.

Изучено влияние состава частиц медно-серебряного золя на кинетику реакции гетерогенного образования индоанилинового красителя. Константа скорости реакции первого порядка по N-этил-N-β-гидроксиэтил-*n*-фенилендиамину (ЦПВ-2) уменьшается с ростом содержания Cu в частицах золя до 12 ат. %. Наблюдаемая зависимость кажущейся энергии активации реакции от pH раствора объяснена с помощью схемы процесса с определяющей стадией образования радикала семихинона при окислении молекулы ЦПВ-2. Определены значения эффективной электронной плотности, коэффициента затухания плазменных колебаний и других параметров частиц золей на основании теоретического анализа спектров поглощения золей. Зарегистрированы изменения этих величин в ходе реакции. Обнаруженные изменения кинетических параметров реакции в зависимости от состава частиц объяснены изменениями их электронных характеристик.

Реакция каталитического образования красителей на частицах серебра имеет существенное научное и прикладное значение, поскольку этот процесс представляет собой один из вариантов получения цветного изображения в фотоматериалах [1]. В качестве удобной модельной системы для этой реакции целесообразно использовать гидрозоль металла. Исследование кинетики реакции в этих условиях следует дополнить данными, характеризующими электронное состояние частиц металла-катализатора [2, 3], которые можно получить с помощью анализа спектра поглощения золя в процессе реакции, основанного на использовании теорий Ми [4] и плазморезонансного поглощения [5].

Ранее реакция каталитического образования красителей изучалась на частицах серебряного золя [6]. В данной работе наряду с серебряными применялись медно-серебряные частицы, в составе которых преобладало серебро. Электронное состояние указанных биметаллических частиц будет отличаться от соответствующего состояния серебряных частиц, что может проявиться в их каталитической активности.

Цель данной работы – определение влияния состава частиц золя Ag_xCu_y на кинетические параметры реакции каталитического образования индоанилинового красителя при различных значениях pH раствора, а также оценка изменений электронных параметров металлических частиц в процессе реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серебряные и медно-серебряные золи получали с использованием таннина в качестве восстановителя. Для приготовления серебряного золя смешивали 0.6 мл раствора нитрата серебра концентрации 5.88×10^{-3} М с 50 мл воды и добавляли 2 мл буферного раствора тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7$ + NaOH), значение pH которого изменяли в пределах от 7.5 до 10.0. К этому раствору добавляли 2 мл 0.1%-ного раствора таннина. Биметаллические частицы Ag_xCu_y получали восстановлением смеси водных растворов $Ag(NO_3)$ и $Cu(NO_3)_2$ таннином. Содержание меди в исходных растворах изменяли в пределах от 0% до 17 ат. %. К исходному раствору из 0.6 мл $AgNO_3$ ($5.88 \times \times 10^{-3}$ м), 50 мл H_2O, 2.0–2.5 мл буферного раствора (pH 7.5–10.0) и 2–3 мл 0.1%-ного раствора таннина добавляли от 0.01 до 0.13 мл раствора $Cu(NO_3)_2$ (6.21×10^{-3} М). Формирование стабильных золей завершалось через 1–1.5 ч, о чем судили по спектрам поглощения золей в видимой области.

Содержание меди в частицах биметаллического золя оценивали с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РМА) с использованием прибора Nanolab-2000; соотношение количеств Ag и Cu определяли в различных точках каждого образца. Усредненные данные свидетельствовали о том, что содержание Cu в биметаллических частицах не отличалось от состава исходного раствора нитратов меди и серебра [7].

Спектры поглощения золей и системы золь–краситель регистрировали в области 300–800 нм на спектрофотометре SPECORD UV-VIS. Температуру кюветы с помощью термостата поддерживали постоянной с точностью ±0.1 K.

Кинетику реакции каталитического образования красителей на частицах стабильных золей се-

ребра и медно-серебряных золей изучали при разных значениях pH от 7.5 до 1.0 в интервале от 295 до 318 K. В качестве исходных реагентов использовали N-этил-N-β-гидроксиэтил-*n*-фенилендиамин (ЦПВ-2); окислитель – пероксоборат натрия (ПБ) и цветообразующая компонента – α-нафтол (ЦОК) (раствор в этаноле). Концентрацию красителя определяли по оптической плотности в области 625 нм [1].

При определении скорости реакции каталитического образования красителей при различных температурах использовали следующие количества реагентов в исходном растворе: 20 мл стабильного золя (0, 6.6, 12 ат. % Cu) при заданном pH (7.5–10.0), 0.3 мл 0.5%-ного α-нафтола ($4.8 \times \times 10^{-4}$ M), 0.3 мл 0.5% ПБ (3.9×10^{-4} M).

К 3 мл данного раствора в кювете добавляли 0.9 мл 0.1%-ного раствора ЦПВ-2 (2.31×10^{-4} M) и периодически записывали спектр системы золь–образующийся краситель. Из суммарной оптической плотности красителя вычитали оптическую плотность красителя, образовавшегося в результате гомогенной реакции (в отсутствие золя), что определяли в специальных опытах. При температуре ниже 303 K эта поправка была несущественной.

В области 500–553 нм при pH 8.5 регистрировали характерный спектр поглощения устойчивого (в отсутствие α-нафтола) промежуточного радикала-семихинона (RH^+), образующегося при окислении молекулы ЦПВ-2. Для предотвращения окисления ЦПВ-2 растворенным кислородом исходный золь предварительно насыщали газообразным азотом.

Плазморезонансное поглощение выделяли из общего спектра поглощения красителя и золя с использованием формулы Гаусса, описывающей форму полосы поглощения красителя, по методике [8]. Спектр плазморезонансного поглощения золя анализировали с помощью теорий Ми и плазморезонансного поглощения, как описано в [2, 3]. Оценивали следующие параметры: N_e – эффективную концентрацию электронов проводимости в частицах металла, γ – коэффициент затухания колебаний электронной плазмы, N_V – объемную долю металла в растворе, $\bar{r}$ – средневзвешенный радиус частиц, N_r – концентрацию частиц в золе. Расчеты проводили на ЭВМ по специально составленным программам в работе [9]. Относительные ошибки определения: $N_e \sim 1.5\%$, $N_V \sim 4\%$, γ, $\bar{r}$, $N_r \sim 10\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а показана зависимость концентрации образующегося красителя от времени для золей различного состава. Видно, что скорость реакции

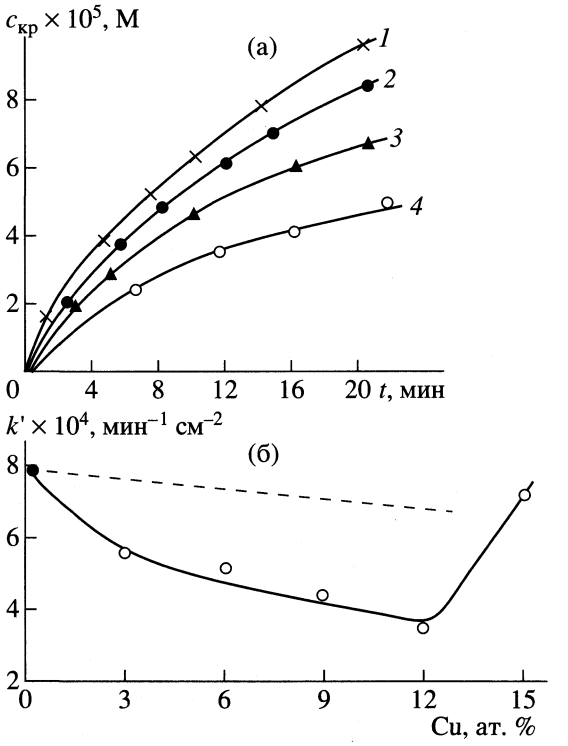


Рис. 1. Зависимости концентрации красителя $c_{кр}$ от времени реакции (а) и константы скорости реакции $k' = k/s$ от содержания Cu в золе (б) при pH 8.0 и 295 K; содержание Cu в золе AgCu: *1* – %б *2* – 3, *3* – 9, *4* – 12 ат. %.

уменьшается с увеличением содержания меди в частицах золя. Степень превращения ЦПВ-2 в этих опытах изменялась от 0.1 до 0.6. Для всех изученных систем кинетические кривые (за исключением начального участка до 5 мин) спрямлялись в координатах уравнения первого порядка:

$$\ln(1 - c/c_0) - t,$$

где c – концентрация красителя, c_0 – исходная концентрация ЦПВ-2.

Из угловых коэффициентов этих прямых с помощью МНК оценивали значения констант скорости. На рис. 1б показана зависимость константы скорости реакции первого порядка $k' = k/s$, отнесенной к единице геометрической поверхности металла, от содержания меди в частицах золя. Величину суммарной геометрической поверхности металлических частиц s оценивали с помощью значений N_V и $\bar{r}$, которые были получены из анализа спектров

$$s = (3N_V/\bar{r})V_{р\text{-}р},$$

где $V_{р\text{-}р}$ – объем реакционного раствора.

Снижение величины k' с ростом содержания меди до 12 ат. % обусловлено влиянием адсорбированных атомов Cu (на поверхности частицы) на

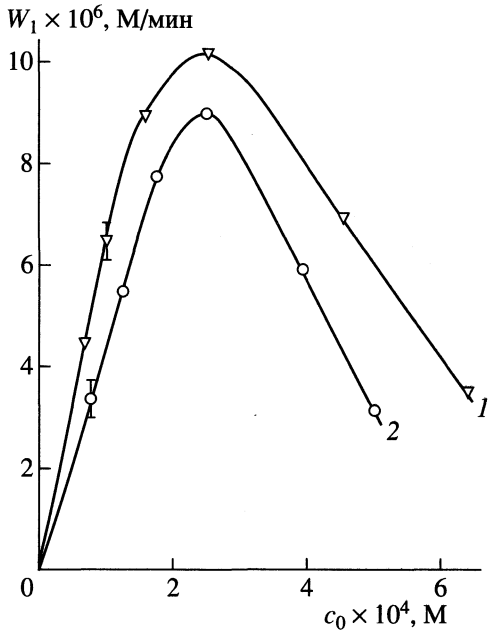


Рис. 2. Зависимости начальной скорости образования красителя в момент времени $\tau = 1$ мин от начальной концентрации ЦПВ-2 при 295 K, pH 8.0 и 6.6 (*1*), 12 ат. % Cu (*2*) в золе AgCu.

электронное состояние соседних атомов Ag и не может быть объяснено простой блокировкой активных центров серебра медью, поскольку в этом случае снижение k' соответствовало бы пунктирной линии на рис. 1б, которую строили в предположении, что неактивная доля поверхности частиц совпадает с содержанием меди в серебряных частицах.

При содержании Cu выше 12 ат. % значение k' близко к полученному для серебряного золя. Это можно объяснить тем, что в данном случае реакция протекает преимущественно на частицах серебра, поскольку как показано ранее [7], при избытке меди формируются медные частицы, не входящие в состав Ag_xCu_y и обладающие, по-видимому, низкой активностью.

Определялась также зависимость начальной (1 мин от начала реакции) скорости W_1 от начальной концентрации ЦПВ-2. На рис. 2 в качестве примера показаны эти зависимости для медно-серебряных золей состава 6.6 и 12 ат. % Cu. Видно, что при малых исходных значениях концентрации ЦПВ-2 начальная скорость реакции линейно возрастет с увеличением концентрации ЦПВ-2, а начиная с некоторого ее значения наблюдается уменьшение скорости реакции. Температурную зависимость начальной скорости реакции определяли в интервале от 293 до 318 K и обрабатывали с помощью МНК в координатах уравнения Аррениуса (зависимость $\ln(W_1/c_0)$ от T^{-1}) в интервале значений c_0 от 1.0×10^{-4} до 3.0×10^{-4} М. В таблице в качестве примера приведены результаты определения экспериментальных (кажущихся) значений энергии активации E и логарифма предэкспоненты $\ln k_0$ для золя Ag и AgCu при различных значениях pH растворов.

Видно, что в случае Ag-золя величины E и $\ln k_0$ снижаются с увеличением pH, для системы Ag–12 ат. % Cu они не зависят от pH.

Поскольку накопление красителя происходит через образование сравнительно устойчивого радикала семихинона RH^+ [1], превращающегося в хинондиимин, то специально определяли скорость этой реакции в том же интервале температур. Значение кажущейся энергии активации реакции образования семихинона при pH 8.5 для серебряного золя было равно 12.5 ± 2.0 ккал/моль, а для золя Ag–12 ат. % Cu – 5.6 ккал/моль. Ранее в работе [6] для реакции образования семихинона на поверхности частиц Ag-золя при pH 6.8 было получено $E = 10.3 \pm 0.4$ ккал/моль, следовательно, для Ag-золя в интервале pH от 6.8 до 8.5 эти значения практически совпадают. Из сопоставления этих результатов с данными таблицы видно, что в нейтральной среде значения энергии активации реакций образования красителя и семихинона близки для Ag-золя и практически совпадают для системы Ag–12 ат. % Cu. Это подтверждает предположение [1] о том, что образование семихинона, по крайней мере, в нейтральной и слабощелочной средах может быть лимитирующей стадией образования красителя.

На основании теоретических представлений и экспериментальных данных [1, 10] можно предположить, что процесс каталитического образования красителей протекает через следующие промежуточные стадии:

$$Ag_n[(Ag_xCu_y)_n] + O(ПБ) \xrightarrow{k_1} Ag_nO(адс.), \quad (1)$$

$$Ag_n \cdot OH(адс.) + ЦПВ\text{-}2(р\text{-}р) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [Ag_n \cdot OH(адс.)] \cdot ЦПВ\text{-}2(адс.), \quad (2)$$

$$[Ag_n \cdot OH(адс.)] \cdot ЦПВ\text{-}2(адс.) + Ag_nO(адс.) \xrightarrow{k_3} [Ag_n \cdot OH(адс.)] \cdot RH^+ + Ag_nO^-, \quad (3)$$

$$[Ag_n \cdot OH(адс.)]RH^+ + Ag_nO(адс.) \xrightarrow{k_4} [Ag_n \cdot OH(адс.)] \cdot ХДИ + H^+ + Ag_nO^-, \quad (4)$$

$$[Ag_n \cdot OH(адс.)] \cdot ХДИ \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} ХДИ(р\text{-}р) + Ag_n \cdot OH(адс.), \quad (5)$$

$$ХДИ(р\text{-}р) + ЦОК(р\text{-}р) \xrightarrow{k_6} K_р, \quad (6)$$

$$[Ag_n \cdot OH(адс.)] \cdot ХДИ + Ag_nO(адс.) \xrightarrow{k_7} ПП. \quad (7)$$

Значения энергии активации (E, ккал/моль) и $\ln k_0$ для золей Ag и AgCu при различных значениях pH

Cu, ат. %	pH 7.0		pH 8.0		pH 9.0		pH 10.0	
	E	$\ln k_0$	E	$\ln k_0$	E	$\ln k_0$	E	$\ln k_0$
0	15.9 ± 1.9	26.6 ± 4.0	5.8 ± 0.7	2.3 ± 0.3	3.1 ± 0.3	2.7 ± 0.5	–	–
12	5.5 ± 0.1	8.8 ± 2.6	6.5 ± 0.8	4.3 ± 0.5	5.5 ± 0.1*	6.3 ± 1.6	5.6 ± 0.5	7.7 ± 0.7

* pH 9.5.

Наблюдаемая на опыте кинетика реакции (рис. 2) вытекает из приведенной схемы, если предположить, что свободная часть поверхности металла, не покрытая кислородом, образующимся при распаде молекул ПБ, мала и что степень покрытия поверхности молекулами ЦПВ-2 и всеми промежуточными веществами достаточно малы и соответствуют области Генри. Стадия (2) соответствует обратимой адсорбции ЦПВ-2 с образованием водородных связей этой молекулы с OH(адс.)–адсорбированной на металле гидроксильной группой. После лимитирующей стадии (3) протекает быстрая стадия окисления RH^+ до ХДИ и после десорбции ХДИ в раствор (стадия (5) образуется краситель в гомогенной стадии азосочетания (6); (7) – образование побочного продукта (ПП) из ХДИ [1]. В схеме предполагается, что молекулы RH^+ и ХДИ также образуют водородные связи с адсорбированными OH-группами.

При квазистационарном протекании реакции на основании приведенной схемы получается выражение для скорости реакции:

$$W = \frac{k_3 K_2'[\text{ЦПВ-2(р-р)}] - k_3 K_2'(K_2' k_3/k_4 + K_2)[\text{ЦПВ-2(р-р)}]^2}{1 + (k_4/k_5)K_2'[\text{ЦПВ-2(р-р)}] + k_7(k_3/k_5)K_2'[\text{ЦПВ-2(р-р)}]}. \quad (8)$$

При низких значениях концентрации ЦПВ-2 в растворе из (8) получаем

$$W = k_3 K_2'[\text{ЦПВ-2(р-р)}], \quad (9)$$

где $K_2' = K_2[\text{Ag} \cdot (\text{OH})(\text{адс.})]$, $K_2 = k_2/k_{-2}$, $K_2' = \text{const}$ при данном значении pH, т.е. реакция имеет первый порядок по ЦПВ-2 при малых значениях [ЦПВ-2(р-р)]. С увеличением концентрации ЦПВ-2 вследствие увеличения значений слагаемых в знаменателе и числителе (8) скорость реакции проходит через максимум и снижается, что обусловлено уменьшением поверхностной концентрации кислорода за счет конкурентной адсорбции ЦПВ-2.

При низких исходных концентрациях ЦПВ-2 из формулы (9) следует, что экспериментальная константа скорости равна

$$k_{\text{экс}} = k_3^0 K_2'^0 \exp\left[-\frac{E_3 - Q}{RT}\right], \quad (10)$$

где E_3 – энергия активации стадии (3), Q – теплота адсорбции молекул ЦПВ-2 при образовании адсорбционного комплекса $[\text{Ag}_n \cdot (\text{OH})(\text{адс.})] \cdot$ ЦПВ-2, в котором молекула ЦПВ-2 своими группами – NH_2 образует водородные связи с адсорбированными на металле группами OH.

Уменьшение константы скорости $k_{\text{экс}}$ при введении меди в серебро (рис. 1б) можно объяснить уменьшением константы k_3 вследствие затруднения переноса электрона от молекулы ЦПВ-2 к атомам серебра, соседним с атомами меди. На этих атомах серебра за счет различия в энергиях сродства к электрону у серебра (1.36 эВ) и меди (1.22 эВ) [11] электронная плотность на атомах серебра, согласно [12], увеличивается. Это должно приводить к уменьшению числа активных центров, которое проявляется в уменьшении предэкспоненты k_3^0 в уравнении (10).

Зависимость скорости реакции от pH раствора можно объяснить следующим образом. Согласно [13], энергия водородной связи молекулы ЦПВ-2 и OH(адс.) возрастает с ростом заряда диполя OH-группы. Вследствие неоднородности поверхности серебряных частиц при pH 7.0 группы OH адсорбированы на таких центрах, которые создают сравнительно малый заряд диполя (малое смещение электрона от атома кислорода к металлу). В этом случае величина Q сравнительно мала и значение $E = E_3 - Q$ максимально. С повышением pH гидроксильные группы адсорбируются на положительно заряженных дефектах поверхности серебра, что приводит к увеличению зарядов их диполей, увеличению Q и снижению экспериментальной энергии активации E (таблица). В случае медно-серебряного золя за счет "залечивания" части дефектов адсорбированными атомами ме-

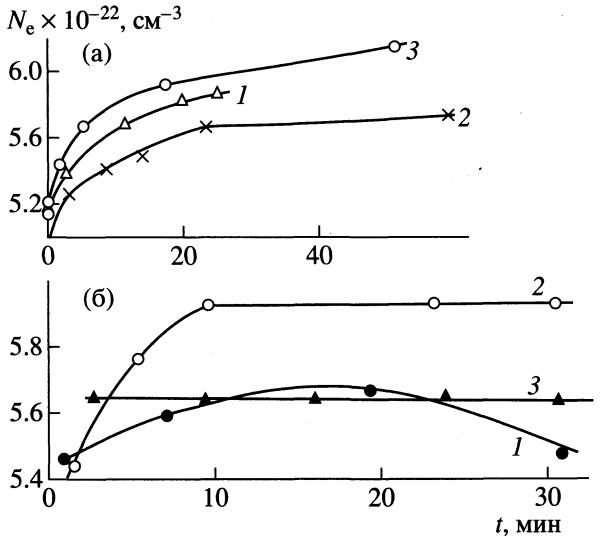


Рис. 3. Зависимости эффективной концентрации электронов проводимости (N_e) частиц золей при pH 8.0 (а) и 9.0 (б) от времени реакции; содержание Cu в золе AgCu: *1* – 0, *2* – 6.6, *3* – 12 ат. %.

ди формируется более однородный слой адсорбированных OH-групп с более высоким зарядом диполя, поэтому энергия активации и предэкспонента в (10) практически не зависят от pH.

Анализ спектров поглощения золей с помощью теорий Ми и плазморезонансного поглощения позволил определить параметры N_e, γ, $\bar{r}$, N_V и N_r для исходных стабильных золей различного состава (0, 6.6 и 12 ат. % Cu) и в различные моменты времени от начала реакции каталитического образования красителей. Оказалось, что в случае исходных стабильных золей (при pH 7.5) значения N_e для всех составов близки друг к другу, значения средневзвешенных радиусов $\bar{r}$ у серебра несколько выше, чем у медно-серебряных систем. Величина коэффициента затухания плазменных колебаний γ у серебряного золя также несколько выше, чем у медно-серебряных золей (1.3×10^{15} и 1.06×10^{15} с$^{-1}$ соответственно). Аналогичные соотношения сохраняются и при значениях pH в диапазоне 8.0–9.0: $\gamma = 1.18 \times 10^{15}$ и 0.96×10^{15} с$^{-1}$. Это различие можно объяснить уменьшением произведения $n_d\sigma$ (где n_d – концентрация дефектов на поверхности частиц, σ – сечение рассеяния электронов на дефектах), поскольку γ линейно зависит от $n_d\sigma$ [2]. По-видимому, адсорбированные атомы Cu "залечивают" вакансии на поверхности частиц серебра, а возникающие при этом новые дефекты внедрения, в состав которых входит медь, обладают меньшим сечением рассеяния. Это можно связать с тем, что радиус атома Cu (1.28 Å) меньше, чем атома Ag (1.44 Å) [10]. Оказалось, что общая геометрическая поверхность частиц медно-серебряных систем, оцененная по значениям N_V и $\bar{r}$ слабо отличается от поверхности частиц серебряного золя.

Влияние реакции каталитического образования красителей на эффективную электронную плотность металла N_e показано на рис. 3а, из которого видно увеличение N_e в ходе реакции при pH 8.0 как для Ag-золя (кривая *1*), так и для медно-серебряных золей (кривые *2*, *3*); при pH 9.0 эта зависимость более сложная (рис. 3б). Аналогичным образом зависит от времени реакции и коэффициент γ. Изменение N_e при pH 8.0 для систем Ag, AgCu (6.6 и 12 ат. % Cu) можно объяснить тем, что при образовании хинондиимина (стадия (4)) электрон от адсорбированной молекулы семихинона переходит к адсорбированному атому кислорода, от которого частично смещается к металлу и обобществляется в его электронной плазме. Кроме того, возможно также некоторое смещение электронов к металлу от молекул хинондиимина, адсорбированных на OH группах.

Можно предположить, что максимум на зависимости $N_e = f(t)$ для серебряного золя при pH 9.0 (кривая *1* на рис. 3б) обусловлен влиянием адсорбции побочных продуктов, локализующих электроны металла. При pH 9.0 для системы Ag – 6.6 ат. % Cu величина Ne в ходе реакции сначала растет, а затем сохраняется постоянной, как и в случае pH 8.0. Для золя Ag–12 ат. % Cu при pH 9.0 изменения N_e в ходе реакции не наблюдается, по-видимому, вследствие взаимной компенсации действия различных факторов. Изменения параметров частиц золя указывает на участие электронов проводимости металла в элементарных актах каталитического образования красителя.

Результаты исследования позволяют заключить, что наблюдаемые изменения кинетических параметров реакции каталитического образования индоанилинового красителя в зависимости от состава частиц медно-серебряного гидрозоля связано с изменением их электронных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Красный-Адмони Л.В.* Малосеребряные фотографические материалы и процессы их обработки. Л.: Химия. 1986. С. 107–116.
2. *Сальседо К., Цветков В.В., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295.
3. *Сальседо К., Цветков В.В., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1990. Т. 64. № 7. С. 1858.
4. *Шифрин К.С.* Рассеяние света в мутной среде. М.; Л.: ГИТТЛ, 1951. С. 288.
5. *Doremus R.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 414.

6. *Сальседо К.* Роль электронных взаимодействий при адсорбции и катализе на частицах гидрозоля серебра: дис. … канд. хим. наук. М.: РУДН, 1990. 213 с.

7. *Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1996. 196. Т. 70. № 10. С. 1794.

8. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. С. 23–26.

9. *Авосе С.Д.* Влияние среды на кинетику формирования частиц серебряного золя и каталитическое образование красителя на их поверхности: дис. … канд. хим. наук. М.: РУДН, 1995. С. 178.

10. *Джеймс Г.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. С. 267.

11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 28.

12. *Ягодовский В.Д., Рей С.К.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.

13. *Пиментел Д., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 197.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1782–1785

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 688.819:547.7:542.9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦИИ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ С ФРАГМЕНТАМИ ТИАДИАЗОЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2000 г. Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев, Р. П. Смирнов, В. В. Сироткина

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 08.12.98 г.

Получены новые данные по растворимости макрогетероциклических соединений, содержащих фрагменты индандиона-1,3, тиадиазола, бензола и пиридина в спиртах и тетрахлорметане в интервале 288–308 K. Рассчитаны термодинамические параметры процессов растворения макрогетероциклов данного строения в апротонном растворителе и спиртах. Показано, что растворимость в тетрахлорметане на порядок ниже, чем в спиртах при уменьшении значений $\Delta S°$.

Макрогетероциклические соединения (МГЦС) и их комплексы с металлами обладают ценными практическими свойствами, находя применение в тонком органическом синтезе, катализе, в качестве органических полупроводников и ряде других областей [1–4]. Поэтому выяснение характера межмолекулярных взаимодействий макрогетероциклов в кристаллическом состоянии и в растворе имеет как научное, так и практическое значение. Исследование растворимости макрогетероциклов, выполненное ранее [5, 6], позволило установить некоторые закономерности изменения термодинамических характеристик этого процесса. Однако для большинства соединений этого класса данные о термодинамике растворения в органических растворителях полностью отсутствуют, хотя они могут быть полезны при разработке методов синтеза новых веществ и материалов на их основе.

Нами измерена растворимость МГЦС в тетрахлорметане и спиртах C_1 и C_3 при разных температурах, а также рассчитаны термодинамические характеристики растворения макрогетероциклов, содержащих циклические фрагменты различной природы в макрокольце. В качестве объектов исследования выбраны: дииндандиондитиадиазол-1,3,4 (III), дииндандионбензолтиадиазол-1,3,4 (IV) и дииндандионбензолпиридин (V).

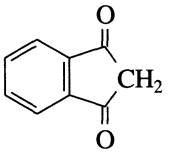
Схема синтеза может быть записана для симметричного соединения в виде

$$2Q + A \longrightarrow I \longrightarrow II \xrightarrow{+A} III,$$

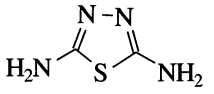
Для несимметричного соединения в виде

$$2Q + A \longrightarrow I \longrightarrow II \xrightarrow{+B} IV.$$

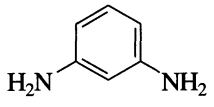
Для соединения V A = 2,6-диаминопиридин и соответственно в соединениях I и II вместо фрагмента тиадиазола-1,3,4 включен фрагмент пиридина.



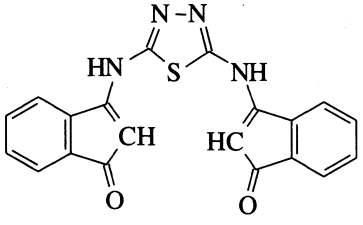
(Q)



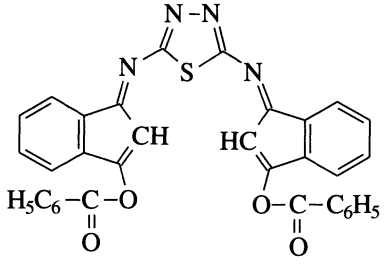
(A)



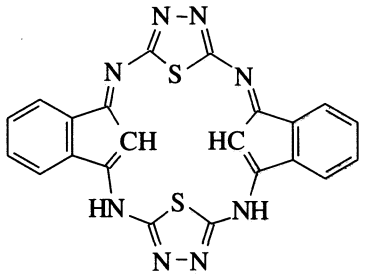
(B)



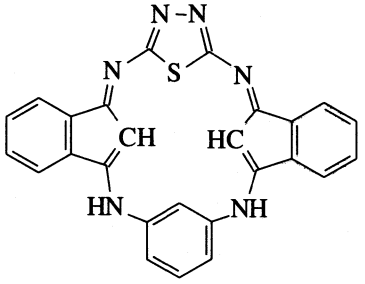
(I)



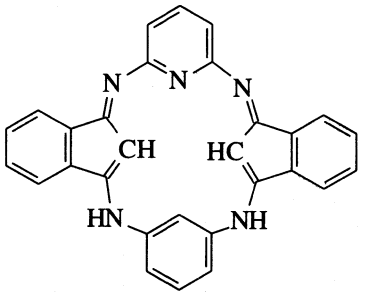
(II)



(III)



(IV)



(V)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения I и II получали, очищали и выделяли по методике, изложенной в работе [7].

Синтез дииндандиондитиадиазол-1,3,4-макрогетероцикла (III). 1 г N,N-*бис*(1-бензоилоксиинден-2-илиден-3)тиадиазол-1,3,4-диамина (II) и 2.5 г 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола в молярном соотношении (1 : 8) кипятили в 10 мл ледяной уксусной кислоты в течение 2 ч. По окончании реакции раствор охлаждали, выливали в дистиллированную воду, нейтрализовали слабым раствором щелочи. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, эфиром, спиртом и высушивали. Проводили гидролиз и ацетилирование продукта [8]. Выход 0.7 г (85% от теоретического). Продукт в порошке светло-коричневого цвета с $t_{пл}$ = 297°C, R_f = 0.9 (бензол : ацетон = = 10 : 1).

$C_{22}H_{12}N_8S_2$. Найдено, %: C 65.6, H 2.6, N 24.9, S 14.9. Вычислено, %: C 58.4, H 2.6, N 24.8, S 14.2.

Синтез дииндандионбензолтиадиазол-1,3,4-макрогетероцикла (IV) проводили аналогично описанному выше. Выход 0.6 г (77% от теоретического). Продукт в порошке ярко-оранжевого цвета с $t_{пл}$ = 280°C, R_f = 0.75 (бензол : ацетон = 10 : 1).

$C_{26}H_{16}N_6S$. Найдено, %: C 67.5, H 4.3, N 19.2, S 6.9. Вычислено, %: C 70.3, H 3.6, N 18.9, S 7.2.

Синтез дииндандионбензолпиридинмакрогетероцикла (V) проводили аналогично описанному выше. Выход 0.65 г (85% от теоретического). Продукт в порошке желтого цвета с $t_{пл}$ = 248–250°C, R_f = 0.7 (бензол : ацетон = 10 : 1).

$C_{29}H_{19}N_5$. Найдено, %: C 72.8, H 5.0, N 16.0. Вычислено, %: C 79.6, H 4.3, N 16.0.

Очистку растворителей проводили по известным методикам [9].

Изучение растворимости синтезированных соединений проводили методом изотермического насыщения, который широко применяется для исследования сольватации красителей, порфиринов, макроциклов и других соединений, растворимость которых недостаточна для постановки калориметрического эксперимента [10, 11]. Метод определения растворимости в его классическом варианте основан на измерении концентрации атомно-молекулярных частиц в насыщенном растворе труднорастворимого вещества при заданной температуре. Для молекулярных кристаллов справедливо выражение:

$$M(тв.) \rightleftharpoons M(нас.\ р\text{-}р).$$

В случае невысокой растворимости неэлектролитов (изучаемые макроциклы – неэлектролиты) равновесные концентрации можно принять равными их активностям [10]. Тогда изменение

Таблица 1. Положение полосы поглощения (λ, нм) в ЭСП и политермическая зависимость равновесной растворимости ($S \pm 0.03$ ммоль/кг) макрогетероциклов (III–V) в тетрахлорметане и спиртах

Растворитель	λ, нм	288 K	298 K	308 K	λ, нм	288 K	298 K	308 K	λ, нм	288 K	298 K	308 K
	III				IV				V			
CCl_4	296	0.56	1.03	2.45	293	0.34	0.92	2.34	291	0.14	0.58	2.52
Метанол	298	1.02	3.23	6.53	295	2.30	3.34	4.58	292	1.72	1.58	1.45
Пропанол	298	3.07	4.57	5.81	295	1.53	3.61	5.54	292	1.25	1.97	2.50

Таблица 2. Термодинамические параметры растворения макрогетероциклов III–V в тетрахлорметане и спиртах при 298 K ($\Delta H°$ и $\Delta G°$ – в кДж/моль, $\Delta S°$ – в Дж/ (моль K))

Растворитель	$\Delta H°$	$\Delta G° \pm 0.01$	$\Delta S°$	$\Delta H°$	$\Delta G° \pm 0.01$	$\Delta S°$	$\Delta H°$	$\Delta G° \pm 0.01$	$\Delta S°$
	III			IV			V		
CCl_4	55 ± 7.5	21.5	110 ± 25	71.1 ± 0.1	21.7	166 ± 5	106.7 ± 1.8	22.9	280 ± 6
Метанол	68.0 ± 9.5	22.7	150 ± 30	25.3 ± 0.9	22.6	9 ± 3	–6.3 ± 0.2	24.5	–103 ± 2
Пропанол	32.0 ± 3.4	20.3	11 ± 10	47.0 ± 9.5	20.9	50 ± 30	25.0 ± 4.8	22.4	10 ± 15

энергии Гиббса процесса растворения $\Delta G° = -RT\ln S$, где S – равновесная концентрация неэлектролита (мол. доли). Из температурной зависимости равновесной растворимости рассчитаны $\Delta H° = R[T_1T_2/(T_2 - T_1)]\ln(S_2/S_1)$. При условии, что в изучаемом интервале температур значения $\Delta H°$ изменяются незначительно (экспериментально подтверждено авторами [12]) имеем $\Delta S° = (\Delta H° - \Delta G°)/T$. Методика проведения эксперимента подробно описана в [10,13]. Экспериментальные значения моляльных равновесных концентраций МГЦС в растворах CCl_4, метанола и пропанола, полученные как среднее из трех параллельных опытов, приведены в табл. 1. Результаты расчета термодинамических параметров растворения представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворение макроциклических соединений в растворителях различной природы имеет свою специфику, которая определяется прочностью молекулярных кристаллических решеток этих соединений и особенностями процесса их сольватации [6]. Для изучения термодинамики растворения синтезированных макроциклов выбраны: апротонный, слабополярный (μ = 1.5 D) тетрахлорметан и спирты – метанол и *н*-пропанол. Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) координирующей способностью не обладает вследствие слабополярной C–Cl-связи, проявляет слабые электроноакцепторные свойства [14]. Метанол и пропанол – сильнополярные, протонодонорные растворители. В жидком состоянии при всех температурах структурированы за счет образования межмолекулярных ассоциатов (метанол, этанол, пропанол). Способны сольватировать положительные (электроноакцепторные) и отрицательные (электронодонорные) центры молекул.

Из данных табл. 1 следует, что наиболее низкая растворимость МГЦС наблюдается в апротонном тетрахлорметане, которая обусловлена его слабой полярностью и отсутствием центров специфических взаимодействий. Поэтому переход этих соединений в раствор CCl_4 обусловлен лишь слабой сольватацией за счет одной из составляющих сил Ван-дер-Ваальса – дисперсионного взаимодействия. По данным [15], тетрахлорметан характеризуется очень плотной молекулярной упаковкой в жидком состоянии, требующей значительных энергетических затрат на создание полостей в структуре растворителя при помещении туда достаточно крупных молекул МГЦС, что также не способствует их переходу в раствор. В связи с этим процесс растворения синтезированных МГЦС в тетрахлорметане сопровождается высокими энтальпийными ($\Delta H°$ = = 55–107 кДж/моль) и энтропийными ($\Delta S°$ = 110–280 Дж/(моль K)) изменениями (табл. 2).

Из данных табл. 1 видно, что растворимость соединений в CCl_4 при 298 K уменьшается в ряду III > IV > V. Это позволяет предполагать возрастание прочности межмолекулярной кристаллической решетки соединений в этом ряду, обусловленное, по-видимому, усилением межмолекулярных взаимодействий в кристалле за счет повышения симметрии молекулы V.

Незначительные различия растворимости в тетрахлорметане соединений III, IV и значений $\Delta G°$ процесса растворения свидетельствуют в пользу того, что замена бензольного фрагмента в соединении IV на тиадиазольный в III, оказывает слабое влияние на их сольватацию по универсальному механизму.

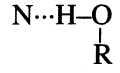
Растворимость рассматриваемых соединений в спиртах при 298 K в среднем в 3–4 раза выше, чем в тетрахлорметане. Это, по-видимому, обусловлено возможностью специфических взаимодействий за счет водородных связей между молекулами макроциклов и спирта. Растворимость в спиртах указанных макрогетероциклов также уменьшается в ряду III ≥ IV > V и характеризуется близкими значениями $\Delta G°$ процесса (табл. 2). Причем растворимость в пропаноле соединений III–V несколько выше, чем в метаноле, что, вероятно, обусловлено меньшей структурированностью *н*-пропанола по сравнению с метанолом и характеризуется более низкими значениями изменения энергии Гиббса процесса растворения.

Процесс растворения изученных МГЦС в спиртах имеет "положительную" температурную зависимость (кроме V в метаноле). В случае V, по-видимому, происходит уменьшение сольватации вследствие разрыва H-связей с ростом температуры. Процесс растворения МГЦС III и IV в

спиртах эндотермичен ($\Delta H^\circ > 0$) и сопровождается ростом энтропии процесса. В данном случае благоприятен процесс десольватации указанных МГЦС. Растворение V в метаноле экзотермично ($\Delta H^\circ < 0$), условия сольватации МГЦС спиртом благоприятны, система упорядочена. На это указывают данные изменения энтропии процесса растворения ($\Delta S^\circ = -103$ Дж/(моль K), (табл. 2).

Анализ термодинамических характеристик растворения свидетельствует о том, что МГЦС имеют разные геометрические конфигурации и, как следствие, различия в энергиях кристаллических решеток. Чем сильнее взаимодействие в кристаллической решетке (оно возрастает с ростом ароматичности соединения), тем меньше растворимость в апротонных растворителях. Данные эксперимента подтверждают сделанное предположение.

Величины ΔG°, характеризующие суммарный вклад энтальпийной и энтропийной составляющих процесса растворения, монотонно убывают, так как чем полярнее молекула, тем большее ее стремление перейти в раствор. Наиболее заметно переход из твердой фазы в раствор влияет на величину энтропии при растворении соединений в пропаноле. Более положительные значения ее в случае IV можно связать с меньшей сольватацией в растворе, по сравнению с V. Для синтезированных соединений сольватация в спиртах начинает сильнее проявляться на мостиковых атомах азота:



Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что при растворении изученных макроциклов в апротонных растворителях преобладают универсальные взаимодействия, а при растворении в спиртах – сольватация за счет образования водородных связей. Уменьшение структурированности спиртов способствует увеличению растворимости изученных макрогетероциклов и снижению ΔG° процесса растворения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д.* Физикохимия комплексов с макроциклическими лигандами. Киев: Наук. думка, 1985. 256 с.
2. *Базанов М.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 6. С. 62.
3. *Кролик Л.Г., Виткина Б.Д.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1966. Т. 11. № 1. С. 60.
4. *Смирнов Р.П., Березина Г.Р., Колесников Н.А., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 7. С. 3.
5. *Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 7. С. 1586.
6. *Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П.* // Там же. 1995. Т. 65. № 12. С. 2036.
7. *Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П.* // Там же. 1998. Т. 68. № 6. С. 1018.
8. *Воробьева С.М., Смирнов Р.П., Воробьев Ю.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 10. С.1521.
9. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 440, 443.
10. *Березин Б.Д., Койфман О.И., Никитина Г.Е.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2481.
11. *Трофименко Г.М., Березин Б.Д.* // Журн. химии неводных растворов. 1992. Т. 1. № 2. С. 166.
12. *Березин М.Б., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3236.
13. *Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П.* // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1188.
14. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
15. *Шахпаронов М.И., Капиткин Б.Т., Левин В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 2. С. 498.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1786–1791

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11+541.133

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И КОНСТАНТА ГИДРОЛИЗА ГИДРОХЛОРИДА ГИДРОКСИЛАМИНА В ИНТЕРВАЛЕ ОТ 0 ДО 50°C

© 2000 г. А. А. Силков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт геохимии, Иркутск

Поступила в редакцию 06.01.99 г.

Изучена электропроводность водных растворов гидрохлорида гидроксиламина в интервале концентраций от 0.00025 до 0.1 моль/л и температур от 0 до 50°C. Установлено, что в присутствии платинового электрода (без тока) и кислорода, растворенного в воде, разбавленные растворы этой соли каталитически окисляются с образованием незаряженного соединения азота (по-видимому, N_2). Разработана методика измерений электропроводности подобных растворов. С использованием уравнения электропроводности для растворов гидролизующейся соли из полученных данных вычислены значения предельной электропроводности (Λ^0) и константы гидролиза (K_h) гидрохлорида гидроксиламина. Установлено, что предельная электропроводность иона гидроксиламиния (λ^0) при 25°C составляет 49.27 ± 0.17 $Ом^{-1}$ $см^2$ $г\text{-}экв^{-1}$, а ее температурная зависимость адекватно описывается уравнением Джонстона. На основе полученных данных вычислены стандартные термодинамические функции образования гидрата гидроксиламина и иона NH_3OH^+ в водных растворах. Обсуждены возможные механизмы каталитического окисления гидроксиламина в кислых растворах.

Гидроксиламин и его соли с неорганическими кислотами как сильные восстановители широко используются в аналитической химии [1]. Он и его органические производные образуют большой ряд комплексных соединений с ионами тяжелых металлов [2], которые по устойчивости близки к рядам аналогичных соединений с аммиаком и этилендиамином, использующихся в качестве лигандов. Подробно изучены электрохимические [3] и окислительно-восстановительные реакции [4] гидроксиламина в водных растворах в присутствии различных катализаторов при различных значениях pH. Однако данные по кислотно-основным равновесиям гидроксиламина в водных растворах получены только в узком интервале температур (от 20 до 30°C), и их недостаточно для вычисления надежных значений стандартных термодинамических функций реакций гидратации и диссоциации этого соединения. Гидроксиламин в водных растворах ведет себя как слабое основание, которое диссоциирует по уравнению:

$$NH_2OH + H_2O = NH_3OH^+ + OH^-. \quad (1)$$

Константа равновесия (K_B) этой реакции определялась разными методами [5–14], и справочное значение pK_B ($-\lg K_B$) при 25°C составляет 8.03 ± ± 0.02 [15]. Цель настоящего исследования – получение более точных термодинамических данных для реакции (1) с использованием кондуктометрического метода определения констант гидролиза (K_h) солей слабых оснований [16]. Электропроводность разбавленных растворов солянокислого гидроксиламина изучалась при 25 [5, 17–19], 20 и 30°C [11], однако, данные разных исследователей плохо согласуются между собой, что не позволяет их использовать для расчета достоверных значений K_h и предельных электропроводностей соли (Λ^0) и иона NH_3OH^+ (λ^0), который можно рассматривать как гидроксозамещенный аналог иона аммония в гомологическом ряду "азоводородов", к которым также относятся ионы гидразиния и алкиламмония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Особо чистый препарат гидрохлорида гидроксиламина получали путем тройной перекристаллизации реактива марки "ч. д. а." из водных растворов с использованием воды для изучения электропроводности, стабильное значение которой составляло 1.3×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ при 25°C. Препарат сушили при 60°C и хранили в эксикаторе над ангидроном. Первоначально для приготовления растворов соли использовали ту же воду, что и для перекристаллизации соли, насыщенную кислородом воздуха. Однако, как показали измерения электропроводности таких разбавленных растворов, они ведут себя нестабильно, и их электропроводность возрастает с увеличением времени нахождения раствора в кондуктометрической ячейке, причем тем больше, чем меньше концентрация. Поэтому в дальнейшем все растворы готовили на основе воды, из которой кислород удаляли кипячением в течение 1 ч в кварцевой колбе

с обратным холодильником с последующим медленным охлаждением колбы с горячей водой в инертной атмосфере аргона [20]. Такие растворы имели значительно меньший временной дрейф электропроводности в присутствии платиновых электродов и сохраняли стабильное значение концентрации при хранении в стеклянных колбах в течение месяца. Все растворы готовили объемно-весовым методом при 20°C с использованием калиброванных пипеток и мерных колб на 250 мл из исходного децимолярного раствора гидрохлорида гидроксиламина. Погрешность в значениях приготовленных концентраций не превышала ±0.02%. Пересчет молярных концентраций для температур, отличных от 20°C, проводили по уравнению:

$$c_t = c_{20}\rho_t/\rho_{20},$$

где c_{20}, ρ_{20} и c_t, ρ_t обозначают молярные концентрации раствора и плотности воды [21] при температурах 20°C и t соответственно.

Для измерений электропроводности растворов использовали цифровой мост переменного тока Е 7-8 (класс точности 0.1) с рабочей частотой 1000 Гц и кондуктометрические ячейки разного типа, прокалиброванные по стандартным растворам KCl в диапазоне концентраций от 0.001 до 0.1 моль/л. Поскольку в присутствии гладких платиновых электродов (без тока) разбавленные растворы $NH_2OH \cdot HCl$ склонны к каталитическому окислению, применение стандартных методик и кондуктометрических ячеек (типа Джонса) оказалось неприемлемым. Поэтому для исследования электропроводности систем, склонных к разложению на электродах кондуктометрической ячейки, к которым относятся также H_2O_2, N_2H_4, KCN и некоторые цианидные комплексы, следует использовать методики, позволяющие свести к минимуму время контакта электродов и растворов.

Три ячейки погружного типа УК-02/1 с константами от 0.4216 до 0.4432 $см^{-1}$, применяли для определения проводимости наиболее разбавленных растворов, которые в количестве 60 мл заливали в стеклянные ампулы общим объемом 170 мл и диаметром 35 мм. Верхнюю часть кондуктометрической ячейки, представляющую собой стеклянную трубку, через которую проходят два токопровода от платиновых плоскопараллельных электродов, с помощью двух колец из силиконовой резины закрепляли в верхней части ампулы так, чтобы нижняя часть ячейки с электродами и стеклянным экраном, ограничивающим ее рабочее пространство, находилась ниже уровня термостатирующей жидкости в термостате. Таким образом достигали тепловое равновесие между раствором и ячейкой, не контактирующей с раствором. В момент измерения электропроводности датчик опускали до полного погружения в раствор, проводили два–три измерения проводимости, и затем его поднимали до исходного положения. Такая методика позволила получить воспроизводимые данные для 0.00025–0.005 М растворов соли.

Другой вариант исследования электропроводности солянокислого гидроксиламина был разработан для более концентрированных растворов с использованием высокотемпературных кондуктометрических ячеек пипеточного типа [22]. Эти ячейки с константами, лежащими в интервале значений от 11.84 до 13.58 $см^{-1}$, имеют небольшие размеры (длина 100 мм, диаметр титанового корпуса 14 мм, диаметр фторопластовых фланцев, уплотняющихся винтовыми фторопластовыми пробками, 7 мм) и объемы (~5 мл), что позволяет их размещать в средней части стеклянной ампулы ниже уровня термостатирующей жидкости в термостате. К нижнему фланцу такой ячейки подсоединяли полиэтиленовый капилляр, а к верхнему – прозрачную полиэтиленовую трубку, на которой крепили стеклянный медицинский шприц. В ампулу заливали исследуемый раствор в количестве 20 мл и помещали ячейку с капилляром и трубкой. Ячейку фиксировали в средней зоне ампулы с помощью двух уплотнительных колец из листовой (4 мм) силиконовой резины так, чтобы капилляр касался дна ампулы, а полиэтиленовая трубка выступала на 50 мм за верхний край ампулы. Четыре ампулы с растворами различной концентрации и с четырьмя кондуктометрическими ячейками устанавливали в термостат, и после двухчасового термостатирования измеряли проводимость растворов в ячейках, которые заполняли перед измерением с помощью шприца.

Такая методика так же, как и методика с ячейками погружного типа, позволила получить воспроизводимые данные по электропроводности растворов $NH_2OH \cdot HCl$ для всех изученных концентраций и температур. Величина относительной ошибки воспроизводимости данных в семи исследованных концентрационных точках плана, вычисленная на основе четырех независимых серий экспериментов с использованием в каждой серии свежих растворов, не превышала ±0.12% для всех изученных температур. При 0°C ампулы и ячейки термостатировали в стеклянной водяной бане, заполненной смесью холодной воды и снега, при других – в термостате U-10 с дистиллированной водой (точность фиксации температуры составляла ±0.02 K).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

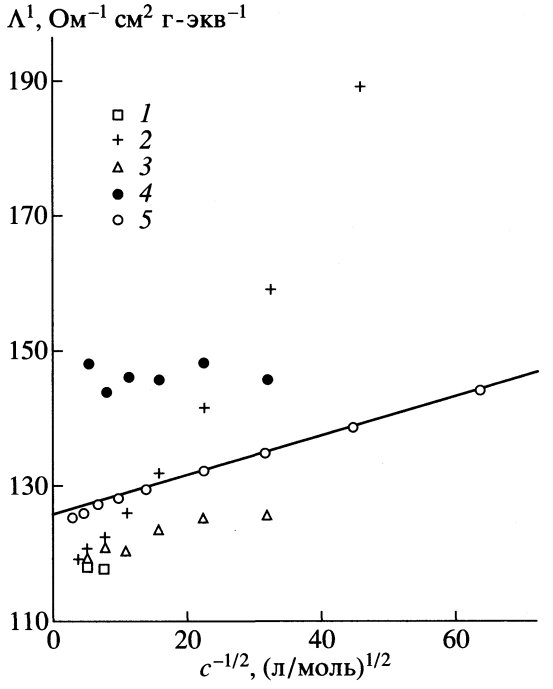
В табл. 1 представлены экспериментальные данные по эквивалентной электропроводности (Λ) разбавленных растворов $NH_2OH \cdot HCl$, полученные в интервале от 0 до 50°C. Они вычислялись из средних значений удельной электропроводности без поправки на фоновую электро-

Таблица 1. Электропроводность (Λ, Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$) разбавленных водных растворов солянокислого гидроксиламина при различных температурах

$c \times 10^4$, моль/л	0°C	15°C	20°C	25°C	35°C	50°C
2.5	74.87	112.6	–	142.8	178.8	239.8
5.0	72.07	108.3	122.3	137.1	169.7	225.5
10.0	69.85	105.1	118.3	132.2	163.1	214.4
20.0	68.37	102.5	115.2	128.7	157.7	205.3
50.0	66.21	99.3	111.4	124.0	151.7	196.0
100.0	64.70	96.9	108.6	120.7	147.1	189.5
200.0	62.90	94.1	105.4	117.2	142.2	182.5
500.0	60.10	90.0	100.8	111.7	135.1	172.2
1000.0	–	85.8	96.4	106.2	127.6	–

Примечание. Значения концентрации приведены для 20°C.

проводность воды, поскольку растворы имели кислые значения pH. Эти данные были использованы для расчета независимых параметров (Λ^0, K_h и R) уравнения (16) [16], которое описывает концентрационную зависимость электропроводности растворов гидролизующихся солей слабых оснований и BH^+-кислот. На рисунке приведены кондуктометрические данные при 25°C для водных растворов гидрохлорида гидроксиламина, полученные различными исследователями, в виде зависимости вспомогательной функции Λ^1 от $c^{-1/2}$, которая как показано в работе [16], должна быть прямолинейной для разбавленных растворов гидролизующихся солей. Значения Λ^1 были вычислены с использованием параметра наибольшего сближения ионов $R = 0.43 \pm 0.02$ нм, определенного из собственных экспериментальных данных при $c < 0.02$ моль/л.



Корректированная эквивалентная электропроводность водных растворов гидрохлорида гидроксиламина при 25°C как функция концентрации по данным разных авторов: *1* – [17], *2* – [18], *3* – [5], *4* – [19], *5* – данные этой работы. Точки – эксперимент, прямая – расчет.

Сравнение данных разных авторов показывает их большую несогласованность, что, вероятно, обусловлено как различной степенью чистоты использовавшейся ранее соли, так и ее разложением в растворе на платиновом электроде, которое было обнаружено в наших экспериментах. Наши данные, полученные в условиях минимального времени контакта растворов с электродами кондуктометрической ячейки, хорошо укладываются на прямую Λ^1–$c^{-1/2}$ в интервале концентраций от 0.00025 до 0.02 моль/л. Для более высоких концентраций экспериментальные значения Λ^1 лежат ниже этой прямой, и отклонения возрастают с ростом концентрации, что указывает на непригодность простого уравнения Робинсона–Стокса для аппроксимации кондуктометрических данных для сильных электролитов при таких концентрациях. Поэтому данные, полученные при концентрациях выше, чем 0.02 моль/л, не включались в выборку с целью определения значений Λ^0 и K_h. Эти значения рассчитывались по уравнению (16) [16] методом последовательных приближений и МНК с минимизацией дисперсии аппроксимации данных (σ_A^2).

Величина параметра $R = 0.43$ нм, которая была определена из наиболее точных данных, полученных при 25°C, методом сканирования малого параметра [23], принималась не зависящей от температуры в пределах ее вариации ±0.02 нм. Значения Λ^0(HCl) и $\lambda^0(Cl^-)$ при различных температурах, необходимые для вычисления значений K_h и $\lambda^0(NH_3OH^+)$, были взяты из работ [24, 25], а значения теоретических коэффициентов уравнения Робинсона–Стокса, вязкости воды (η) и константы автопротолиза (K_w), которая требуется для вычисления константы ионизации слабого основания (K_B), – из справочников [26, 21]. Вычисленные значения Λ^0 гидрохлорида гидроксиламина, λ^0 иона NH_3OH^+, K_h и pK_B (pK_B = pK_w – – pK_h), а также их вариации приведены в табл. 2.

Сравнение величин pK_B, определенных разными методами, показывает, что наше значение, равное 8.013 ± 0.013, хорошо согласуется вычисленными на основе pH-метрических (8.01 ± 0.02 [8]), полярографических (8.00 ± 0.05 [9], 8.05 ± ± 0.05 [10]) и спектрофотометрических (8.04 ± ± 0.05 [13]) данных, и погрешность его определе-

Таблица 2. Расчетные параметры уравнения электропроводности для растворов солянокислого гидроксиламина ($\Lambda°$ и $\lambda°$ – в $Ом^{-1}$ $см^2$ г-$экв^{-1}$)

T, K	$K_h \times 10^7$, моль/л	Λ^0	pK_B	λ^0
273.15	4.5 ± 0.2	67.26 ± 0.10	8.597 ± 0.019	26.34 ± 0.12
288.15	6.2 ± 0.3	100.94 ± 0.12	8.139 ± 0.014	39.53 ± 0.15
293.15	7.9 ± 0.4	113.07 ± 0.14	8.064 ± 0.016	44.45 ± 0.17
298.15	10.4 ± 0.3	125.62 ± 0.14	8.013 ± 0.013	49.27 ± 0.17
308.15	19.0 ± 0.5	152.20 ± 0.18	7.959 ± 0.011	59.99 ± 0.21
323.15	43.4 ± 0.7	194.26 ± 0.24	7.899 ± 0.007	76.69 ± 0.28

ния меньше, чем для других физико-химических методов исследования простых ионных равновесий в растворах. Это подтверждает наше предположение о том, что наиболее точные значения K_A слабых BH^+-кислот и K_h солей слабых оснований, лежащих в интервале $>2 \times 10^{-7}$ моль/л, можно рассчитать из прецизионных данных по электропроводности разбавленных растворов гидролизующихся солей. Данные, полученные в широком интервале температур, позволяют определить стандартные термодинамические функции процесса диссоциации слабого электролита в растворителе: энергию Гиббса ($\Delta G°$), энтальпию ($\Delta H°$), энтропию ($\Delta S°$) и тип зависимости теплоемкости (ΔC_p) от температуры (T). Анализ температурной зависимости pK_h иона гидроксиламиния показал, что она не описывается в исследованном диапазоне температур простыми уравнениями, которые обычно используются для описания кислотно-основных свойств водных растворов слабых электролитов [27]. Кривизна зависимости pK_h от $1/T$ очень значительна в области от 0 до 20°C, в то время как выше 25°C эта зависимость почти линейна. Поэтому было сделано предположение, что гидроксиламин, как и аммиак, способен образовывать устойчивый гидрат с молекулой воды, который в дальнейшем диссоциирует на ионы NH_3OH^+ и OH^-. Тогда общая реакция (1) включает две равновесных стадии: реакцию образования гидрата гидроксиламина

$$NH_2OH + H_2O \overset{K_1}{=} [NH_3OH^+ \cdot OH^-] \qquad (2)$$

и реакцию его диссоциации в воде как слабого основания с константой K_B°

$$[NH_3OH^+ \cdot OH^-] = NH_3OH^+ + OH^-. \qquad (3)$$

Реакция гидролиза протекает согласно уравнению

$$NH_3OH^+ + H_2O = [NH_3OH^+ \cdot OH^-] + H^+. \qquad (4)$$

Тогда экспериментально определенные величины K_B и K_h являются кажущимися константами, связанными с истинными (K_B° и K_h°) соотношениями [28]

$$K_B = K_B^\circ/(1 + K_1), \qquad (5)$$

$$K_h = K_h^\circ(1 + K_1). \qquad (6)$$

Уравнение (6) было использовано для описания температурной зависимости кажущейся константы гидролиза иона гидроксиламиния в предположении, что для реакций (2) и (4) значения $\Delta C_p^\circ = 0$. Тогда

$$\lg K_1 = A_1 + B_1/T, \qquad (7)$$

$$\lg K_h^\circ = A_2 + B_2/T, \qquad (8)$$

С использованием МНК и метода последовательных приближений были определены параметры этих уравнений, значения которых для реакций (2) и (4) составили: $A_1 = -13.47 \pm 0.13$, $B_1 = 3774 \pm \pm 10$ и $A_2 = 2.793 \pm 0.008$, $B_2 = -2635.4 \pm 7.0$ соответственно. Уравнения (6)–(8) адекватно описывают экспериментальную константу гидролиза иона NH_3OH^+ в изученном интервале температур и позволяют определить стандартные термодинамические функции реакций (1)–(4) при 298.15 K. Вычисленные значения стандартных функций $\Delta G°$, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ для реакции (2) равны $-4.64 \pm \pm 0.13$ кДж/моль, -72.26 ± 1.15 кДж/моль и $-257.9 \pm \pm 3.7$ Дж/(моль K); для реакции (4) – соответственно 34.51 ± 0.05 кДж/моль, 50.46 ± 0.13 кДж/моль и 53.5 ± 0.5 Дж/(моль K). Значения $\Delta G°$ и значения $\Delta H°$, $\Delta S°$, которые можно вычислить из температурной зависимости кажущейся константы гидролиза, дифференцируя уравнения (6)–(8) по температуре, равны 34.16 ± 0.04 кДж/моль, $40.75 \pm \pm 0.15$ кДж/моль и 20.57 ± 0.6 Дж/(моль K). Знание термодинамических функций для реакции автопротолиза воды [27, 28] позволяет рассчитать эти функции для реакции(3): 45.35 ± 0.05 кДж/моль, 3.06 ± 0.13 кДж/моль и -156.5 ± 0.5 Дж/(моль K), а также $\Delta C_{p3}^\circ = -0.6527T = -194.6$ Дж/(моль K).

Используя значения термодинамических функций образования твердого гидроксиламина, воды

Таблица 3. Значения термодинамических функций образования комплекса $[NH_3OH^+ \cdot OH^-]$ и иона NH_3OH^+ в воде ($\Delta_f G°$ и $\Delta_f H°$, кДж/моль; $S°$ и $C_p^°$, Дж/(моль К)) при 298.15 К

Соединение	$-\Delta_f G° \pm 0.2$	$-\Delta_f H°$	$-S°$	$C_p^°$
$[NH_3OH^+ \cdot OH^-]$	259.5	473.4 ± 1.2	121.3 ± 3.7	75.35
NH_3OH^+	56.7	240.1 ± 1.3	266.9 ± 4.5	0

и иона OH^- [29] и вычисленных функций для реакций (2) и (3), можно рассчитать значения стандартных термодинамических функций образования комплекса $[NH_3OH^+ \cdot OH^-]$ и иона NH_3OH^+ в воде (табл. 3). Если сравнить термодинамические функции образования иона гидроксиламиния с оценочными, приведенными в справочной литературе [30], то наше значение $\Delta_f G°$ для иона NH_3OH^+ находится в хорошем согласии с приведенным, (–56.65 кДж/моль), в то время как значения $\Delta_f H°$ и $S°$ сильно различаются (–137.2 кДж/моль и 154.8 Дж/(моль К) соответственно). Других данных, которые бы позволили провести проверку наших расчетов, к сожалению, нет.

Анализ зависимости $\lg\lambda^0$ от $1/T$ иона NH_3OH^+ показал, что она не аппроксимируется линейной регрессией. Однако в пределах экспериментальных ошибок наблюдается хорошая линейная корреляция между $\lg\lambda^0$ и $\lg\eta$, установленная Джонстоном [31], и регрессионное уравнение, коэффициенты которого были определены МНК, имеет следующий вид:

$$\lg\lambda^0 = 1.6479(\pm0.0010) - 0.9040(\pm0.0010)\lg\eta, \quad (9)$$

если размерность вязкости выражена в сП (10^{-3} Н с м$^{-2}$).

Значение $\lambda^0(NH_3OH^+)$ при 25°С, вычисленное по уравнению (9), составляет 49.38 ± 0.12 Ом$^{-1}$ см^2 · · г-экв$^{-1}$. Если сравнить его со значениями λ^0 ионов NH_4^+, $NH_2NH_3^+$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$ и $(CH_3)_4N^+$, равными соответственно 73.5 [21], 58.0 [32], 58.7, 51.9, 47.25 [26] и 44.9 Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$ [21], то можно заметить, что в этом гомологическом ряду с различными заместителями водорода в ионе аммония подвижность иона гидроксиламиния находится на пятом месте и ближе к подвижности иона триметиламмония, чем ионов гидразиния и аммония, который имеет наибольшую подвижность в этом ряду. Поскольку размеры ионов NH_3OH^+ и $(CH_3)_3NH^+$ существенно различаются, можно предположить, что низкое значение $\lambda^0(NH_3OH^+)$ обусловлено не стерическим и гидрофобным эффектами, а эффектом окружения – специфическим взаимодействием указанного иона с молекулами воды. Возможно, этот ион дополнительно гидратирован одной молекулой воды, что приводит к увеличению его гидродинамического радиуса и снижению подвижности по сравнению с негидратированным аналогом.

В заключение хотелось бы остановиться на проблеме неустойчивости водных растворов гидрохлорида гидроксиламония в присутствии платиновых электродов (как гладких, так и платинированных), которая может представлять не только теоретический, но и практический интерес. Наши предварительные эксперименты по изучению кинетики реакции разложения этой соли в водных растворах, насыщенных кислородом воздуха, с использованием кондуктометрической ячейки с коаксиальными электродами, величина зазора между которыми составляла 2 мм, показали, что увеличение электропроводности растворов со временем контакта электродов с раствором связано с образованием дополнительных ионов гидроксония, имеющих подвижность почти на порядок выше, чем подвижность иона гидроксиламиния. Было установлено, что, чем меньше концентрация раствора соли, тем быстрее идет разложение этого раствора. Величина проводимости для раствора с концентрацией 0.00001 моль/л, измеренная в такой ячейке через 10 мин после ее погружения в раствор, близка к значению проводимости раствора соляной кислоты, что указывает на образование в ходе каталитической реакции окисления иона гидроксиламиния только незаряженных соединений азота как конечных продуктов реакции. Термодинамический анализ возможных реакций с использованием данных по окислительно-восстановительным потенциалам [26] показал, что наиболее вероятной реакцией, протекающей на поверхности платинового электрода-катализатора (без тока) может быть следующая:

$$2NH_3OH^+ + 0.5O_2 = 3H_2O + 2H^+ + N_2. \quad (10)$$

Поскольку такая реакция не идет или идет с небольшой скоростью в отсутствие катализаторов, хотя она термодинамически выгодна и могла бы идти в растворах, хранящихся в стеклянных колбах, можно предположить, что на поверхности катализатора образуется специфическая форма адсорбированного кислорода, способная обра-

зовать активированный комплекс с двумя ионами гидроксиламиния, который распадается на простые конечные продукты реакции. Такой механизм каталитического окисления NH_3OH^+ кислородом согласуется с данными, полученными Джеймсом по кинетике реакции восстановления ионов Ag^+ гидроксиламином в кислой среде в коллоидных растворах Ag, Hg и Au [33, 34], катализирующих эту реакцию, конечными продуктами которой являются дисперсное серебро, вода и азот.

Однако требуются дополнительные кинетические исследования механизма окисления гидроксиламина в кислой и нейтральной средах на платиновом (или другом, менее дорогостоящем) катализаторе при различных концентрациях кислорода и гидроксиламина в растворах для определения порядка реакции и полноты ее протекания, поскольку эта реакция может быть использована как в аналитической химии для быстрого кинетического метода [35] определения кислорода или гидроксиламина в растворах, так и для удаления кислорода из воды и водных растворов. Кроме того, эту реакцию можно, по-видимому, использовать и для очистки сточных вод от соединений гидроксиламина, широко использующихся в химической промышленности, но являющихся ядовитыми веществами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-05-64187).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брикун И.К., Козловский М.Г., Никитина Л.В.* Гидразин и гидроксиламин и их применение в аналитической химии. Алма-Ата: Наука, 1967. 175 с.
2. *Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А.* Химия комплексов металлов с гидроксиламином. М.: Наука, 1977. 296 с.
3. *Кварацхелия Р.К.* Электрохимия гидроксиламина. Тбилиси: Мецниереба, 1981. 106 с.
4. *Wieghar K.* // Adv. Inor. and Bioinor. Mech. (L. etc.), 1984. V. 3. P. 213.
5. *Winkelblech K.* // Z. phys. Chem. 1901. B. 36. № 5. S. 546.
6. Ölander A. // Ibid. 1927. B. 129. № 1. S. 1.
7. *Isikawa H., Aoki I.* // Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokio). 1940. V. 19. P. 136. (Ref. in Chem. Abstr. V. 34. № 4965^4).
8. *Hagisawa H.* // Ibid. 1941. V. 20. P. 251. (Ref. in Chem. Abstr. V. 35. № 4660^8).
9. *Vodražka Z.* // Chem. Listy. 1951. V. 45. № 3. P. 293.
10. *Mašek I.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1956. V. 21. № 5. P. 1214.
11. *Muhammad S.S., Haumanth R.D., Haleem M.A.* // J. Indian Chem. Soc. 1957. V. 34. № 2. P. 101.
12. *Muhammad S.S., Navaneeth Rao T.* // Ibid. 1957. V. 34. № 3. P. 250.
13. *Robinson R.A., Bower V.E.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 7. P. 1279.
14. *Черная А.В.* Константы кислотно-основного равновесия гидроксиламина в водно-солевых растворах. Черкассы, 1979. 9с – Деп. в ОНИИТЭХИМ 17.05.79, № 2303/79.
15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 81.
16. *Силков А.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 639.
17. *Bredig G.* // Z. phys. Chem. 1894. B. 13. № 2. S. 289.
18. *Zelinsky N., Krapiwin S.* // Ibid. 1896. B. 21. № 1. S. 35.
19. *Francesconi L., Milesi A.* // Ibid. 1903. B. 44. № 5. S. 636.
20. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 84.
21. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
22. *Silkov A.A., Udodov Yu.N.* // Proc. 10th Intern. Conf. on the Properties of Steam. M.: Mir, 1986. V. 2. P. 157.
23. *Fuoss R.M.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 5. P. 525.
24. *Strong L.E.* // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. № 2. P. 104.
25. *Смоляков Б.С., Веселова Г.А.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 6. С. 896.
26. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
27. *Harned H.S., Robinson R.A.* // Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. № 9. P. 973.
28. *Измаилов Н.А.* Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976. С. 310.
29. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392 с.
30. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. С. 164.
31. *Jonston J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1909. V. 31. № 9. P. 1010.
32. *Gilbert E.C.* // Ibid. 1931. V. 53. № 11. P. 3956.
33. *James T.H.* // Ibid. 1939. V. 61. № 9. P. 2379.
34. *James T.H.* // Ibid. 1942. V. 64. № 3. P. 731.
35. *Марк Г., Рехниц Г.* Кинетика в аналитической химии. М.: Мир, 1972. 368 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1792–1797

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8+541.45+532.7

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ (ВСАЛИВАЮЩЕЕ) ДЕЙСТВИЕ

© 2000 г. А. А. Пендин, П. К. Леонтьевская

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

Концепция сольватационных избытков применена для установления связи между константами Сеченова высаливания (всаливания) химически инертных веществ сильными электролитами из водных растворов и относительными поверхностными избытками растворов электролитов. Определен класс систем, для которых возможна априорная оценка констант высаливания (всаливания).

Избыточные термодинамические функции составляющих раствор веществ связаны со статистическими характеристиками взаимного распределения их частиц в растворе следующим соотношением [1]:

$$\Gamma^k_{i(j)} \equiv \frac{N_i}{V}\int_0^{r_c}(\rho_{ki} - \rho_{kj})4\pi r^2 dr = -\left(\frac{\partial \lg \gamma_k}{\partial \lg a_i}\right)_{T,p,a_L}, \quad (1)$$

где $\Gamma^k_{i(j)}$ – сольватационный избыток (СИ) частиц i над j при центральной k, N_i – число i-х частиц в растворе объема V, ρ_k – радиальная функция распределения, r_c – радиус межчастичных корреляций, γ_k – рациональный коэффициент активности, a_i – активность $L \neq i$, $L \neq j$.

Расчет СИ по данным о коэффициентах активности для трехкомпонентных растворов электролит (э)–два неэлектролита (1, 2) существенно упрощается в концентрационных областях: а) $x_э \ll x_1$, $x_э \ll x_2$ [2]; б) $x_2 \ll x_э$, $x_2 \ll x_1$ (x – мольная доля). В этих областях с достаточной точностью могут быть использованы данные по активности компонентов бинарной системы доминирующих веществ и данные о рациональных коэффициентах активности третьего компонента на его изоактивате. Для концентрационной области (б) движение по изоактивате вещества 2 приводит к определению констант высаливания Сеченова [3], характеризующих растворимость вещества 2 в водно-электролитном растворителе из собственной фазы (газовой, жидкой или твердой). Заметим, что для водно-электролитных бинарных систем имеются обширные сводки данных по активностям компонентов, в том числе и в интервале составов, где обычно выполняется правило Сеченова (до ~2 М электролита):

$$\lg y_2 \equiv \lg \frac{S_2^0}{S_2} = K_C c_э, \quad (2)$$

где S_2^0 и S_2 – растворимость неэлектролита в воде и водно-электролитном растворе соответственно, $c_э$ – концентрация электролита, K_C – константа высаливания Сеченова.

Константы высаливания были предметом теоретического анализа на основе разнообразных моделей [4]. Общим положением для ряда моделей является образование полости в растворе размером, соответствующим размерам вносимой частицы, с последующим "включением" межчастичных взаимодействий внесенной частицы. Очевидно, что при оценке работы образования полости можно опираться на данные о поверхностных свойствах раствора [5]. В случае применения концепции сольватационных избытков также может быть использовано представление об образовании полости, причем в частном случае не требуется оценок энергий парных взаимодействий.

Полезность такого теоретического приема, как образование полости, показана ранее [6, 7] при изучении растворимости ферроцена в смешанных растворителях, поскольку удалось выделить значимые межмолекулярные взаимодействия ферроцена. В этих работах для трехкомпонентного раствора неэлектролитов образование сольватного окружения у центральной частицы сорта 2 ($x_2 \ll x_1, x_2 \ll x_3, x_2 \longrightarrow 0$) было разложено на отдельные стадии. Первая стадия – образование полости радиусом, равным радиусу частицы r_c, что сопровождается возникновением сольватационного избытка ($\Gamma^п_{1(3)}$) поверхностно-активного вещества бинарного растворителя 1–3 на

поверхности полости. Если объем частицы 2 значительно превосходит объемы частиц 1, 3 и поверхностный слой бинарной системы 1–3 достаточно тонкий, то величина этого СИ, равная

$$\Gamma^{\text{п}}_{1(3)} = \Gamma_{1(3)} N_{\text{A}} 4\pi r_2^2 + \Delta_1\Gamma^{\text{п}}_{1(3)} \qquad (3)$$

($\Gamma_{1(3)}$ – гиббсовский поверхностный относительный избыток на 1 см^2 плоской поверхности первого вещества над третьим, N_{A} – число Авогадро, $\Delta_1\Gamma^{\text{п}}_{1(3)}$ – поправка на кривизну поверхности полости), может быть рассчитана, если пренебречь поправкой.

Заметим, что знак поправки всегда противоположен знаку поверхностного избытка, а ее величина зависит также от эффективной толщины поверхностного слоя [8]. Отметим также, что при $|\Gamma_{1(3)}| \longrightarrow 0$ величина $\Delta_1\Gamma^{\text{п}}_{1(3)}$ также стремится к нулю.

Вторая стадия – "включение" межчастичных взаимодействий частицы 2 с частицами сольватного окружения, которое может как увеличивать избыток поверхностно-активного вещества, так и уменьшать его, вплоть до перемены знака (сильные межчастичные взаимодействия частицы 2 с частицей поверхностно-неактивного вещества). Если учет эффекта "включения" взаимодействия обозначить как $\Delta_2\Gamma_{1(3)}$, то всегда справедливо равенство:

$$\Gamma^2_{1(3)} = \Gamma_{1(3)} N_{\text{A}} 4\pi r_2^2 + \Delta_1\Gamma^{\text{п}}_{1(3)} + \Delta_2\Gamma_{1(3)}, \qquad (4)$$

где $\Gamma^2_{1(3)}$ – сольватационный избыток частиц первого компонента над третьим при центральной частице второго компонента.

Если обеими поправками можно пренебречь для данной системы, то эффективный радиус полости

$$r_{\text{п}} \equiv \left(\frac{\Gamma^2_{1(3)}}{4\pi N_{\text{A}}\Gamma_{1(3)}}\right)^{1/2} \qquad (5)$$

должен совпадать с собственным эффективным радиусом частицы. Если эффективный радиус полости, рассчитанный по (5), оказывается заметно выше собственного радиуса, то это означает, что "включение" взаимодействия частицы 2 с окружением усиливает локальное концентрирование поверхностно-активного вещества. Меньшие значения ($r_{\text{п}} < r_{\text{c}}$) и переход в мнимые значения $r_{\text{п}}$ соответствует локальному концентрированию поверхностно-неактивного вещества, в результате "включения" межчастичных взаимодействий. Фактором, ограничивающим совпадение $r_{\text{п}}$ и r_{c}, как было установлено в [8], является необходимость отрицательных отклонений от идеальности бинарной системы 1–3, поскольку именно в этом случае радиус межчастичных корреляций и эффективная толщина поверхностного слоя сопоставимы с молекулярными размерами крупных частиц, что и является необходимым условием пренебрежения обеими поправками. В случае сильных положительных отклонений от идеальности бинарной системы 1–3 обеими поправками пренебречь нельзя, так как радиус межчастичных корреляций и эффективная толщина поверхностного слоя могут заметно превысить размеры даже крупных многоатомных частиц, что и приводит к значимости обеих поправок, даже в случае заметной поверхностной активности одного из компонентов в системе 1–3.

Водные растворы сильных электролитов в большинстве своем относятся к системам с отрицательным отклонением от идеальности, при этом поверхностно-активным компонентом часто является вода. С другой стороны, радиус межчастичных корреляций (в разбавленных растворах определяемый дебаевской длиной) в концентрационной области выполнения правила Сеченова (0.1–1 моль/л) сопоставим с молекулярными размерами, что позволяет надеяться на допустимость пренебрежения обеими поправками в случае многоатомных химически инертных высаливаемых неэлектролитов.

Рассмотрим, каким образом на основании данных о константах Сеченова и коэффициентах активности электролитов рассчитываются величины СИ для высаливаемого неэлектролита. Если раствор образуют частицы, по условиям внутреннего равновесия сводимые к четырем сортам недиссоциирующих частиц (1, 2, +, –), то общее число СИ равно 48, независимость их ограничена феноменологическими уравнениями связи:

$$\Gamma^k_{i(j)} = -\frac{x_i}{x_j}\Gamma^k_{j(i)}, \quad \Gamma^k_{i(j)} = \Gamma^k_{i(1)} - \frac{x_i}{x_j}\Gamma^k_{j(1)},$$

$$\sum_{k=1}^{4} x_k \Gamma^k_{i(j)} = 0$$

и уравнениями локальной электронейтральности. Уравнения локальной электронейтральности отражают известный из теории Дебая принцип: среднестатистический заряд на пространстве радиуса межчастичных корреляций при любой выделенной центральной частице равен нулю. Для рассматриваемого случая это положение приводит к полной определенности восьми СИ:

$$\Gamma^+_{-(+)} = \Gamma^-_{+(-)} = 1,$$

$$\Gamma^1_{-(+)} = \Gamma^1_{+(-)} = \Gamma^2_{-(+)} = \Gamma^2_{+(-)} = 0,$$

$$\Gamma^-_{-(+)} = \Gamma^+_{+(-)} = -1,$$

Таблица 1. Характеристики бинарных систем электролит–вода при 25°C и $m_э = 1$ (моляльность)

№	Электролит	Γ_p	Γ_q [11]	№	Электролит	Γ_p	Γ_q
1	$CaCl_2$	0.25 [14]	19	8	KBr	0.50 [12]	12 [11]
2	Na_2SO_4	0.55 [10]	33	9	Me_4NBr	0.60 [15]	7 [13]
3	$BaCl_2$	0.30 [14]	17	10	Me_4NI	0.80 [15]	0 [13]
4	KCl	0.55 [12]	18	11	$HClO_4$	0.40 [9]	–19 [17]
5	NaCl	0.50 [12]	16	12	Et_4NBr	0.70 [15]	–34 [13]
6	KI	0.55 [12]	15	13	Pr_4NBr	0.70 [15]	–50 [13]
7	LiCl	0.50 [12]	13	14	$C_7H_7SO_3Na$	0.70 [16]	–55 [17]

Обозначения: $\Gamma_p = \Gamma^-_{+(1)}$ ($\Gamma^-_{2+(1)}$, $\Gamma^+_{2-(1)}$), $\Gamma_q = \Gamma_{1(+)}$($\Gamma_{1(2+)}$, $\Gamma_{1(2-)}$) $\times 10^{10}$ м/см^2; Me = CH_3, Et = C_2H_5, Pr = C_3H_7. Указаны работы, из которых либо заимствованы приводимые величины, либо по данным которых проводились расчеты.

и важному для дальнейшего рассмотрения уравнению связи

$$\Gamma^2_{-(1)} = \Gamma^2_{+(1)}.$$

С учетом последнего, и пользуясь известной методологией [2], нетрудно получить

$$\Gamma^2_{-(1)} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \lg \gamma_2}{\partial \lg a_\pm}\right)_{T,p,a_2}. \quad (6)$$

В правиле Сеченова обычно используют объемные концентрации как вещества 2, так и электролита, и поэтому производную (6) следует преобразовать к удобному для проведения расчетов виду, используя известные соотношения между концентрациями и соответствующими коэффициентами активности и тогда

$$\Gamma^2_{1(+)} = -\frac{x_1}{x_+}\Gamma^2_{+(1)} = K_c x_1 \Gamma^-_{+(1)} d\frac{1}{M_р} \times$$
$$\times\left[1 + \left(1 + 1/K_c x_+ d\frac{1}{M_р}\right) \times \right. \quad (7)$$
$$\left. \times\left(\partial \lg\left(d\frac{1}{M_р}\right)/\partial \lg x_+\right)_{T,p,a_2}\right],$$

где d – плотность раствора г/л; $1/M_р = \frac{1}{M_1} + \alpha(2M_1 - M_э)/M_э M_1$, M_1 – молекулярная масса растворителя, $M_э$ – молекулярная масса электролита $M_+ + M_- = M_э$; α – массовая доля электролита; $\Gamma^-_{+(1)} = 1/\left[2\left(1 + \frac{d\lg\gamma_\pm}{d\lg x_+}\right)\right]$ [9] – сольватационный избыток катиона над растворителем при центральном анионе.

На интервале концентраций электролита 0–1 моль/л величина $d(1/M_р)$, как показали расчеты для рассмотренных далее систем, меняется не более чем на 3%, и поэтому с учетом нестрогости правила Сеченова[1] формула (7) в дальнейшем будет применена в виде

$$\Gamma^2_{1(+)} \cong K_c x_1 \Gamma^-_{+(1)} d(1/M_р). \quad (8)$$

Для несимметричных электролитов, например 2+, 1–, аналогичное (7) соотношение имеет вид

$$\Gamma^2_{1(2+)} = K_c x_1 \Gamma^-_{2+(1)} d\frac{1}{M_р} \times$$
$$\times\left[1 + \left(1 + 1/K_c x_{2+} d\frac{1}{M_р}\right) \times \right. \quad (9)$$
$$\left. \times\left(\partial \lg\left(d\frac{1}{M_р}\right)/\partial \lg x_{2+}\right)_{T,p,a_2}\right],$$

В дальнейшем оно будет применено в виде [10]

$$\Gamma^2_{1(2+)} \cong K_c x_1 \Gamma^-_{2+(1)} d\frac{1}{M_p}, \quad (10)$$

где $1/M_р = 1/M_1 + \alpha(3M_1 - M_э)/M_э M_1$, $\Gamma^-_{2+(1)} = 1/3(1 + d\lg\gamma_\pm/d\lg x_{2+})$.

Естественно, для электролитов 1+, 2– также могут быть использованы формулы (9) и (10), если в них заменить индексы 2+ на 2– и – на + соответственно во всех величинах, где эти индексы встречаются. По условиям устойчивости [2] знаки избытков $\Gamma^-_{+(1)}$, $\Gamma^-_{2+(1)}$, $\Gamma^+_{2-(1)}$ при любом составе бинарной системы вода–электролит всегда положительны, и поэтому знак сольватационного избытка у высаливаемого неэлектролита определяется знаком константы Сеченова.

Воспользовавшись приемом введения полости для высаливаемого неэлектролита и пренебрегая обеими поправками, получим аналогичное уравнению (5) соотношение:

$$r_п = \left(\frac{K_c x_1 \Gamma^-_{+(1)} d\frac{1}{M_р}}{4\pi N_A \Gamma_{1(+)}}\right)^{1/2}, \quad (11)$$

[1] Правило Сеченова обычно рассматривают как ограничение первым линейным членом разложения величины $\ln\gamma_2$ от концентрации электролита, справедливое вплоть до 1 моль/л.

Таблица 2. Константы Сеченова (при 25°C) и значения $r_п$ для систем электролит–неэлектролит [18]

Электролит	K_c	$r_п$, Å	Электролит	K_c	$r_п$, Å
	Kr ($r_c \approx 2$ Å)			Xe ($r_c \approx 2.2$ Å)	
2	0.4	2.1	5	0.16	1.9
3	0.3	1.9	6	0.12	1.8
4	0.12	1.7		CCl_4 ($r_c \approx 2.8$ Å) [21]	
5	0.15	1.8	4	0.1	1.5
7	0.12	1.8	14	–0.5	2.2
10	(–0.01)	0			

Примечание. Обозначение электролитов см. табл. 1. Так как поверхностные избытки в системе 10 при 25°C в пределах погрешности равны нулю, то и значение K_c для частицы с выключенными взаимодействиями также должно равняться нулю, что и подтверждается данными [18].

Таблица 3. Значения K_c и $r_п$ по данным [19, 20]

Электролит	K_c	$r_п$, Å	K_c	$r_п$, Å	K_c	$r_п$, Å
	CH_4 ($r_c \approx 2.3$ Å)		C_2H_6 ($r_c \approx 2.4$ Å)		C_4H_{10} ($r_c \approx 2.8$ Å)	
5	0.13	1.7	0.16	1.9	0.22	2.2
6	0.1	1.6	0.1	1.6	0.1	1.6
7	0.1	1.7	0.12	1.85	0.17	2.2
9	(–0.02)	*	(–0.04)	*	–	–
12	–0.05	0.85	–0.12	1.3	–0.17	1.6
13	–0.08	0.93	–0.14	1.2	–0.23	1.6

* Мнимые значения.

$$r_п = \left(\frac{K_c x_1 \Gamma^-_{2+(1)} d \frac{1}{M_p}}{4\pi N_A \Gamma_{1(2+)}} \right)^{1/2} \qquad (12)$$

для электролитов 1 : 1 и 2+, 1– соответственно.

Анализируя соотношения (11) и (12), легко заметить, что правило Сеченова может выполняться для крупных химически инертных частиц высаливаемого электролита только в тех системах, в которых концентрационные зависимости избытков $\Gamma^-_{+(1)}$ и $\Gamma^-_{2+(1)}$ и соответствующих поверхностных избытков $\Gamma_{+(1)}$, $\Gamma_{1(2+)}$ таковы, что их отношение на некотором концентрационном интервале (0.1–1) сохраняется практически постоянным. В этом случае радиус $r_п$ не зависит от концентрации и должен совпадать с собственным радиусом частицы 2. Действительно, сопоставление для многих возможных систем поверхностных водных избытков, собранных в обширном обзоре [11], и рассчитанных ранее СИ [9, 10, 12]: $\Gamma^+_{+(1)}$, $\Gamma^{+2}_{+2(1)}$, $\Gamma^{-2}_{-2(1)}$ (с учетом феноменологических соотношений $\Gamma^-_{+(1)} = 1 + \Gamma^+_{+(1)}$; $\Gamma^{2+}_{2+(1)} = 1 + \Gamma^{2+}_{2+(1)}$) показывает, что либо обе величины ($\Gamma^-_{+(1)}$, $\Gamma_{1(+)}$) слабо зависят от концентрации, либо концентрационные зависимости в значительной степени компенсируют друг друга. Другим важным следствием анализа соотношений (11) и (12) является то, что знаки констант Сеченова и водных поверхностных избытков должны совпадать (если допустимо пренебрежение обеими поправками на кривизну поверхности полости и на "включение" межчастичных взаимодействий, причем возможность такого пренебрежения зависит не только от природы и размеров частицы 2, но и от поверхностной активности воды в растворе электролита). При значениях $|\Gamma_{1(+)}|$ или $|\Gamma_{1(2+)}|$, стремящихся к нулю, даже небольшие поправки становятся значимыми (см. формулу (4)). С целью проверки применимости соотношений (11) и (12) для анализа межчастичных взаимодействий высаливаемого неэлектролита с ионами и водой для ряда систем, для которых имеются в литературе данные по константам Сеченова, коэффициентам активности в водно-электролитных растворах и поверхностному натяжению[2] (σ), были проведены расчеты эффективных радиусов полости. Результаты этих расчетов при 25°C представлены в табл. 1–6 для 1 М растворов электролитов. Такой выбор концентрации определялся тем, что для более разбавленных растворов заметно уменьшается точность в определении водных поверхностных избытков для большинства систем, в то время как

[2] В обзоре [11] приводятся величины $\Gamma_{1(2+)}$, $\Gamma_{1(+)}$. В иных случаях расчеты этих величин проведены нами по известному соотношению: $\Gamma_{1(+)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lg a_1}\right)_{T,p}$.

Таблица 4. Значения K_c и $r_п$ для SF_6 ($r_c \approx 2.6$ Å) [18]

Электролит	K_c	$r_п$, Å	Электролит	K_c	$r_п$, Å
2	0.6	2.6	6	0.16	2.1
3	0.4	2.2	7	0.15	2.1
4	0.17	2	10	(0.01)	0
5	0.2	2.1			

при бóльших концентрациях, с одной стороны, правило Сеченова перестает выполняться, а с другой, – расхождения между расчетами по строгим соотношениям (7), (9) и приближенным (11) и (12) начинают быстро нарастать.

В табл. 1 электролиты расположены в порядке возрастания значений отношения $\Gamma^-_{+(1)}/\Gamma_{1(+)}$, что соответствует обратному ряду значений констант высаливания идеально инертной в отношении межчастичных взаимодействий частицы шаровой формы. Ряд заканчивается иодистым тетраметиламмонием [13], для которого при 25°C поверхностные избытки равны нулю и, следовательно, согласно уравнению (4), значение сольватационного избытка для любого высаливаемого вещества будет определяться лишь поправкой на межчастичные взаимодействия. Электролиты 11–14 являются поверхностно-активными и должны всаливать любые химически инертные частицы.

Рассматривая полученные результаты, следует заметить, что поправка на кривизну поверхности полости уже для криптона достаточно мала, и поэтому для существенно более крупных частиц (ферроцен, нафталин, хлорид *трет*-бутила) она должна быть пренебрежимо мала, и, следовательно, несовпадение радиуса полости с собственным эффективным радиусом есть следствие "включения" межчастичных взаимодействий высаливаемого вещества.

Как и следовало ожидать, наибольшее сближение радиуса полости и собственного эффективного радиуса неэлектролита наблюдается для растворов тех электролитов, у которых значение $|\Gamma_{1(+)}|$ достаточно велико, и поэтому поправка на межчастичные взаимодействия не очень велика для достаточно инертных частиц. Для ароматических частиц (бензол, нафталин, ферроцен) радиусы полости заметно меньше собственных радиусов высаливаемых веществ. Таким образом, включение взаимодействия этих частиц с частицами водно-солевого окружения приводит к обогащению ионами их сольватного окружения. Данный результат можно рассматривать как доказательство высокой поляризуемости частиц с сопряженными связями по выделенным направлениям.

Априорную оценку констант Сеченова наиболее надежно можно осуществить для водных растворов таких электролитов как Na_2SO_4 и NaCl, если высаливаемый неэлектролит достаточно инертен в межчастичных взаимодействиях, и имеется оценка его молекулярного объема. В настоящей работе собственные радиусы частиц оценивались в большинстве случаев по данным о плотности вещества в жидком состоянии при возможно более низкой температуре.

Таблица 5. Значения K_c и $r_п$ для C_6H_6 ($r_c \approx 2.7$ Å) [4]

Электролит	K_c	$r_п$, Å	Электролит	K_c	$r_п$, Å	Электролит	K_c	$r_п$, Å
2	0.53	2.4	5	0.2	2.1	11	–0.04	0.8
3	0.35	2.1	7	0.15	2.1	12	–0.25	2.1
4	0.17	2	8	0.12	1.9	13	–0.41	2.2

Таблица 6. Значения K_c и $r_п$ по данным [4, 22, 23]

Электролит	K_c	$r_п$, Å	K_c	$r_п$, Å	K_c	$r_п$, Å
	$(CH_3)_3CCl$ ($r_c \approx 3$ Å), 15°C		нафталин $C_{10}H_8$ ($r_c \approx 3.1$ Å)		ферроцен $(C_2H_5)_2Fe$ ($r_c \approx 4$ Å)	
1	–	–	0.33	2	–	–
2	0.88	3.1	0.68	2.8	–	–
4	0.26	2.4	0.18	2	0.23	2.2
5	0.35	2.8	0.25	2.2	0.17	2
7	0.29	2.9	–	–	0.07	1.4
8	0.19	2.4	0.15	2.1	0.13	2
11	0	0	–0.08	1.1	–	–

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пендин А.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1793.
2. *Пендин А.А.* // Там же. 1994. Т. 68. № 12. С. 2152.
3. *Setchenow J.* // Z. Physik. Chem. 1889. B. 4. S. 117.
4. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
5. Новые проблемы современной электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 193 (462 с.).
6. *Пендин А.А., Карабаев С.О., Сусарева О.М.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 972.
7. *Пендин А.А., Васильева Л.Г., Карабаев С.О. и др.* // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 935.
8. *Никитина А.И., Леонтьевская П.К., Пендин А.А.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 740.
9. *Пендин А.А., Леонтьевская П.К., Казак А.С.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 1965.
10. *Пендин А.А., Чудаева Е.В., Казак А.С.* // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1638.
11. *Русанов А.И., Фактор Э.А.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 11. С. 1952.
12. *Пендин А.А., Белоусов А.П., Львова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 825.
13. *Tamaki K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. № 11. P. 2764.
14. *Пендин А.А., Львова Т.И., Казак А.С.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1401.
15. *Lindenbaum S., Boyd G.E.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 911.
16. *Robinson R.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1935. № 7. P. 1165.
17. *Timmermans J.* The physico-chemical constant of binary system in concentrated solutions. N.Y.: Intersci. Publ., 1960. V. IV. P. 499.
18. *Morrison T.J., Johnstone N.B.B.* // J. Chem. Soc. 1955. P. 3655.
19. *Wan-Yang Wen Hunny J.N.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 170.
20. *Krishman C.V., Frudman H.L.* // J. Solut. Chem. 1974. V. 3. P. 727.
21. *Коган В.Б., Фридман В.Н., Кифаров В.В.* Справочник по растворимости. 1961. Т. 1. Кн. 1. С. 369; 1963. Т. 2. Кн. 1. С. 236.
22. *Clarke G.A., Taft R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2295.
23. *Фабинский П.В., Скворцов В.А., Савичко А.В. и др.* // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 4. С. 316.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1798–1801

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.563:66.061.5

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНФЕНОЛОВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С БЕНЗОЛОМ И БУТИЛАЦЕТАТОМ

© 2000 г. Я. И. Коренман*, И. В. Груздев, Б. М. Кондратенок****

**Воронежская государственная технологическая академия*

***Российская академия наук, Уральское отделение, Коми научный центр, Институт биологии*

Поступила в редакцию 30.06.99 г.

Изучено влияние числа и характера заместителей на коэффициенты распределения галогенфенолов в экстракционных системах с растворителями разных классов (бензол, бутилацетат). Полученные корреляционные зависимости применены для расчета коэффициентов распределения смешанных (хлор- и бромсодержащих) тригалогенфенолов.

Увеличение числа атомов углерода (n) в молекуле органического соединения является гидрофобным фактором, повышающим коэффициенты распределения (D) в гомологических рядах [1–3]. Зависимость $\lg D$ от n имеет вид

$$\lg D_{n+1} = \lg D_n + \lg D_{CH_2}.$$

При экстракции гомологов одного ряда величина $\lg D_{CH_2}$ = const не изменяется при переходе к соединениям других гомологических рядов и зависит только от природы экстрагента [4]. Можно предположить, что вклад других структурных фрагментов молекулы ($\lg D_i$) в величины $\lg D$ также сохраняется постоянным, т.е. $\lg D$ представляет собой аддитивную величину, равную $\sum \lg D_i$.

В данной работе изучено влияние числа и характера заместителей на коэффициенты распределения галогензамещенных фенолов в экстракционных системах с растворителями разных классов (бензол, бутилацетат).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли препараты фенола, 2- и 4-хлорфенолов, 2,4- и 2,6-дихлорфенолов, 2,4,6-трихлорфенола фирмы "Merck" (Германия); 2- и 4-бромфенолы, 2,4-дибромфенол, 2,4,6-трибромфенол синтезировали и выделяли по методикам [5]. Бромпроизводные хлорфенолов получали известными способами [6], идентификацию проводили на хромато-масс-спектрометре фирмы "Shimadzu", модель QP-5050A.

Установление коэффициентов распределения фенолов между органической фазой и водой выполняли по следующей методике. Готовили раствор фенолов в дистиллированной воде (pH ~ 2) в интервале концентраций 0.005–0.1 мг/дм^3 и помещали в мерные колбы объемом 250 см^3 (5–8 параллельных определений). Экстракцию проводили при соотношениях объемов водной ($V_в$) и органической ($V_о$) фаз r = 50–1000 с помощью магнитной мешалки (ММ-5, 5000 об/мин) в течение 15–20 мин. После расслаивания системы (~ 20 мин) органический слой (0.2 см^3) отбирали и вводили внутренний стандарт (2,6-дибром-4-метилфенол).

Экстракт анализировали методом капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного захвата. Условия анализа: газовый хроматограф "Цвет-560", кварцевая капиллярная колонка 25 м × 0.2 мм, неподвижная жидкая фаза SE-54, температура колонки 140°C, скорость газа-носителя (азот "ос. ч.") через колонку 0.5 см^3/мин, температура детектора 300°C, температура испарителя 300°C, поддув детектора 25 см^3/мин, деление потока 1 : 35.

На полученных хроматограммах площади всех пиков нормировали к площади пика внутреннего стандарта и эти величины (c_o) применяли для расчета коэффициентов распределения [7]:

$$D = Rr/(1 - R), \qquad (1)$$

где R – степень экстракции. После преобразования уравнения (1) получаем (для пяти определений):

$$D = \frac{rc_{o1}V_{o1}}{N - c_{o1}V_{o1}} = \frac{rc_{o2}V_{o2}}{N - c_{o2}V_{o2}} = \\ = \ldots \frac{rc_{om}V_{om}}{N - c_{om}V_{om}} \quad (m = 5), \qquad (2)$$

где c_o – относительная концентрация фенола в экстракте, N – относительная масса фенола в системе. Из равенства (2) находим N:

$$N_{nm} = \frac{c_{on}c_{om}(V_{om} - V_{on})}{c_{on} - c_{om}} \qquad (3)$$

$$(n = 1, \ldots, 5, m = 1, \ldots, 5).$$

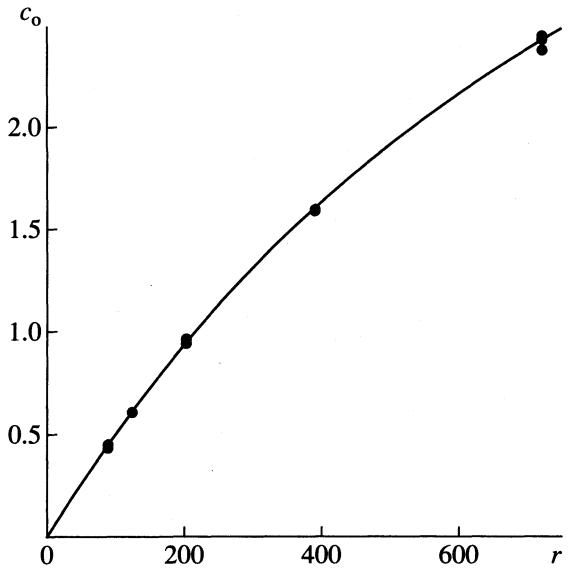


Рис. 1. Определение коэффициента D 2,4-дибромфенола ($N = 1.431 \pm 0.012$) методом аппроксимации нелинейных зависимостей (программа "Origin") по взаимосвязи между относительной концентрацией вещества в органической фазе (c_o) и фазового отношения (r).

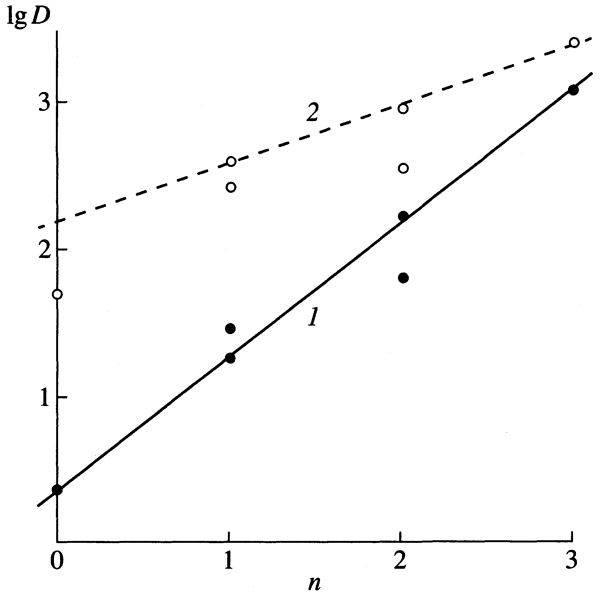


Рис. 2. Зависимости lg$D$ хлорфенолов в системах с бензолом (*1*) и бутилацетатом (*2*) от числа заместителей (n).

На основании возможных парных значений (для пяти определений имеются 10 вариантов) вычисляли $\overline{N}_{nm}$, по формуле (2) рассчитывали коэффициент распределения.

Отметим, что для расчета коэффициентов D эффективна аппроксимация нелинейных зависимостей программного обеспечения "ORIGIN", Microcal Software Inc., USA, версии 2.x–5.x (рис. 1). Предлагаемый способ установления коэффициентов распределния фенолов между органической фазой и водой не требует определения абсолютных концентраций фенолов ни в одной из контактирующих фаз, высокоселективен, позволяет быстро и точно устанавливать коэффициенты D одновременно для группы фенолов, характеризующихся различной растворимостью в воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения моно-, ди- и тригалогензамещенных фенолов в экстракционных системах бензол–вода и бутилацетат–вода. Последовательное введение заместителей приводит к систематическому возрастанию коэффициентов распределения галогенфенолов.

Для исследования аддитивности величин lg$D$ галогенфенолов предлагается уравнение:

$$\lg D_{n\text{Hal Ph}} = n \lg D_{\text{Hal}} + \lg D_{\text{Ph}}, \qquad (4)$$

где $D_{n\text{Hal Ph}}$ и D_{Ph} – коэффициенты распределения галогенфенола и фенола в данной экстракционной системе, D_{Hal} – вклад одного заместителя (галогена) в величину $D_{n\text{Hal Ph}}$, n – число заместителей в молекуле галогенфенола, Hal – характер заместителя.

Система бензол–вода. На рис. 2 представлена взаимосвязь lg$D$ хлорфенолов между бензолом и водой от числа заместителей. В ряду 4-хлорфенол–2,4-дихлорфенол–2,4,6-трихлорфенол наблю-

Таблица 1. Коэффициенты распределения фенолов в экстракционных системах бензол–вода и бутилацетат–вода ($n = 10$, $p = 0.95$)

Фенолы	Бензол	Бутилацетат
Фенол	2.4 ± 0.3	49.2 ± 2.8
2-Хлорфенол	28.4 ± 3.5	261 ± 18
4-Хлорфенол	18.2 ± 2.1	396 ± 20
2,4-Дихлорфенол	164 ± 11	868 ± 62
2,6-Дихлорфенол	64.1 ± 4.5	351 ± 28
2,4,6-Трихлофенол	1170 ± 110	2480 ± 210
2-Бромфенол	88.6 ± 7.8	337 ± 18
4-Бромфенол	36.4 ± 3.1	516 ± 35
2,4-Дибромфенол	632 ± 58	1010 ± 40
2,4,6-Трибромфенол	7310 ± 790	1900 ± 170

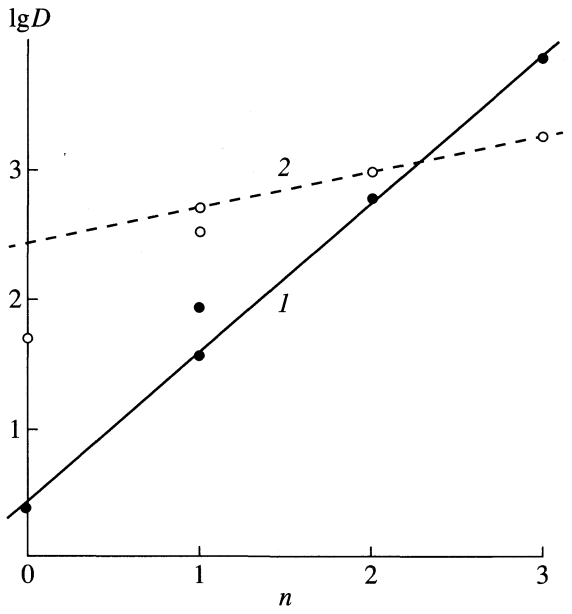


Рис. 3. Зависимости $\lg D$ бромфенолов в системах с бензолом (*1*) и бутилацетатом (*2*) от числа заместителей (n).

дается линейная зависимость коэффициентов распределения, описываемая уравнением

$$\lg D_{n\text{Cl Ph}} = 0.907n + 0.366 \qquad (5)$$

с коэффициентом корреляции $\rho = 0.9989$. Повышенное значение коэффициента D 2-хлорфенола обусловлено большей гидрофобностью этого соединения (внутримолекулярная водородная связь). Значительно меньший коэффициент распределения 2,6-дихлорфенола, по-видимому, связан с большей полярностью этого замещенного по сравнению с 2,4-дихлорфенолом.

Угловой коэффициент зависимости $\lg D_{n\text{Cl Ph}} = f(n)$ соответствует вкладу одного заместителя в увеличение $\lg D$ хлорфенолов: $\lg D_{\text{Cl}} = 0.907$. Прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg D_{\text{Ph}}$ (0.366), близкий к табличному значению $\lg D_{\text{Ph}} = 0.380$.

Закономерности, полученные при экстракции хлорфенолов бензолом, подтверждаются данными для бромфенолов (рис. 3). Корреляционное уравнение имеет вид

$$\lg D_{n\text{Br Ph}} = 1.154n + 0.432, \quad \rho = 0.9981. \qquad (6)$$

Система бутилацетат–вода. На рис. 2 представлена зависимость $\lg D$ хлорфенолов в системе бутилацетат–вода от числа заместителей. В ряду 4-хлорфенол–2,4-дихлорфенол–2,4,6-трихлорфенол наблюдается линейная зависимость коэффициентов распределения, описываемая уравнением

$$\lg D_{n\text{Cl Ph}} = 0.399n + 2.179, \quad \rho = 0.9932. \qquad (7)$$

Механизм экстракции галогенфенолов активными кислородсодержащими растворителями (бутилацетат) и углеводородами (бензол) различен. Сольватация в системе бутилацетат–вода осуществляется за счет водородных связей. Меньший коэффициент распределения 2-хлорфенола обусловлен затруднениями при образовании сольвата вследствие внутримолекулярной водородной связи (*орто*-эффект). Положение заместителя в *пара*-положении (4-хлорфенол), напротив, способствует образованию сольватной связи. Меньшее значение коэффициента D 2,6-дихлорфенола связано со стерическими затруднениями при образовании водородной связи с экстрагентом. Значение $\lg D_{\text{Ph}}$ (2.179) сильно отличается от табличного: $\lg D_{\text{Ph}} = 1.690$. Первый заместитель оказывает большее влияние на возрастание коэффициента распределения, чем последующие.

Аналогичные закономерности характерны для бромфенолов (рис. 3):

$$\lg D_{n\text{Br Ph}} = 0.283n + 0.432, \quad \rho = 0.9996. \qquad (8)$$

Таким образом, при экстракции бензолом величины $\lg D$ исследуемых соединений аддитивны – начиная с фенола, вклад каждого заместителя в увеличение коэффициентов D одинаков. В системе бутилацетат–вода такой зависимости в ряду фенол–моногалогенфенолы–дигалогенфенолы–тригалогенфенолы не наблюдается, близкими значениями $\lg D_{\text{Hal}}$ характеризуются только галогенфенолы. Кроме того, при экстракции бензолом $\lg D_{\text{Br}} > \lg D_{\text{Cl}}$, что согласуется с известными данными о большей гидрофобности бромзамещенных соединений [8], в системе с бутилацетатом это отношение обратно: $\lg D_{\text{Br}} < \lg D_{\text{Cl}}$.

Отсутствие четкой аддитивности величин $\lg D$ в экстракционной системе бутилацетат–вода, по-видимому, связано с более сложным видом сольватации (водородные связи), чем в системе бензол–вода, где основным типом сольватации является донорно-акцепторное взаимодействие (образование π-комплексов).

Уравнения (5)–(8) применены для оценки коэффициентов распределения смешанных (хлор- и бромсодержащих) тригалогенфенолов:

$$\lg D_{n\text{Cl }m\text{Br Ph}} = \lg \overline{D}_{\text{Ph}} + n\lg D_{\text{Cl}} + m\lg D_{\text{Br}}, \qquad (9)$$

Таблица 2. Коэффициенты распределения тригалогензамещенных фенолов в экстракционных системах бензол–вода и бутилацетат(БА)–вода ($n = 10, p = 0.95$)

Фенолы	Вычислено		Найдено экспериментально			
	бензол	БА	бензол	ΔD, %	БА	ΔD, %
2,4,6-Трихлорфенол	1220	3180	1170 ± 110	4.1	2480 ± 210	22
6-Бром-2,4-дихлорфенол	2265	2435	2170 ± 220	4.2	2420 ± 220	0.6
4-Бром-2,6-дихлорфенол			1790 ± 140	20.9	2320 ± 290	4.7
2,6-Дибром-4-хлорфенол	4185	1860	4830 ± 580	15.4	1410 ± 140	24.2
4,6-Дибром-2-хлорфенол			3660 ± 370	12.5	2190 ± 190	17.7
2,4,6-Трибромфенол	7740	1425	7310 ± 790	5.6	1900 ± 170	33.3

где $\overline{D}_{Ph}$ – среднее значение D_{Ph}, полученное в сериях для хлор- и бромзамещенных в данной экстракционной системе. В табл. 2 приведены экспериментально установленные и вычисленные коэффициенты распределения тригалогенфенолов в экстракционных системах бензол–вода и бутилацетат–вода.

Расхождение между экспериментальными и вычисленными коэффициентами D в системе бензол–вода меньше ($\Delta D_{max} = 21\%$), чем при экстракции бутилацетатом ($\Delta D_{max} = 33\%$). Для бромированных моно- и дихлорфенолов средние значения коэффициентов распределения двух изомеров лучше коррелируют с вычисленными значениями D: для бромпроизводных дихлорфенолов в системе бензол–вода $\Delta D = 12.6\%$, при экстракции бутилацетатом $\Delta D = 2.7\%$; для бромированных монохлорфенолов $\Delta D = 1.4\%$ (бензол–вода) и 3.2% (бутилацетат–вода).

Соответствие между экспериментальными и вычисленными величинами следует признать удовлетворительным, поскольку экспериментальные значения D установлены с точностью ±4–14% (табл. 1 и 2), и для большинства тригалогенфенолов со смешанными группами галогенов вычисленные коэффициенты распределения находятся в этом интервале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 525.
2. *Коренман И.М., Гурьев И.А., Гурьева З.М.* // Тр. по химии и хим. технологии. 1951. № 1. С. 51.
3. *Hansch C., Leo A., Niraitani D.* // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 3090.
4. *Коренман Я.И.* Коэффициенты распределения органических соединений. Воронеж: Изд-во Воронежск. гос. ун-та, 1992. 336 с.
5. *Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э.* Органикум. М.: Мир, 1977. Т. 2. 474 с.
6. *Korenman Y.I., Gruzdev I.V., Kodratenok B.M.* // Ecological Congress. 1997. V. 1. № 3. P. 49.
7. *Коренман И.М.* Экстракция органических веществ. Горький: Изд-во Горковск. гос. ун-та, 1973. 158 с.
8. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1802–1805

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49:54–145.2

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА С ИОНАМИ МЕДИ(II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2000 г. Л. М. Раменская, А. Н. Алексеева, Е. П. Гришина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 20.07.99 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы кислотно-основного равновесия 8-оксихинолина (K_1, K_2) и константы комплексообразования с ионами меди(II) в водном растворе и 0.01 М растворе додецилсульфата натрия (β_1 и β_2). Установлено, что уменьшение значений K_1, β_1 и β_2 в растворах анионогенных поверхностно-активных веществ связано с солюбилизацией протонированного оксихинолина и монооксихинолината меди мицеллами.

В способности 8-оксихинолина (Oxc, HOx) образовывать малорастворимые комплексные соединения с большинством металлов заложен огромный потенциал его использования при очистке промышленных стоков от токсичных элементов. Применение Oxc оказалось эффективным и при удалении ионов тяжелых металлов из сточных вод текстильных предприятий [1]. Однако процесс комплексообразования осложняется в присутствии органических загрязнителей – текстильно-вспомогательных и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Свойства Oxc изучены для водно-солевых растворов и водно-органических смесей некоторых растворителей [2]. Сведения о поведении Oxc в растворах ПАВ в литературе отсутствуют. Цель настоящей работы – получение данных о состоянии Oxc и его комплексообразующей способности в водных растворах ПАВ. Для этого методами спектроскопии и потенциометрии изучали кислотно-основные свойства Oxc и комплексообразование с ионами меди(II) в водных растворах анионогенного ПАВ – додецилсульфата натрия (ДСН).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор 8-оксихинолина концентрации $2.0 \times \times 10^{-3}$ моль/л при pH 2.52 готовили по точной навеске в эквивалентном количестве или небольшом избытке 0.1 М HCl. Исходный раствор ДСН концентрации 0.10 моль/л готовили из очищенного реактива растворением в дистиллированной воде навески препарата с последующим нагреванием. Сульфат меди перекристаллизовывали, концентрацию раствора металла (4.883×10^{-2} моль/л) определяли трилонометрически [3]. Растворы HCl и NaOH титровали по известным методикам. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Все реактивы имели квалификацию "х. ч." или "ч. д. а.".

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре СФ-46 относительно воды при 300–400 нм в кювете диной 1.0 см. Содержание Oxc в исследуемых растворах создавали равным $(2–3) \times 10^{-4}$ моль/л, концентрацию ДСН изменяли от 0 до 0.018 моль/л, pH растворов – в пределах 2.52–11.2. Концентрацию ионов меди варьировали в пределах отношения Cu : HOx от 1 : 3 до 9 : 1 (pH 3.5–4.6), при эквимолярном соотношении концентрация Cu^{2+} составила 3.0×10^{-4} моль/л. Погрешность измерения оптической плотности не превышала 0.005.

Константы диссоциации и комплексообразования Oxc с ионами меди определяли потенциометрическим титрованием в водном растворе и 0.01 М ДСН. Концентрация титранта (NaOH) составляла 4.9×10^{-3} моль/л, раствора Oxc – $3.0 \times \times 10^{-4}$ моль/л, соотношение Cu^{2+} : HOx = 6 : 1 и 1 : 3. Ионная сила при титровании не изменялась более чем на 0.0015 ед. Для измерений потенциала использовали милливольтметр Ph-150 со стеклянным индикаторным и хлорсеребрянным электродом сравнения, градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным буферным растворам. Погрешность измерения E не превышала 1 мВ, температура растворов 288 ± 0.2 K.

Значения смешанных констант диссоциации рассчитывали согласно [4] по Бренстеду. Величину pH в каждой точке титрования определяли по уравнению Нернста [5], равновесные концентрации [HOx] и $[H_2Ox^+]$ – из уравнений материального балланса по оксихинолину и щелочи с учетом разбавления растворов, концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ рассчитывали с учетом коэффициента активности и ионного произведения воды.

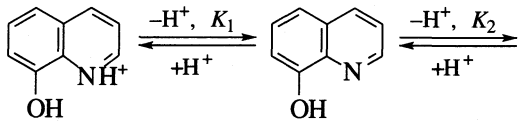
Константы диссоциации оксихинолина pK и константы комплексообразования его с ионами меди (II) lgβ (процессы (3)–(5)) в водном растворе и 0.01 М растворе додецилсульфата натрия (288 K, I = 0)

Раствор	lgK_1	lgK_2	lgβ		
			(3)	(4)	(5)
Водный	5.87 ± 0.06	10.10 ± 0.09	13.48 ± 0.08	26.45 ± 0.10	12.97 ± 0.13
0.01 М ДСН	7.02 ± 0.08	10.07 ± 0.09	13.03 ± 0.11	25.17 ± 0.15	12.14 ± 0.19

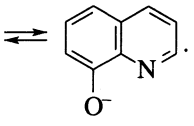
Константы комплексообразования β_1 и β_2 рассчитывали по методу Бьеррума через функцию образования $\bar{n}$ (0.2–0.6) с учетом протекания в растворе кислотно-основных равновесий Oxc и образования гидроксокомплексов меди в соответствии с [4]. Значения констант, пересчитанные на нулевую ионную силу по уравнению Девис [4], приведены в таблице. Следует отметить удовлетворительную сходимость полученных констант для водного раствора с данными [2, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [6], что Oxc в кислой среде находится в основном в протонированной форме (H_2Ox^+) и при увеличении pH диссоциирует по схеме:



(H_2Ox^+, pH < 6) (HOx, pH 5–10) (1)



(Ox^-, pH > 10)

Максимумы поглощения в кислой области приходятся на 308, 318 и 356 нм, в щелочной – на 336 и 358 нм, что хорошо согласуется с данными [7, 8]. Длинноволновая полоса отражает электронное состояние гетероциклического азота в хромофоре молекулы, коротковолновые – гидроксильной группы. До определенной концентрации ДСН практически не влияет на равновесие (1). При содержании ПАВ больше 0.008 моль/л в кислой среде наблюдали гипохромные эффекты максимумов поглощения, батохромный сдвиг (8–10 нм) полосы 356 нм и значительное уширение ее в длинноволновую область. В щелочной среде спектры поглощения практически совпадают (рис. 1). Электрохромные эффекты приходятся на pH 3–7 с экстремумом при pH 5, характеристические максимумы поглощения на 1.5–2 ед. pH сдвинуты в щелочную область.

Поверхностно-активное вещество влияет, главным образом, на процесс диссоциации Oxc по первой ступени, что подтверждается потенциометрическими измерениями констант (таблица). В растворе ДСН наблюдается увеличение устойчивости протонированной формы реагента. "Кажущийся" сдвиг pK_1 в 0.01 М растворе ПАВ составляет 1.15 ед. Стабилизация Oxc в кислой среде связана с солюбилизацией его катиона по схеме

$$HOx + H^+ \rightleftharpoons H_2Ox^+ + \\ + (ПАВ_m^{m-}) \rightleftharpoons (H_2Ox \cdot ПАВ_m)^{m-1}, \quad (2)$$

где $ПАВ^-$ – анион додецилсуфата. При этом в спектре поглощения оксихинолина, начиная с концентрации ДСН 0.008 моль/л (рис. 2б), отмечается плечо (λ ≥ 390 нм), вызванное появлением новой слабой полосы с λ 420 нм (рис. 2а), что и приводит к гипохромному эффекту и батохромному сдвигу максимума 356 нм. При концентрации ПАВ выше 0.008 моль/л наблюдается незначительное увеличение оптической плотности, в некоторых случаях сглаживание правой ветви длинноволнового максимума и его уширение без дальнейших существенных спектральных изме-

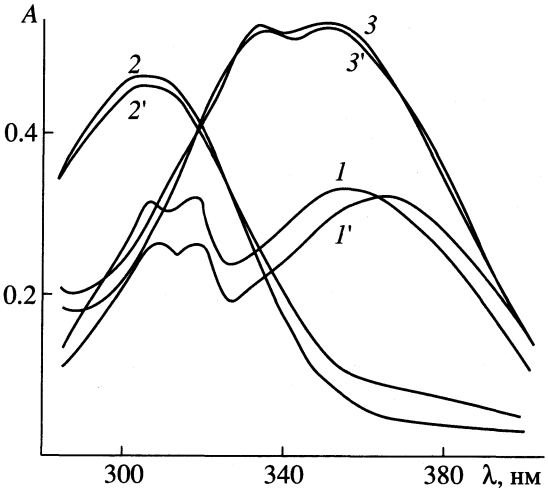


Рис. 1. Спектры поглощения Oxc в водном растворе (*1–3*) и в 0.01 М растворе ДСН (*1'–3'*), $c_{Oxc} = 2 \times 10^{-4}$ М; pH: *1*, *1'* (H_2Ox^+) – 2.5; *2*, *2'* (HOx) – 4.5; *3*, *3'* (Ox^-) – 11.0.

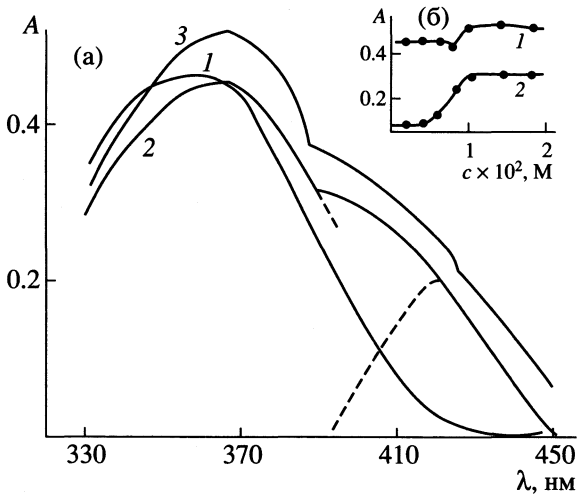


Рис. 2. Светопоглощение Oxc (а) и кривая насыщения (б) его раствора (c – концентрация ДСН), $c_{Oxc} = 3 \times \times 10^{-4}$ M, pH 3.7; а: $c = 0$ (*1*), 0.6×10^{-2} (*2*) и 1.0×10^{-2} M (*3*); б: λ = 362 (*1*) и 420 нм (*2*).

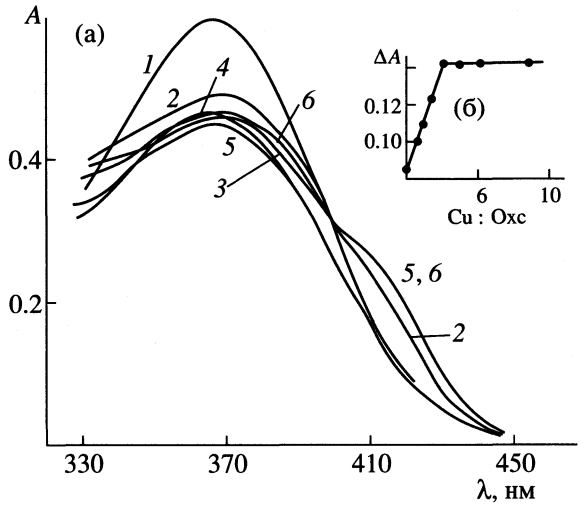


Рис. 3. Спектры поглощения (а) растворов монооксихинолината меди и изотерма насыщения (б) 3×10^{-4} M раствора Oxc раствором металла при pH 3.5; а: $c = 0$ (*1*), 0.6×10^{-2} (*2*), 0.8×10^{-2} (*3*) и 1.0×10^{-2} M (*4–6*), Cu : Oxc = = 1 : 1 (*4*), 3 : 1 (*5*) и 5 : 1 (*1–3, 6*); б: $\Delta A = A_{CuOx} - A_{Oxc}$ при λ = 376 нм.

нений. Такие изменения в электронных спектрах характерны при солюбилизации органической молекулы по достижении критической концентрации мицеллообразования ПАВ (ККМ) [9]. Для ДСН значение ККМ составляет 8.51×10^{-3} M [10]. Из ЭСП следует, что солюбилизация в данном случае происходит, главным образом, за счет электростатического взаимодействия через протонированный азот Oxc. Экранирование реакционного центра лиганда приводит к снижению комплексообразующей способности оксихинолина. Константа образования комплекса 1 : 1

$$Cu^{2+} + Ox^- \rightleftharpoons CuOx^+ \qquad (3)$$

в 0.01 M растворе ДСН меньше, чем в воде на 0.45 ед. $\lg\beta$ (таблица).

Растворы $CuOx^+$ в 0.01 M ДСН по сравнению с водными растворами комплекса характеризуются общим уменьшением светопоглощения и батохромным сдвигом до 10 нм длинноволнового максимума (рис. 3а). В ЭСП также, начиная с 400 нм, наблюдается плечо, значения оптической плотности при этом выше, чем светопоглощение растворов лиганда при тех же условиях. С увеличением выхода комплекса (рост концентрации металла или pH раствора) растет оптическая плотность раствора в области характеристического максимума и происходит его сдвиг (рис. 3б). Отмечено повышение растворимости оксихинолинатов меди в растворах ДСН. Спектрофотометрическое изучение образования комплексов состава 1 : 2 не проводили вследствие их низкой растворимости.

Монооксихинолинат меди $CuOx^+$, как и протонированный оксихинолин, в растворах ДСН при ККМ и выше солюбилизирован мицеллами ПАВ. Идентифицировать максимум поглощения солюбилизированного комплекса в данном случае не представляется возможным вследствие наложения полос поглощения различных соединений. С точки зрения закона действующих масс, солюбилизация хелата происходит аналогично (2). Присоединение второй молекулы Oxc и образование двухкоординированного комплекса, как и в первом случае, затруднено, что выражается в уменьшении константы устойчивости второго комплекса

$$Cu^{2+} + 2Ox^- \rightleftharpoons CuOx_2 \qquad (4)$$

на 1.28 ед. Значение $\Delta\lg\beta$ в воде и 0.01 M растворе ДСН для процесса

$$CuOx^+ + Ox^- \rightleftharpoons CuOx_2, \qquad (5)$$

как и следовало ожидать, в ~2 раза больше, чем для процесса (3).

Солюбилизация хелата, как и лиганда, происходит, в основном, за счет электростатического взаимодействия катиона и отрицательно заряженной мицеллы ПАВ. Хотя гидрофобная часть в молекуле Oxc и его комплексов невелика, нельзя пренебрегать и гидрофобным взаимодействием при их солюбизации. Увеличение растворимости электронейтрального комплекса состава 1 : 2, которое наблюдалось в растворах ПАВ, связано именно с его солюбилизацией за счет сил гидрофобного взаимодействия. Последнее имеет место не только в анионактивных, но и в катионактивных и неионогенных ПАВ, поэтому можно ожи-

дать увеличение растворимости объектов исследования в растворах ПАВ любой природы.

Таким образом, оксихинолин и его комплексы в растворах ПАВ солюбилизированы его мицеллами, что приводит к уменьшению констант комплексообразования и увеличению растворимости хелатов. Поэтому при удалении ионов металлов из сточных вод в виде оксихинолинатов избыток ПАВ приводит к снижению эффективности предложенного [1] метода. Концентрация ПАВ не должна превышать ККМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Раменская Л.М., Гришина Е.П., Алексеева А.Н.* // Текстильная химия. 1997. № 3. С. 85.
2. *Проворова Н.В.* Кислотно-основные свойства 8-оксихинолина и комплексообразование его с ионами Co(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(III) в водных растворах диоксана, диметилсульфоксида и диметилформамида: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1986. 155 с.
3. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюниш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. С. 531.
4. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 326.
3. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 488.
6. *Виноградов А.В., Елинсон С.В.* Оксихинолин. М.: Наука, 1979. С. 328.
7. *Stone K.G., Friedman L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 2. P. 209.
8. *Phillips G.P., Mervitt L.L.* // Ibid. 1948. V. 70. № 1. P. 410.
9. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. С. 250.
10. *Абрамзон А.А., Богачев В.В., Гаевой Г.М.* Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1979. С. 376.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1806–1809

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 535.37

ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ФЕНОЛА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2000 г. О. Н. Чайковская*, Р. Т. Кузнецова*, И. В. Соколова*, Н. Б. Сультимова**

** Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете*

*** Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 20.07.99 г.

Методами поглощения и флуоресценции изучены спектральные характеристики различных форм фенола (нейтральная, анионная, катионная) в воде. Определены значения pK_a кислотности и основности фенола в основном и возбужденном состояниях, а также вычислены значения pK_a^* первого возбужденного неравновесного франк-кондоновского состояния. Показано, что в интервале pH среды 4–9 фенол в воде при возбуждении может существовать в нейтральной, анионной и катионной формах.

Сложность фотопревращений, происходящих под действием ультрафиолетового (УФ) излучения в среде с загрязняющими примесями, приводит к настоятельной необходимости фундаментальных фотохимических исследований. В связи с этим изучение фотохимических превращений фенола и его производных является первоочередной задачей. Известно [1–4], что фотолиз органических молекул в жидких средах зависит от различных добавок и pH среды. Например, в обзоре [1] отмечено, что под действием УФ-света (λ = = 253.7 нм) 23% фенола в воде (в единицах 10 ppm) распадалось через 40 мин при pH 4, тогда как при pH 10 разрушения не наблюдалось. Существует и обратное влияние pH среды на процессы окисления фенола в жидких средах без облучения [5–7].

Экспериментальные результаты указывают, что фенол разрушается в жидкой среде быстрее в присутствии озона при высоких pH (9–12), хотя при озонировании в комбинации с H_2O_2 и/или УФ-облучении сравнительно быстрее фенол разрушается при низких значениях pH (3–7). Влияние pH среды на скорость фоторазложения фенола в присутствии H_2O_2 и УФ-облучения отражено в работе [8]. Авторы отмечают, что наибольшее разложение фенола достигается при pH 7; как увеличение, так и уменьшение значений pH среды приводит к замедлению фоторазложения фенола, поэтому при анализе механизма фотореакции необходимо исследовать возможность участия ионных форм фенола.

Фотовозбуждение молекул приводит к существенному изменению их электронной структуры и реакционной способности. Среди реакций возбужденных молекул наиболее изучены реакции, связанные с присоединением или отщеплением протона [9]. Фотоперенос протона чрезвычайно удобен для исследования общих закономерностей реакций электронно-возбужденных молекул. Изучение кислотно-основных реакций органических молекул в воде важно, с одной стороны, для фундаментального понимания протекания процессов переноса протона [10]. С другой стороны, данные геохимических исследований показывают, что значения pH природных вод могут варьировать в широких пределах [11]. На взгляд авторов обзора [3], на сегодняшний день дальнейшее продвижение в решении проблемы снижения энергоемкости методов обработки воды комбинации УФ–O_3–H_2O_2 невозможно без проведения прежде всего систематических фундаментальных исследований фотопревращений органических молекул при интенсивной обработке воды формами активированного кислорода и бактерицидным УФ-излучением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства различных форм фенола (нейтральная, катионные, анионная) в водных растворах при добавлении в них H_2SO_4 (2×10^{-2}–16.2 М) и KOH (10^{-6}–1 М). Электронные спектры поглощения и флуоресценции регистрировались по стандартной методике на спектрофотометре "Specord M40", спектрофлуориметре "Hitachi M850". Значения pH среды измерялись pH метром типа pH-673.

По экспериментальным кривым титрования, построенным по методике [12], нами были получены значения pK_a кислотности и основности в основном (S_0) и флуоресцентном (S_1^*) состояниях.

Константа кислотности первого возбужденного неравновесного состояния $S_1^{*Ф\text{-}К}$ вычислена по методу циклов Ферстера [13, 9]:

$$pK_a = pK_a^* + 2.1 \times 10^{-3}\Delta\nu,$$

где pK_a – значение кислотности S_0-состояния, pK_a^* – значение кислотности $S_1^{*Ф\text{-}К}$ -состояния, $\Delta\nu$ – разность максимумов поглощения кислотной и основной форм, $см^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фенол в воде в основном состоянии существует в нейтральной форме, которой в спектре поглощения соответствуют две полосы с максимумами в области 210 (ε_{max} = 7200) и 270 нм (ε_{max} = = 1720). В спектре флуоресценции нейтральной форме соответствует полоса с максимумом в области 296 нм ($\lambda_{возб}$ = 270 нм). Квантовый выход флуоресценции фенола в воде равен $\varphi = 0.22$ [14].

При добавлении щелочи (10^{-5} М) для растворов фенола отмечен батохромный сдвиг максимумов в спектрах поглощения от 210 к 230 нм (ε_{max} = 12800) и от 270 к 290 нм (ε_{max} = 5000) (рис. 1). В спектрах флуоресценции также происходит длинноволновый сдвиг к 340 нм, при этом интенсивность флуоресценции при возбуждении в максимум длинноволновой полосы поглощения падает на порядок, и полоса уширяется (рис. 2). Полученные изменения обратимы: при разбавлении щелочных растворов, т.е. уменьшении концентрации КОН в растворе спектры фенола восстанавливаются. Подобные изменения характерны для образования ионных форм [15–18], поэтому наблюдаемый эффект отнесен нами к образованию анионной формы, возникающей при переходе протона от ОН-группы фенола к растворителю, в котором преобладают отрицательные ионы OH^-, образующиеся при диссоциации КОН (pH > 7). Такое взаимодействие обусловлено дефицитом электронной плотности на связи О–Н фенола вследствие ее делокализации на фенильном кольце [15].

В литературе не обсуждалась возможность образования катионных форм фенола, а наличие ОН-группы предполагает нарушение однородности электронной плотности и возможность специфических взаимодействий фенола с протоном в кислых средах, где реализуется избыток ионов H^+ по сравнению с OH^-.

При добавлении кислоты в водные растворы фенола наблюдаются следующие обратимые изменения. До $[H_2SO_4] \cong 5 \times 10^{-1}$ М в спектрах поглощения и флуоресценции практически нет изменений. При увеличении концентрации кислоты (3.6–12.6 М) происходит уменьшение интенсивности поглощения фенола и рост интенсивности поглощения в области 240 (ε_{max} = 11000) и 300 нм (ε_{max} = 11000). В спектрах флуоресценции зафиксировано падение интенсивности в максимуме основной полосы фенола, одновременно появляется полоса флуоресценции с низкой интенсивностью в области 410 нм (рис. 3). Следует отметить, что эта полоса появилась при меньших добавках кислоты (3.6 М), чем полоса поглощения (5.4 М). При $[H_2SO_4] \cong 12.6$ М эти изменения стабилизируются, что связано, по-видимому, с завершением процесса образования катиона. При увеличении концентрации кислоты до 16.2 М полосы поглощения смещаются в область 260 и 320 нм. Интенсивность полосы флуоресценции раствора фенола в воде с добавкой 16.2 М кислоты с максимумом в области 370 нм выше по сравнению с интенсивностью полосы флуоресценции в области 410 нм. Полоса в области 370 нм в спектре флу-

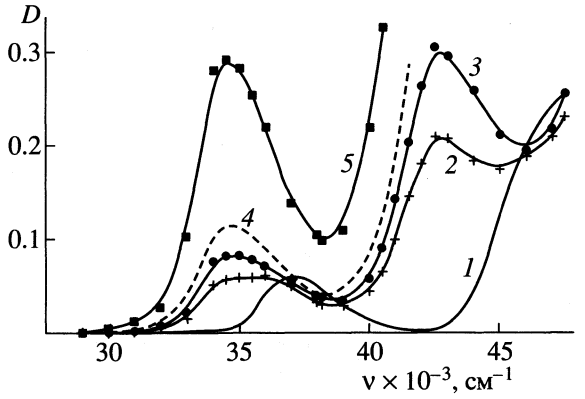


Рис. 1. Спектры поглощения фенола в воде (5×10^{-5} М) с добавками КОН: *1* – 0, *2* – 10^{-3}, *3* – 2×10^{-3}, *4* – $5 \times \times 10^{-2}$, *5* – 5×10^{-1} М.

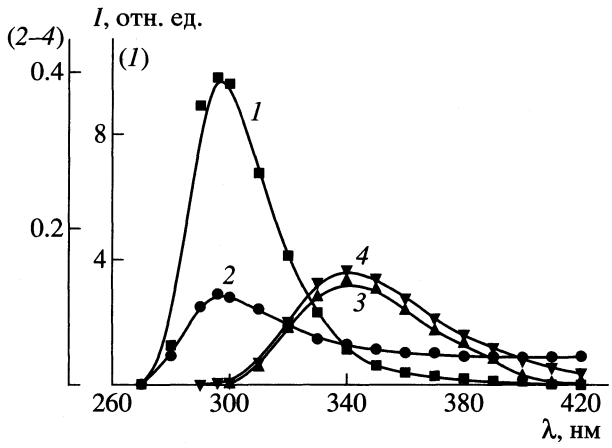


Рис. 2. Спектры флуоресценции фенола в воде ($5 \times \times 10^{-5}$ М) с добавками КОН: *1* – 0 ($\lambda_{воз}$ = 270 нм), *2* – 5×10^{-4}, *3* – 5×10^{-2}, *4* – 5×10^{-1} М ($\lambda_{воз}$ = 290 нм).

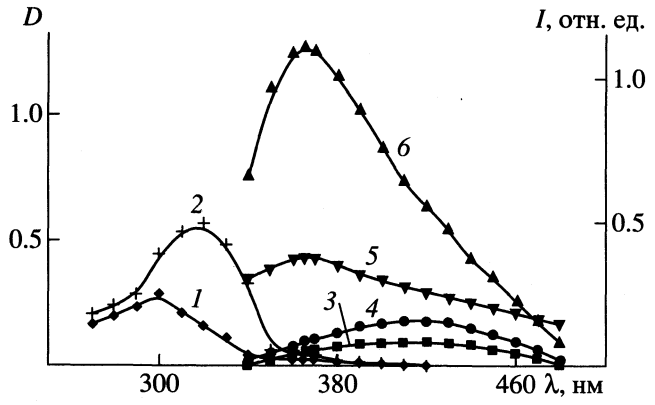


Рис. 3. Спектры поглощения (*1*, *2*) и флуоресценции (*3*–*6*) фенола (5×10^{-5} М) в воде с добавками H_2SO_4: *1* – 12.6, *2* – 16.2, *3* – 3.6, *4* – 9, *5* – 12.6, *6* – 16.2 М ($\lambda_{возб}$ = = 290 нм).

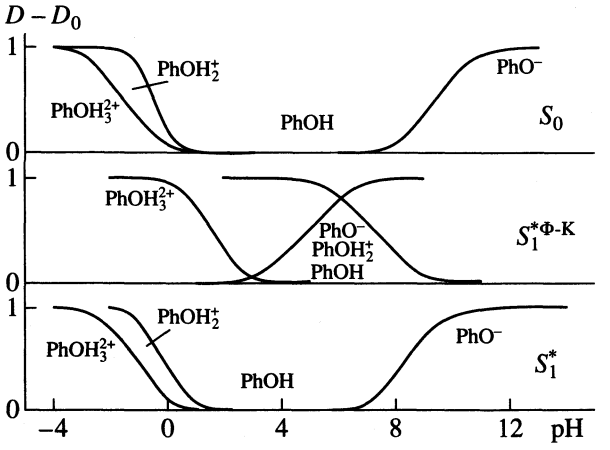


Рис. 4. Кривые титрования водных растворов фенола, построенные по спектрально-люминесцентным данным; PhO^- – анионная форма; $PhOH_2^+$ – катионная; PhOH – нейтральная; $PhOH_3^{2+}$ – дикатионная форма.

оресценции возникает, когда в спектре поглощения еще отсутствует сдвиг. Обратимость этих процессов при разбавлении концентрации кислоты указывает на их связь с образованием ионных форм фенола, а не конечных продуктов.

Значения pK_a кислотности и основности фенола в основном, первом возбужденном равновесном и неравновесном состояниях

Кислота	Сопряженное основание	S_0	$S_1^{*Ф-К}$	S_1^*
Фенол	анион фенола	9.6	5	8.5
π-Катион	фенол	–0.8	6.6	–0.1
σ-Катион (или дикатион)	π-катион	–1.7	2.3	–1

Сложность интерпретации результатов связана со ступенчатостью спектральных изменений. С одной стороны, их можно связывать с образованием катиона ($\lambda_{погл}$ = 300 нм, $\lambda_{фл}$ = 410 нм) и дикатиона ($\lambda_{погл}$ = 320 нм, $\lambda_{фл}$ = 370 нм). С другой стороны, отсутствие изобестической точки при изменениях в подкисленных растворах указывает на то, что они могут быть связаны с образованием катионов разной структуры: π-катион (по π-системе фенильного цикла с $\lambda_{погл}$ = 300 нм, $\lambda_{фл}$ = = 410 нм) и σ-катион, который образуется из π-катиона. Возможность образования ареноние-вых ионов при взаимодействии ароматических соединений с кислотой обсуждается в [19, 20]. Последняя интерпретация более логична в связи с тем, что квантово-химические расчеты фенола [21] определяют наиболее вероятное место подхода протона к кислороду, расположенное над плоскостью фенильного кольца.

В таблице приведены значения pK_a кислотности, характеризующей эффективность отрыва протона от ОН-группы, и основности, определяющей вероятность присоединения протона к фенолу. Первый процесс осуществляется в щелочной среде, второй – в подкисленной. Как следует из таблицы, величина pK_a^* фенола уменьшается от 9.6 в S_0-состоянии до 5 в возбужденном $S_1^{*Ф-К}$-состоянии, т.е. отрыв протона существенно облегчается при возбуждении. Таким образом, в нейтральной воде при возбуждении в $S_1^{*Ф-К}$-состояние фенольный протон может переходить к акцепторам протонов в раствор. По мере перехода из $S_1^{*Ф-К}$-состояния в равновесное S_1^*-состояние молекула фенола по протонодонорной способности становится ближе к своему основному состоянию.

Значение pK_a^* основности фенола, полученное по изменениям спектрально-люминесцентных свойств фенола в подкисленных растворах, при возбуждении также увеличивается. В $S_1^{*Ф-К}$-состоянии эта вероятность выше, чем в равновесном S_1^*-состоянии и, тем более, в S_0-состоянии.

Из рис. 4 видно, что в интервале значений pH среды 4–9 (перекрывающаяся область) возбужденная в $S_1^{*Ф-К}$-состояние молекула фенола может существовать в нейтральной, анионной и катионной формах. Возможность ее дальнейших превращений зависит от конкретной сольватной оболочки: в подкисленных водных растворах первичные фотопревращения осуществляются через π-катион, а в щелочных – через отрыв протона с образованием активного аниона. При наличии источника радикалов может реализоваться и радикальный механизм в нейтральных растворах.

Обсуждение синергетического эффекта, регулирующего реализацию различных форм при возбуждении, выходит за рамки данной статьи. В дальнейшем предполагается исследовать фотопревращения фенола в различных средах (pH от –2 до 13), которое может дать ответ на этот вопрос.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант р98Сибирь № 98-03-03059) и Министерством образования Российской Федерации (грант № 49 в области охраны окружающей среды и экологии человека на 1998–2000 гг.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Legrini O., Oliveros, Braun A.M.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 2. P. 671.
2. *Гончарук В.В., Потапченко Н.Г.* // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 2. С. 190.
3. *Холодкевич С.В., Юшина Г.Г., Апостолова Е.С.* // Экологическая химия. 1996. Т. 5. № 2. С. 75.
4. *Архипова М.Б., Терещенко Л.Я., Архипов Ю.М.* // Там же. 1998. Т. 7. № 4. С. 229.
5. *Glaze W.H., Peyton G.R., Lins S. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. № 8. P. 454.
6. *Gurol M.D., Singer P.C.* // Ibid. 1982. V. 16. № 7. P. 377.
7. *Gurol M.D.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984. V. 23. № 1. P. 54.
8. *Архипова М.Б., Терещенко Л.Я., Архипов Ю.М.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 11. С. 1563.
9. *Мартынов И.Ю., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 3.
10. Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1985. 264 с.
11. *Боррэлл П., Вароцос К.А., Кондратьев К.Я.* // Экологическая химия. 1997. Т. 7. № 4. С. 229.
12. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1975. 230 с.
13. *Förster G.* // Z. Elektrochem. 1950. B. 55. S. 42.
14. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 256.
15. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. С. 259.
16. *Морозова Ю.П., Чайковская О.Н., Артюхов В.Я., Алексеева В.И.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 5. С. 713.
17. *Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Данилова В.И.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1475.
18. *Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Фофонова Р.М. и др.* // Там же. 1989. Т. 63. № 3. С. 747.
19. *Коптюг В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 5. С. 1081.
20. *Марч Дж.* Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Т. 2. М.: Мир, 1987. С. 304.
21. *Базыль О.К., Майер Г.В., Артюхов В.Я., Соколова И.В.* // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 1. С. 35.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1810–1816

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422;621.352

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФТОРОКСИДОВ ГРАФИТА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2000 г. В. Н. Митькин, И. М. Оглезнева, Н. Ф. Юданов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 17.05.99 г.

Методом фурье-ИК-спектроскопии в области 80–4000 $см^{-1}$ изучены функциональные группы, входящие в нано- и микроструктуру фтороксидов графита (ФОГ). Проведено сопоставление особенностей проявления связей C–F, C–OH, >C=O и хемосорбированной влаги в материалах различной глубины "окисления" (ФОГ-50, ФОГ-Э и ФПГ-2), в состав которых входят углерод, фтор, кислород и водород. По данным фурье-ИК-спектров поглощения и отражения определены общность и различия в физико-химической природе различных типов ФОГ.

Фтороксиды графита (ФОГ) впервые получены Л.Л. Горностаевым в 1982 г. и пока еще остаются сравнительно малоизученным классом соединений окисленного графита [1]. В зависимости от схемы синтеза и глубины проведенного окисления, получают ФОГ с различными физико-химическими свойствами, которые определяются соотношением в конечных продуктах синтеза микрофаз графита, фторированного графита и оксида графита. В последние годы к ФОГ различного состава проявляется повышенный интерес в связи с перспективами их использования в качестве эффективных порообразователей для электродных композитов литиевых химических источников тока [2, 3], сорбентов, стартовых материалов для получения терморасширенного графита, а также в других областях новой техники и современного материаловедения.

Цель настоящей работы – изучение и сопоставление проявлений общности и специфичности фтороксидов графита различной глубины окисления методом фурье-ИК-спектроскопии в широком диапазоне частот, поскольку именно этот вариант метода позволяет зарегистрировать для указанных ФОГ не только колебания основных химических связей, но и колебания на уровне нано- и микроструктуры материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали глубокоокисленный (ФОГ-50) и слабоокисленные фтороксиды графита (ФОГ-Э и ФПГ-2). Все фтороксиды графита получали гетерогенным окислением графита в жидких средах, содержащих фтористый водород и кислородсодержащий окислитель. В частности, продукт ФОГ-50 синтезировали 36-часовой обработкой природного очищенного графита (фракция 0.1–0.25 мм) смесью безводного фтористого водорода с хлоратом калия при –10 … +19°C по методу [1]. Продукты ФОГ-Э и ФПГ-2 получали электрохимическим окислением очищенного природного графита [4]. По данным спектрального анализа, все продукты ФОГ содержали не более 0.1 мас. % элементов-примесей. Химический макросостав изученных фтороксидов графита приведен в таблице, из данных которой следует, что наиболее окисленный продукт ФОГ-50 может быть описан брутто-формулой сосуществования двух основных фаз – гидратированного оксида графита и фторида графита. О большой глубине окисления продукта ФОГ-50 свидетельствуют данные химического анализа, вид дифрактограммы (рис. 1а), в которой полностью отсутствуют рефлексы исходного графита, а также бронзовая окраска получаемого фтороксида графита.

Химический состав фтороксидов графита разной глубины окисления

ФОГ	F	C	H	O	Состав ФОГ
ФОГ-50	25.3	50.2	0.52	23.98	$1.1C_{2.2}O \cdot 0.2H_2O \cdot CF$
ФОГ-Э	8.4	77.5	0.46	13.64	$C_{11.2} \cdot 1.4C_{2.4}O \cdot 0.52H_2O \cdot CF$
ФОГ-2	9.2	74.6	0.50	15.70	$C_{9.6} \cdot 1.5C_{2.2}O \cdot 0.54H_2O \cdot CF$

Примечание. Кислород определяли по разности 100% – [F]–[C]–[H]. Состав приведен в молях содержания трех фаз–графит : оксид графита : фторид графита; данные элементного химического анализа – в мас. %.

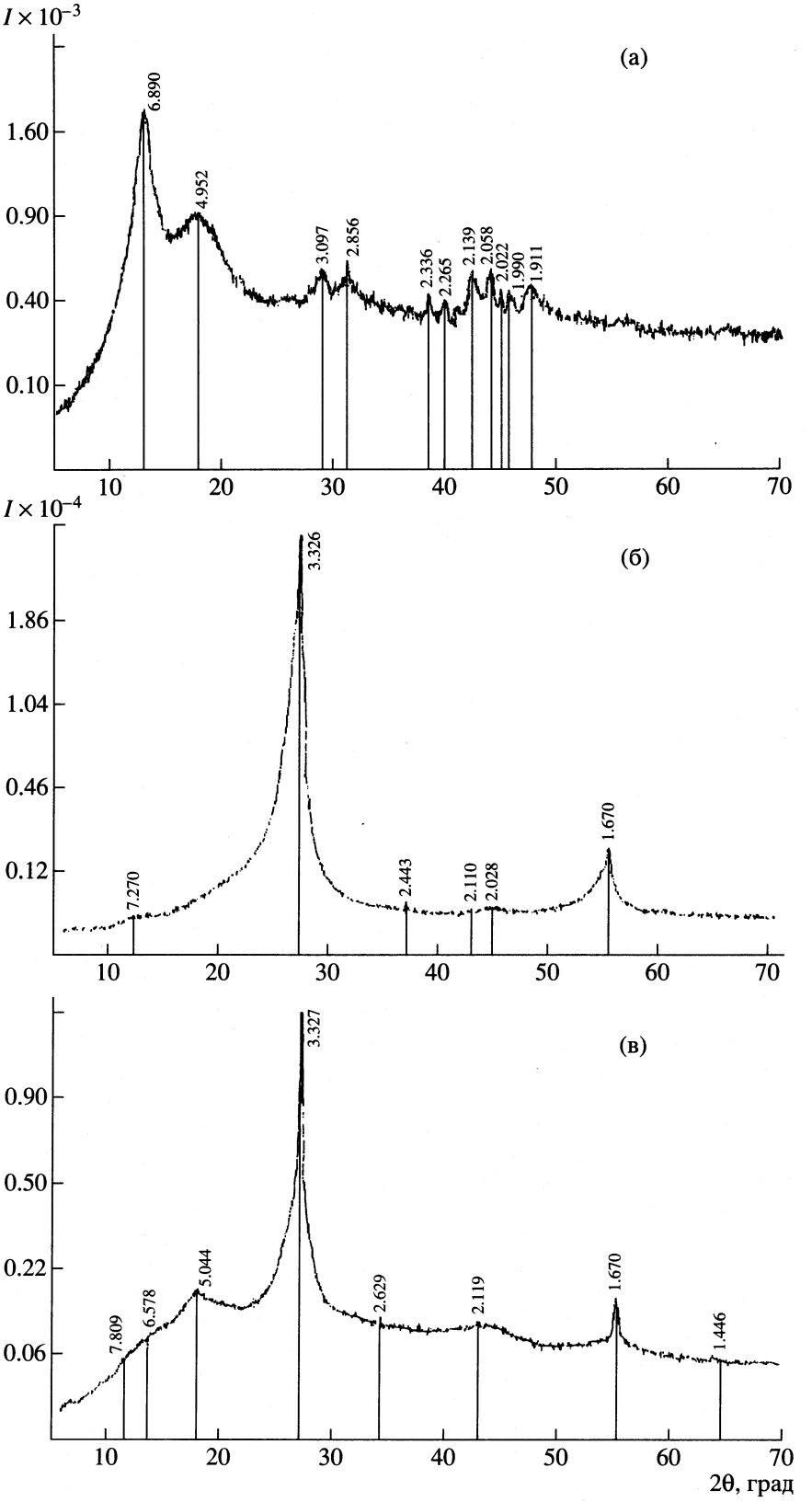


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы фтороксидов графита; I – абсолютная интенсивность рефлексов (количество импульсов). Режим пошагового накопления через 0.1 град. Медное фильтрованное излучение CuK_α, дифрактометр "Philips"; а – ФОГ-50, б – ФОГ-Э, в – ФПГ-2.

В черных фтороксидах графита ФОГ-Э и ФПГ-2 содержание суммы фтора и кислорода в 2–2.2 раза меньше (таблица), чем в ФОГ-50, что свидетельствует о меньшей глубине окисления углерода. Данные дифрактограмм рис. 1б, 1в показывают, что материалы ФОГ-Э и ФПГ-2 содержат смесь фазы природного графита с другими фазами окисленного графита, имеющих смешанно-слойную структуру. Состав этих продуктов, по данным элементного анализа с учетом данных рентгенофазового анализа (РФА), можно, таким образом, представить сосуществованием как минимум, трех фаз – графита, гидратированного оксида графита и фторида графита, причем две последние "фазы", явно являются бертоллидными. В общем случае состав таких ФОГ можно описывать простейшей брутто-формулой $C_x \cdot zC_yO \cdot nH_2O \cdot CF$, где $x = 1.5–12$, $y = 2.2–2.5$, $z = 0.5–1.4$, $n = 0–0.5$. Обозначением $zC_yO \cdot nH_2O$ в приведенной формуле указывается общий состав нестехиометрической фазы гидратированного оксида графита. Учет фазы фторида графита с формульной единицей состава $CF_{1.0}$, безусловно, является лишь упрощением, не претендующим на то, что в фазовый состав ФОГ действительно входит монофторид графита.

ИК-спектры поглощения и отражения ФОГ получены на фурье ИК-спектрометре IFS-66 "Bruker" в диапазоне 80–4000 $см^{-1}$. При съемке спектров поглощения приготовление образцов проводили по стандартным методикам – таблетированием навесок 0.4–2.0 мг ФОГ в тщательно высушенном KBr для диапазона 400–4000 $см^{-1}$ и в порошке полиэтилена для диапазона 80–450 $см^{-1}$.

Все порошки ФОГ имеют особенности, затрудняющие получение качественных спектров на типовом ИК-оборудовании. Все ФОГ плохо гомогенизируются в KBr и полиэтиленовом порошке путем даже длительного растирания. Кроме того, образцы ФОГ-Э и ФПГ-2 имеют "неудобный" черный цвет, что приводит к получению слабых полос поглощения при высоком уровне фона. Использование преимуществ фурье-ИК-спектрометра IFS-66 при записи спектра относительно базовой линии позволило впервые получить качественные ИК-спектры для ФОГ-50 в шкале 20%-ного поглощения, а спектров ФОГ-Э и ФПГ-2 – в шкале 8%-ного поглощения. Спектры отражения образцов ФОГ-50 и ФОГ-Э получены с помощью приставки НПВО. Для сравнительного анализа были получены ИК-спектры субстехиометрического фторида графита серого цвета состава $CF_{0.83}$ в диапазоне 80–4000 $см^{-1}$ (на том же приборе).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку рассматриваемые вещества в общем случае являются смесью трех фаз – фторида графита, гидратированного оксида графита и исходного графита, ИК-спектры всех изучаемых типов ФОГ рассматривались в областях предполагаемых для этих продуктов связей (C–F, C–OH, $>CF_2$, >C=O, >C(OH)F, >C(OH)H, $>C(OH)_2$), а также в области деформационных колебаний углеродных сеток.

ИК-спектры пропускания однофтористого графита (монофторграфита) $(CF)_n$ и продукта состава $(C_2F)_n$ в диапазоне 200–4000 $см^{-1}$ приведены в известной монографии Ватанабэ, первооткрывателя процесса фторирования нефтяного кокса и основателя использования ФУМ в литиевых ХИТ [5] и в [6]. Основной особенностью этих спектров является наличие в них двух интенсивных полос с максимумами в области ~1220 $см^{-1}$ (валентное колебание ν(CF) связей C–F в регулярной гофрированной сетке фторграфита) и ~1350 $см^{-1}$ (асимметричное валентное колебание ν(CF) периферических $>CF_2$-групп). Кроме того, наблюдается слабая полоса ~1075 $см^{-1}$, относимая авторами [5] к симметричному валентному колебанию ν(CF) периферических $>CF_2$-групп, а также полоса 940 $см^{-1}$, отнесение которой в [5, 6] не приведено. В длинноволновой области ИК-спектра наблюдается интенсивная полоса в интервале 330–340 $см^{-1}$, отнесенная к скелетным колебаниям (деформационные колебания углеродных сеток) [5].

Фурье-ИК-спектр пропускания фторированного графита $CF_{0.83}$, содержащего 57.6 ± 2 мас. % фтора, в области 80–4000 $см^{-1}$ совпадает с данными [5, 6] с небольшим дополнением – в спектре $CF_{0.83}$ проявляется ранее не описанная слабая полоса 673 $см^{-1}$ (рис. 2). Спектр отражения фтористого графита получен нами впервые.

На рис. 3 приведены длинноволновые ИК-спектры поглощения всех рассмотренных ФОГ. Индивидуальные полосы поглощения в спектрах ФОГ-Э и ФПГ-2 не проявляются, а наблюдается только медленно спадающее от ~80 до ~450 $см^{-1}$ сплошное поглощение. Вид ИК-спектров для ФОГ-Э и ФПГ-2 в этой области свидетельствует о большой разупорядоченности их нано- или микроструктуры. В случае ФОГ-50 в длинноволновой области ИК-спектра присутствует очень широкая полоса поглощения, начинающегося при 80 $см^{-1}$ с максимумом ~260 $см^{-1}$, плечом ~150 $см^{-1}$ и заканчивающаяся в области ~450 $см^{-1}$. Следует обратить внимание на то, что широкие накладывающиеся друг на друга полосы в этой области спектра присутствуют в виде плечей и в длинноволновых ИК-спектрах фтористого графита (~150 и 240–260 $см^{-1}$). Это свидетельствует о том, что в спектрах фрагментов, образующих нано- и микрофазы продукта ФОГ-50, присутствуют две из трех широких полосы, имеющихся в спектре фто-

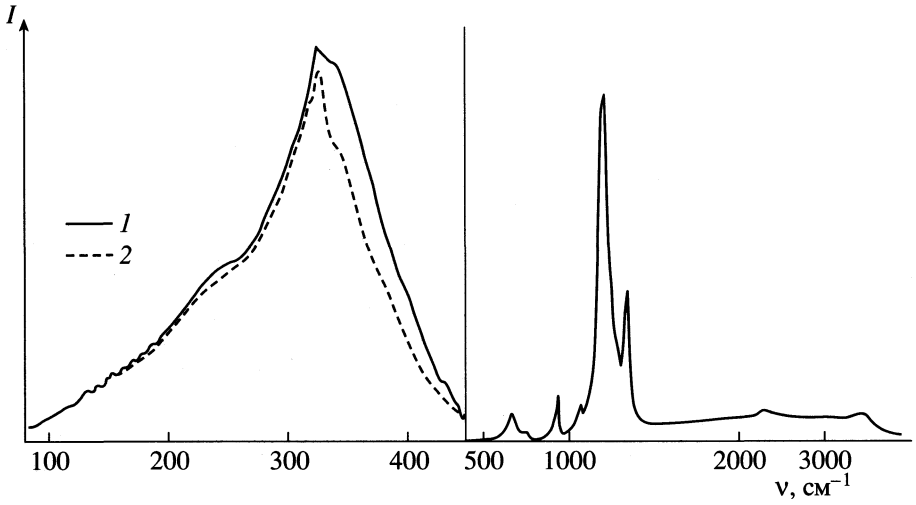


Рис. 2. ИК-спектр фторированного графита $CF_{0.83}$; *1* – спектр пропускания, *2* – спектр отражения.

ристого графита $CF_{0.83}$, в соответствии с присутствием в ФОГ-50 микро- или нанофаз фтористого графита неопределенного состава.

На рис. 4 приведены ИК-спектры ФОГ в области проявлений всех функциональных групп (400–4000 $см^{-1}$). Обращает на себя внимание тот факт, что спектры слабоокисленных ФОГ-Э и ФПГ-2 очень похожи и существенно отличаются от ИК-спектра глубокоокисленного ФОГ-50.

В ИК-спектре ФОГ-50 практически отсутствует (или имеет весьма слабую интенсивность) основная полоса ν(CF) связей C–F, характерная для регулярной гофрированной сетки фторированных графитов, состав которых близок стехиометрическому монофториду графита $CF_{1.0}$, в области ~1220 $см^{-1}$. В то же время в ИК-спектре ФОГ-50 присутствуют: полоса 1367 $см^{-1}$, предположительно асимметричное валентное колебание ν(CF) от $>CF_2$-групп, а также полоса 1069 $см^{-1}$, проявляющаяся как валентное колебание ν(CF) связей C–F в структурообразующих фрагментах диграфитмонофторида C_2F [7]. Из этого следует предположение, что тип реализующихся связей C–F в ФОГ-50 может быть более близок к таковым для соединения фторграфита состава C_2F.

В спектрах ФОГ-Э и ФПГ-2, в отличие от ФОГ-50, присутствует полоса ν(CF), характерная для связей C–F в гофрированных сетках монофторграфита в области ~1260 и 1248 $см^{-1}$ соответственно, а также несколько смещенная в коротковолновую область полоса ν(CF) от $>CF_2$-групп ~1335 и ~1333 $см^{-1}$ соответственно.

Для ИК-спектров всех ФОГ характерно наличие колебаний гидроксильной группы, которое имеет свою специфику для каждого из изученных типов фтороксидов графита. Так, в спектре ФОГ-50 присутствуют: широкая полоса сложной формы в области ~3000–3500 $см^{-1}$ (валентное колебание ν(OH)) и полоса при ~1614–1620 $см^{-1}$ (деформационное колебание δ(HOH)). При этом в области ν(OH) имеются максимум при ~3500 $см^{-1}$ и два плеча при ~3000–3250 и ~3300–3400 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии связанной воды (по механизму хемосорбции [8]), с реализацией структуры водородных связей на поверхности нано- и микрофрагментов фазы оксида графита. В спектрах ФОГ-Э и ФПГ-2 также присутствуют полосы по-

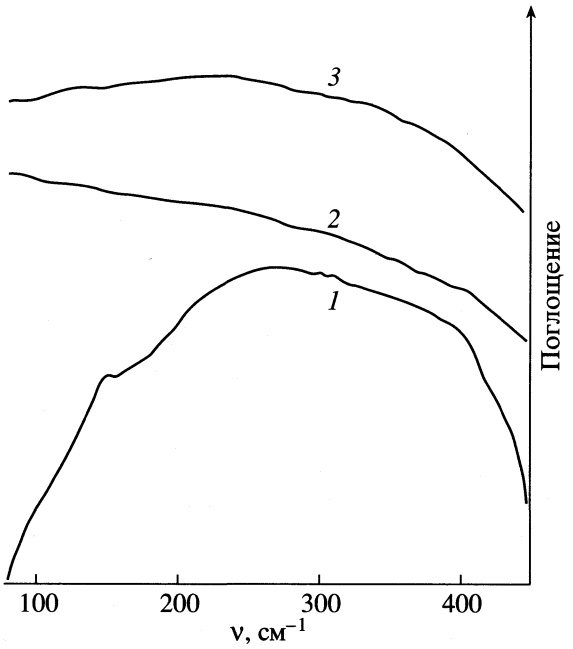


Рис. 3. ИК-спектры поглощения фтороксидов графита в области 80–450 $см^{-1}$; *1* – ФОГ-50, *2* – ФОГ-Э, *3* – ФПГ-2.

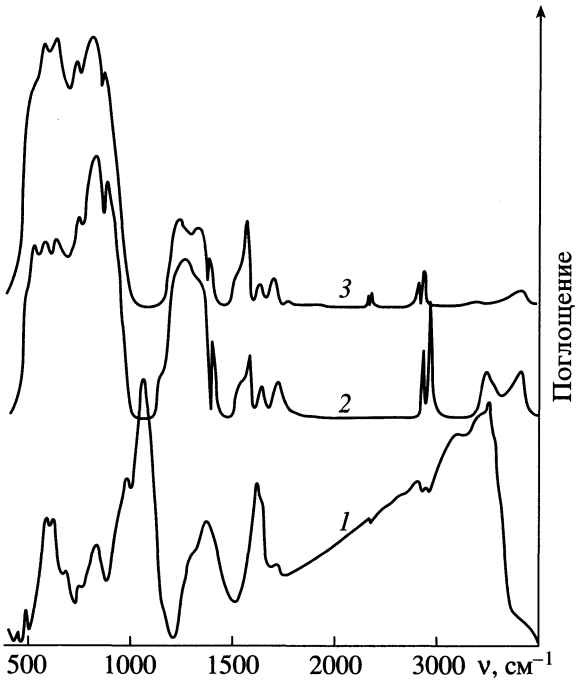


Рис. 4. ИК-спектры поглощения фтороксидов графита в области 400–4000 $см^{-1}$; *1–3* – см. рис. 3.

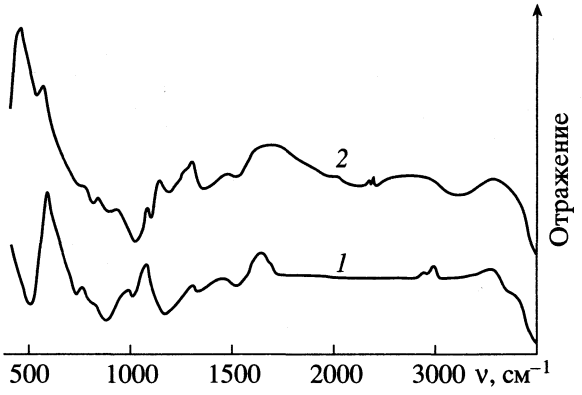


Рис. 5. ИК-спектры отражения фтороксидов графита в области 400–4000 $см^{-1}$; *1* – ФОГ-50, *2* – ФОГ-Э.

глощения гидроксила ν(OH) в областях ~3400 и ~3750 $см^{-1}$ и полоса деформационных колебаний δ(HOH) ~ 1580–1600 $см^{-1}$. Однако, в отличие от ФОГ-50, валентные колебания гидроксила в продуктах ФОГ-Э и ФПГ-2 слабее (в противоположность деформационным колебаниям, относительная интенсивность которых по отношению к колебаниям ν(OH) больше именно для слабоокисленных форм ФОГ). Это может свидетельствовать о том, что при более глубоком окислении графита до такого продукта, как ФОГ-50 (по сути – это смесь двух фаз, по данным РФА) и реализации в нем разветвленной и, вероятно, достаточно жесткой структуры водородных связей, в данном ФОГ резко уменьшается число степеней свободы именно для воды. Это и проявляется в снижении интенсивности деформационных колебаний δ(HOH). Отметим, что такое предположение является дискуссионным.

Кроме этого, в ИК-спектрах ФОГ-50 и ФПГ-2 (рис. 4) хорошо разрешилась полоса ~2350 $см^{-1}$, которая относится к ν(CO) для CO_2 [9]. Можно предположить, что молекулы CO_2 посредством водородных связей ассоциированы с водой или гидроксильными группами на поверхности и в объеме микрофаз оксида графита, как фазового компонента ФОГ. Интересно отметить, что в ИК-спектре поглощения ФОГ-Э полоса ~2350 $см^{-1}$ для CO_2 отсутствует, хотя в ИК-спектре отражения этого же продукта (рис. 5) она проявляется. В области 1550–1730 $см^{-1}$ в ИК-спектрах поглощения ФОГ-Э и ФПГ-2 наблюдаются достаточно интенсивные полосы ν(CO) валентных колебаний карбонильных групп >C=O, а в спектре ФОГ-50 – это гораздо менее интенсивная полоса при ~1717 $см^{-1}$ [10].

Таким образом, фурье ИК-спектры фтороксидов графита в области 1000–4000 $см^{-1}$ достаточно надежно позволяют идентифицировать по характерным областям валентных и деформационных колебаний наличие в структурообразующих фрагментах ФОГ химических связей sp^2- и sp^3-углерода со фтором (CF- и $>CF_2$-группы) и кислородом (CO_2, >C=O- и C–OH-группы), а также водородные связи.

Кроме того, в ИК-спектрах всех рассмотренных ФОГ в области 400–1000 $см^{-1}$ наблюдаются группы более интенсивных полос поглощения, по сравнению с ранее рассмотренными полосами. В частности, в спектрах слабоокисленных ФОГ проявляются по две похожих группы полос (892, 840, 760 $см^{-1}$ и 650, 590, 530 $см^{-1}$ для ФОГ-Э ~885, 833, 748 $см^{-1}$ и 632, 607, 540 (плечо) $см^{-1}$ для ФПГ-2). Эти полосы, предположительно, можно отнести к деформационным колебаниям C–C–C-связей на границах переходов между химически связанными атомами углерода из планарных сеток от неокисленного sp^2-углерода с окисленными атомами sp^3-углерода гофрированных сеток окисленных фрагментов наноструктуры. Сложность и многокомпонентность этих полос, скорее всего, связана с тем, что sp^3-состояние углерода возникает при присоединении к sp^2-углероду не только фтора, но и любой однозарядной функциональной группы, в том числе и гидроксила. Учитывая различия в массах двух основных заместителей у sp^3-углерода (F(m/z = 19) и OH(m/z = 17)), а также то обстоятельство, что углы и длины связей C–F и C–OH на границе перехода от sp^3(C–F)- и sp^3(C–OH)-наноструктур в планарные наноструктуры, в том числе неокисленного графита, будут

однозначно разными, становятся понятными и наличие именно двух групп полос и расщепление спектральных полос внутри каждой группы. Такое предположение хорошо согласуется с моделями строения гидратированного оксида графита, а также с моделью одного из ФОГ, предложенной в [3]. Можно также предположить, что группы полос в области 530–650 $см^{-1}$ связаны с деформационными δ(C–C–C)-колебаниями на границах сосуществования микрофаз графита с нано- и микрофазами фторированного графита, а группы полос в области 740–980 $см^{-1}$ связаны с δ(C–C–C)-колебаниями на границах сосуществования микрофаз графита с нано- и микрофазами гидратированного оксида графита. Основанием разделения фаз на микро- и нанофазы здесь является состав ФОГ-Э и ФПГ-2, описываемый их простейшими брутто-формулами ($C_{9.6} \cdot 1.5C_{2.2}O \cdot 0.54H_2O \cdot CF$ и $C_{11.2} \cdot 1.4C_{2.4}O \cdot 0.52H_2O \cdot CF$).

ИК-спектр ФОГ-50 в обсуждаемой области частот 400–1000 $см^{-1}$ также является сложным, однако, он резко отличается от спектров ФОГ-Э и ФПГ-2: полосы 500–700 $см^{-1}$ существенно менее интенсивны и смещены в область 588, 625 и 670 $см^{-1}$, а группа из трех полос, отмеченная в спектрах ФОГ-Э и ФПГ-2 в области 760–900 $см^{-1}$, проявляется в более широкой области 740, 833 и 970 $см^{-1}$, налагаясь на интенсивную полосу валентного колебания связи C–F ~ 1069 $см^{-1}$. Учитывая данные химического анализа, практическое отсутствие в дифрактограмме ФОГ-50 фазы графита (рис. 1) и бронзовый, а не черный цвет продукта, простейшую формулу этого ФОГ можно записать как $1.1C_{2.2}O \cdot 0.2H_2O \cdot CF$, т.е. в этом случае имеем смесь нано- или микрофаз фторида и гидратированного оксида графита. Поэтому делать выводы о протяженных планарных sp^2-наноструктурах в случае ФОГ-50 нет оснований, а обсуждаемые полосы в области 500–970 $см^{-1}$ могут относиться к δ(–C–C–C–)-колебаниям в сетках и фрагментах наноструктур сосуществующих фаз гидратированного оксида графита и фторида графита.

Такое предположение, безусловно, может считаться пока только рабочей гипотезой, поскольку для проверки ее справедливости необходимо построение серий структурных моделей фторокисидов графита и проведение квантово-химических расчетов с анализом нормальных колебаний в гофрированных сетках окисленного sp^3-углерода, где одновременно сосуществуют C–F-связи и C–OH-связи.

Кроме отмеченных выше особенностей, в ИК-спектрах всех ФОГ присутствуют довольно интенсивные полосы в области 2900–2950 $см^{-1}$, отнесение которых к ν(CH) валентным колебаниям C–H-связей представляется вполне обоснованным, а их возникновение возможно в процессе окисления графита в сильнокислой среде с образованием групп >C(OH)H.

На рис. 5 представлены фурье-ИК-спектры отражения в области 400–4000 $см^{-1}$, полученные для ФОГ-50 и ФОГ-Э. Разрешение этих спектров намного ниже ИК-спектров поглощения, однако, в общих чертах они похожи на спектры поглощения ФОГ, но имеют важные отличительные особенности. В первую очередь, следует отметить, что в ИК-спектрах отражения представлены полосы валентных колебаний всех функциональных групп (C–F, C–OH, $>CF_2$, >C=O, >C(OH)H) и водородных связей, проявляющихся в ИК-спектрах поглощения этих ФОГ (рис. 4). Отличия наблюдаются в соотношениях интенсивностей полос отражения в областях деформационных колебаний δ(H–O–H) и δ(C–C–C) и в областях валентных колебаний функциональных групп C–F, C–OH, $>CF_2$, >C=O, >C(OH)H и водородных связей. Из рис. 5 видно, что деформационные колебания на поверхности частиц ФОГ-50 и ФОГ-Э интенсивнее, чем валентные колебания любых функциональных групп, особенно для слабоокисленного ФОГ-Э. Если область 500–650 $см^{-1}$ относится к δ(C–C–C)-колебаниям сосуществующих нанофаз фторированного графита и микрофаз графита, то в спектре ФОГ-Э эти полосы сильнее, чем полосы в области 700–900 $см^{-1}$ (сосуществование микрофаз графита и нанофаз гидратированного оксида графита). Отсюда следует, что поверхность частиц ФОГ-Э должна быть более сильно "заселена" связями C–F, чем в объеме. В спектре отражения ФОГ-50 относительно высокая интенсивность δ(C–C–C)-колебаний в сетках наноструктур фаз фторида графита и гидратированного оксида графита также свидетельствует о более высокой "заселенности" поверхности частиц связями C–F по сравнению с объемом.

Действительно, по условиям синтеза ФОГ-Э и ФОГ-50 это предположение вполне подтверждается, особенно тем фактом, что частицы продуктов ФОГ-Э и ФОГ-50 (и ФПГ-2 также) имеют очень низкую электропроводность и заметные гидрофобные свойства, хотя и не столь сильные, как у высокофторированных фторграфитоподобных фторуглеродных материалов [5]. При сильном измельчении частиц ФОГ электропроводность материала повышается, что также свидетельствует о несовпадении свойств материалов в объеме и на поверхности.

Сопоставления интенсивностей полос ИК-спектров отражения и поглощения соответствующих функциональных групп и сравнение с данными других методов для обсуждаемых ФОГ подтверждают выводы о несовпадении свойств частиц на поверхности и в объеме микрофаз. При этом можно сделать вывод, что "заселенность" поверхности низкофторированного ФОГ-Э

кислородсодержащими функциональными группами оказывается более низкой, чем C–F- и CF_2-группами, в то время как на поверхности более глубокоокисленного ФОГ-50 отношение кислородсодержащих к фторсодержащих группам увеличивается. Тем не менее, подповерхностные слои частиц макро- и микрофаз ФОГ, по данным ИК-спектров поглощения, более обогащены кислородсодержащими функциональными группами, чем фторсодержащими.

Таким образом, по данным фурье-ИК-спектроскопии фтороксиды графита (ФОГ) различного состава содержат функциональные группы C–F, C–OH, $>CF_2$, >C=O, >C(OH)H и хемосорбированную влагу. Слабоокисленные ФОГ имеют существенные различия в составе поверхностных и внутренних слоев, причем поверхность частиц обогащена C–F-связями. Предположено, что проявляющиеся в ИК-спектрах интенсивные полосы поглощения в области 400–1000 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям связей C–C–C: 1) на границах переходов планарных sp^2-структур микро- или нанофаз неокисленного графита в гофрированные структуры окисленного sp^3-углерода; 2) в сетках наноструктур окисленного sp^3-углерода сосуществующих фаз гидратированного оксида графита и фторида графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горностаев Л.Л., Земсков С.В., Яковлев И.И.* Фтороксиды графита и способ их получения: А. с. 955654 СССР. 04.05.82. C01B 31/00.
2. *Митькин В.Н., Юданов Н.Ф., Галицкий А.А. и др.* "Углеродсодержащий катодный материал и способ получения катодов для литиевых химических источников тока: Патент РФ № 2095310. C01B 31/00, P01 M 4/02, 4/08 // Б. И. 1997. № 31.
3. *Yazami R.* // Industrial Chemistry Library. V. 5. Lithium batteries. New Materials Development and Perspective / Ed. by G. Pistoja. Amsterdam; L.; N. Y.; Tokyo: Elsevier, 1994. P. 49–91.
4. *Митькин В.Н., Левченко Л.М., Юданов Н.Ф.* // Технические условия "Фтороксид графита марки ФОГ-Э" ТУ 349735-0004-0353944-97 // Новосибирск: ИНХ СО РАН, ОАО НЗХК, 1997. С. 48.
5. *Watanabe N., Nakajima T., Touhara H.* // Studies in Inorganic Chemistry. 8. Graphite Fluorides. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier, 1988. P. 38.
6. *Lagow R.J., Badachape R.B., Ficaloro P. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. № 12. P. 1268.
7. *Юданов Н.Ф., Яковлев И.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. Вып. 1. С. 66.
8. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 214.
9. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* // Колебания молекул. М.: Наука, 1972. С. 85.
10. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 188.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1817–1822

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 53.072:541.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2000 г. А. В. Егоров*, А. В. Комолкин*, В. И. Чижик*, Х. А. Падро, Э. Гвардиа*****

** Санкт-Петербургский государственный университет*

*** Университет Барселоны*

**** Политехнический университет Каталонии*

Поступила в редакцию 07.07.99 г.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование некоторых свойств воды в диапазоне температур от –50 до 130°C. При вычислениях использованы жесткие модели воды двух типов: трехцентровые (SPC и SPC/E) и пятицентровая (ST2). Рассмотрено влияние температуры на микроструктуру воды и подвижность ее молекул. Оценена пригодность указанных моделей для моделирования микроструктуры воды в широком диапазоне температур.

Исследования микроструктуры и свойств воды представляют огромный интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Одним из наиболее эффективных методов изучения веществ на молекулярном уровне является компьютерное моделирование и, в частности, метод молекулярной динамики (МД), который применим для анализа любых систем и позволяет получать информацию об их поведении и свойствах при условиях, которые трудно, а иногда и невозможно, достичь в лабораторных экспериментах. Вместе с тем, подобные вычислительные методы обладают и рядом характерных недостатков. Так, для успешного проведения моделирования помимо соответствующего математического и программного обеспечения требуется знание модельных потенциальных функций, описывающих межмолекулярные взаимодействия в исследуемой системе, и наличие методов анализа рассчитанных молекулярных конфигураций, позволяющих связать их с физическими параметрами.

Вода и содержащие воду системы – один из наиболее популярных объектов компьютерного моделирования. К настоящему времени предложено уже несколько десятков самых разнообразных моделей "компьютерной воды". Выбор какого-либо конкретного варианта – нетривиальная задача, решение которой требует специального исследования, включающего и выполнение тестовых расчетов. При проведении подобного исследования необходимо учитывать, что любая модель разрабатывается для описания ограниченного количества свойств реальной воды в ограниченном диапазоне внешних условий, и что в процессе этой разработки определенный набор характеристик "компьютерной воды" согласовывается с данными по реальной воде. Поэтому совпадение ограниченного количества расчетных параметров с экспериментальными не может служить надежным показателем пригодности модели для описания свойств реальной воды при других внешних условиях.

Настоящая работа посвящена изучению микроструктуры воды и подвижности ее молекул в диапазоне температур от –50 до 130°C методом МД. Рассмотрена также возможность моделирования процессов закипания, конденсации и кристаллизации воды. Подобные исследования представляют не только самостоятельный интерес, но и позволяют оценить пригодность использованных моделей, а также перспективы их применения для анализа более сложных систем (водных растворов и т.п.). Необходимо отметить, что несмотря на наличие большого количества работ, посвященных моделированию свойств воды, последовательных исследований влияния изменений температуры в широком диапазоне методом МД проведено относительно немного, а полученные при этом результаты нельзя признать исчерпывающими. Так, в работах [1–3] вообще не оценивался такой важный параметр как коэффициент самодиффузии, а в [4–7] моделировалось слишком малое для проведения детального описания количество конфигураций системы. В [8, 9] рассматривались температуры не выше 60°C. И лишь для TIP4P- [10] и MCY- [11] моделей воды имеющиеся данные ([5, 7, 12] и [6, 13] соответственно) в совокупности позволяют достаточно полно проанализировать влияние изменений температуры на подвижность молекул воды в диапазоне от 0 до 100°C.

ВЫБОР МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

В моделировании вид парных потенциалов взаимодействия обычно определяется, исходя из

модельных представлений о структуре молекулы воды, которая рассматривается как набор определенного количества связанных силовых центров (кулоновских, леннард-джонсовских и др.). Учет многочастичных взаимодействий требует введения дополнительных модельных параметров, что значительно усложняет вычислительную задачу и в то же время не гарантирует принципиальных улучшений в описании системы. Существующие модели молекулы воды можно разделить на четыре класса:

1) жесткие модели, в которых молекула представляет собой структуру с фиксированной геометрией и величиной зарядов; модели этого типа подразделяются по числу силовых центров на трехцентровые (например, SPC [14], SPC/E [15], TIP3P [10]), четырехцентровые (MCY [11], TIP4P [10]), пятицентровые (ST2 [4], RWL [16], ДМ [17]) и семицентровые (SS [18], EPEN/2 [19]);

2) гибкие модели (SPC-F [20], CF [21], BJH [22]), в которых допускаются внутримолекулярные колебательные движения силовых центров;

3) поляризуемые модели (POL1 [23], SK [24], RPOL [25]), в которых геометрия молекулы и электрические заряды могут меняться под влиянием соседних частиц;

4) гибкие поляризуемые модели (SPC-FP [26], MST-FP [27]), представляющие собой комбинацию второго и третьего типов.

Для описания микроструктуры и подвижности молекул как целого учет внутримолекулярных движений в модельной молекуле воды представляется нецелесообразным. Такой подход не дает существенной дополнительной информации и в то же время приводит к усложнению вычислительной задачи. Применение поляризуемых моделей более оправдано с физической точки зрения, так как поляризационные эффекты играют заметную роль в воде и водных системах. Использование подобных моделей воды также требует значительного увеличения объема вычислений, но может и не дать заметного улучшения в описании системы. В качестве иллюстрации следует привести данные работы [23], в которой для моделирования воды использовались две модели: жесткая SPC/E и ее модифицированный вариант POL1, учитывающий поляризационные эффекты. Сравнение вида функций радиального распределения и значений ряда термодинамических характеристик практически не выявило отличий, для некоторых же параметров (например, для коэффициента самодиффузии) соответствие расчетных данных с экспериментальными для модели SPC/E оказалось даже лучше. Поэтому целесообразно использовать более простые в реализации жесткие модели, возможности которых еще не исчерпаны. Из сопоставления данных о структуре реальной молекулы воды с имеющимися моделями следует, что наиболее реалистично выглядят трех- и пятицентровые варианты (введение силовых центров, не имеющих физических аналогов, усиливает элемент искусственности), и в дальнейших расчетах использовались модели именно этих двух типов: трехцентровая SPC, ее усовершенствованный вариант SPC/E и пятицентровая ST2.

Моделирование жидкой фазы воды в диапазоне температур от –50 до 130°C проводилось в каноническом *NVT*-ансамбле в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. При интегрировании уравнений движения использовался алгоритм Верлета. Для фиксирования длины валентных связей в молекулах использовался алгоритм SHAKE [28]. Вычисление электростатических взаимодействий проводилось по методу Эвальда. Моделируемая система состояла из 216 молекул воды (дополнительные расчеты показали, что увеличение количества частиц не приводит к каким-либо заметным изменениям в описании микроструктуры и подвижности молекул). Шаг моделирования составлял 0.5 фс. Уравновешивание системы при каждом значении температуры длилось 20 пс, последующее моделирование – 30 пс. При температурах ниже 0°C время уравновешивания было увеличено до 40 пс.

Моделирование процессов закипания, конденсации и кристаллизации воды проводилось в *NVP*-ансамбле при атмосферном давлении, количество молекул в ячейке при этом было увеличено до 343. Шаг моделирования составлял 1 фс, общее время моделирования достигало нескольких наносекунд.

Коэффициент самодиффузии определялся по формуле

$$D = \lim_{t \to \infty} \langle |R(t) - R(0)|^2 \rangle / 6t,$$

где $R(t) - R(0)$ – смещение молекулы за время t.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние изменений температуры на самодиффузию модельной воды. На первом этапе основное внимание было уделено анализу зависимости коэффициента самодиффузии воды от температуры. Подобный интерес вызван следующими обстоятельствами: во-первых, коэффициент самодиффузии не используется в моделях в качестве калибровочного параметра, и, во-вторых, результаты вычислений могут быть сопоставлены с большим количеством экспериментального материала. Выполненные расчеты показали (см. рис. 1), что ST2- и SPC/E-модели довольно точно описывают подвижность молекул воды в исследованном диапазоне температур (хотя для SPC/E наблюдается некоторое отклонение при высоких и низких температурах). В то же время для SPC-модели температурная зависимость ко-

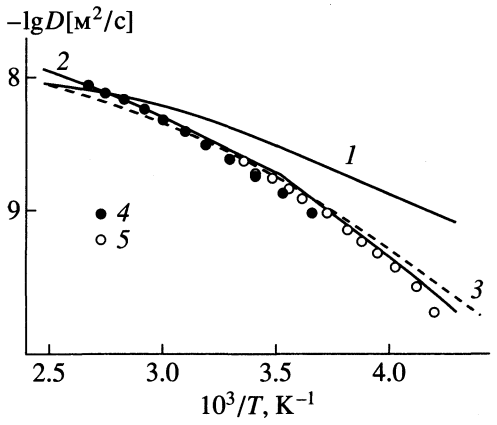


Рис. 1. Зависимости коэффициента самодиффузии чистой воды от температуры для моделей SPC (*1*), ST2 (*2*) и SPC/E (*3*), *4* и *5* – экспериментальные данные [29] и [30].

эффициента самодиффузии существенно отличается от экспериментальной: при температурах ниже 50°C подвижность молекул "компьютерной воды" заметно превышает наблюдаемую в реальной, что свидетельствует о малопригодности SPC-модели для моделирования некоторых свойств воды (особенно при низких температурах). Аналогичный вывод был сделан и авторами работы [31], в которой рассчитывались коэффициент самодиффузии и вязкость воды при 4 и 27°C с использованием SPC- и SPC/E-моделей. Следует отметить, что четырехцентровые TIP4P- [5, 7, 12] и MCY- [6, 13] модели также неудовлетворительно воспроизводят экспериментальную температурную зависимость коэффициента самодиффузии.

Микроструктура модельной воды. На следующем этапе для анализа микроструктуры воды при различных температурах помимо стандартных функций радиального распределения (ФРР) – $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ и $g_{HH}(r)$ – были построены усредненные по времени и по всем возможным конфигурациям цилиндрические функции распределения плотности атомов кислорода молекул воды относительно выделенной пары атомов. Вид таких функций (см. рис. 2), как и ФРР, для всех трех моделей воды примерно одинаков, хотя наиболее четко выраженная структура наблюдается для ST2-модели. Анализ функций распределения плотностей кислорода показывает, что во всем исследованом диапазоне температур вода имеет тетраэдрическую структуру (хотя и искаженную) и число молекул, образующих первую координационную оболочку, должно быть близко к четырем. В компьютерном моделировании координацион-

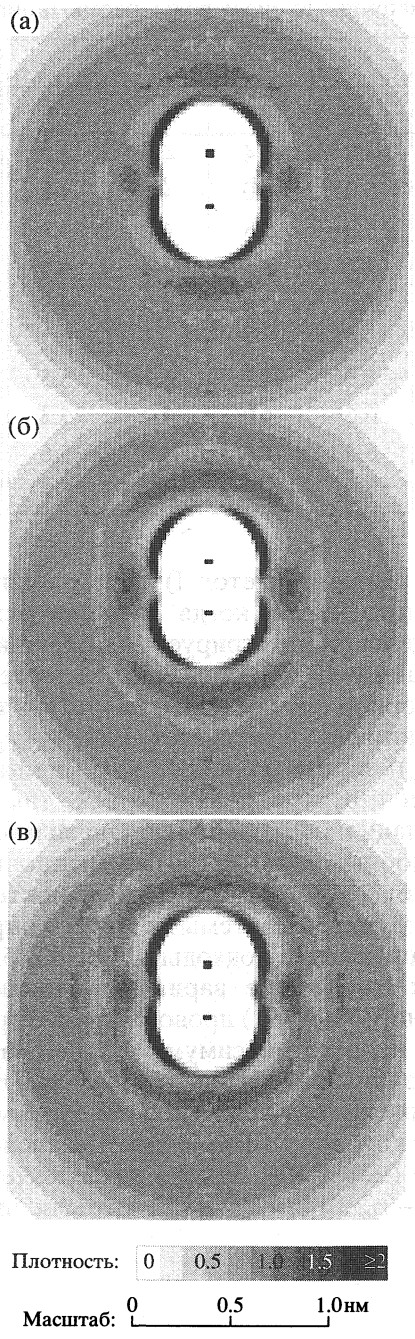


Рис. 2. Рассчитанные цилиндрические функции распределения плотности атомов кислорода молекул воды при 10°C для моделей SPC (а), SPC/E (б) и ST2 (в).

ное число обычно определяется в соответствии с формулой:

$$n_{OO}(r_0) = 4\pi\rho_0 \int_0^{r_0} g_{OO}(r) r^2 dr,$$

где ρ_0 – средняя молекулярная плотность жидкости, r_0 – граница координационной оболочки. Исследования показали, что наиболее распростра-

Координационные числа воды, рассчитанные различными методами

t, °C	Модель ST2				Модель SPC/E				Модель SPC			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
–50	4.8	4.4	4.2	4.7	4.1	3.1	3.6	3.7	4.2	3.7	3.6	3.9
–30	5.0	4.0	4.2	4.8	4.1	3.0	3.6	3.7	4.5	3.4	3.6	3.8
–10	5.2	3.8	4.2	4.8	4.3	2.8	3.5	3.5	4.5	3.2	3.7	4.0
10	5.5	3.5	4.3	4.8	4.3	2.6	3.6	3.6	4.8	3.1	3.8	3.8
30	5.6	3.4	4.4	4.9	4.6	2.5	3.4	3.4	5.3	2.9	4.2	3.7
50	5.6	4.3	4.5	5.2	5.0	3.3	3.8	4.0	6.4	2.9	4.6	3.7
70	5.9	4.1	4.7	5.5	5.3	3.2	4.0	3.9	7.6	2.7	5.0	3.7
90	6.6	4.0	4.7	5.3	6.3	3.1	4.3	3.9	8.3	2.6	5.8	3.9
110	6.4	4.0	5.0	5.6	7.6	2.9	5.1	3.9	8.3	2.6	6.0	3.9
130	7.0	3.9	5.1	5.6	7.6	2.9	5.4	3.9	10.5	2.5	6.6	3.9

ненный вариант (метод I) определения координационного числа, когда функция радиального распределения интегрируется до положения первого минимума (r_{1min}), для воды не совсем корректен. В данном случае величина $g_{OO}(r)$ в точке первого минимума не достигает нуля ($g_{OO}(r_{1min}) \simeq 20\%$ $g_{OO}(r_{1max})$), и положение первого минимума определяется структурой как первой, так и второй координационных оболочек. Очевидно, полученное подобным методом координационное число не может служить наглядной характеристикой микроструктуры системы, и для его определения необходимы иные подходы. В [32, 33] были предложены следующие варианты оценки координационного числа: 1) проводится интегрирование ФРР до первого максимума (r_{1max}), а затем полученное значение удваивается (метод II); 2) интегрирование проводится до первой после максимума точки, в которой ФРР принимает значение, равное единице (метод III); 3) ФРР интегрируется до $r = 2r_{1max} - r_{start}$, где r_{start} – минимальное значение r, при котором соответствующая ФРР принимает отличное от нуля значение (метод IV). Хотя все рассмотренные подходы имеют определенные недостатки, предпочтение следует отдать методу II, поскольку при этом учитываются молекулы, расположенные наиболее близко к выделенной. Рассчитанные всеми четырьмя способами координационные числа воды приведены в таблице.

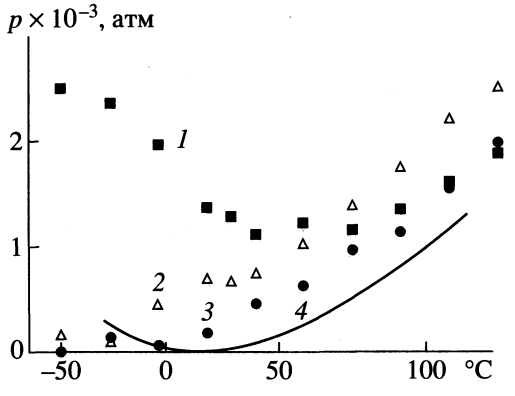


Рис. 3. Зависимости давления от температуры для моделей ST2 (*1*), SPC (*2*) и SPC/E (*3*), *4* – экспериментальные данные [9].

Моделирование фазовых переходов в воде. Важным этапом исследования стало моделирование процессов кипения, конденсации и кристаллизации воды, которое проводилось при постоянном давлении, равном атмосферному. Расчеты при 25°C показали, что плотность модельной воды при нормальном давлении составляет соответственно 0.97, 0.99 и 0.90 г/см^3 для SPC-, SPC/E- и ST2-моделей. Таким образом, модель ST2 существенно занижает плотность воды при моделировании в *NpT*-ансамбле, что означает завышение давления в *NVT*-ансамбле при нормальной плотности. Зависимости давления в системе при постоянной плотности 0.99 г/см^3 для всех трех моделей приведены на рис. 3. На основе анализа указанных зависимостей можно сделать вывод, что, несмотря на заметные количественные отличия (которые впрочем не выходят за пределы допустимого в компьютерном моделировании[1]), качественное совпадение расчетной температурной зависимости с экспериментальными данными для ST2-воды удовлетворительное. Это дает основания полагать, что модель ST2 все-таки позволяет моделировать фазовые переходы в воде, хотя необходимо учитывать различие состояний модельной и реальной воды при данной температуре.

Моделирование процесса кипения воды проводилось при медленном нагревании системы из 343 молекул SPC/E-воды при постоянном давле-

[1] Например, для MCY-модели давление при 25°C выше 6000 атм [1].

нии. Размер моделируемой ячейки скачкообразно увеличился при достижении 310°C. При охлаждении полученной газообразной системы резкое уменьшение объема ячейки (т.е. конденсация пара) наблюдалось при ~0°C. Для ST2-модели из-за длительности моделирования точка закипания не была достигнута, но по приблизительной оценке она составляет 290–300°C. Таким образом, в модельной воде наблюдается характерный для реального фазового перехода гистерезис, и температура фазового перехода может быть определена лишь при значительном увеличении объема вычислений.

Еще сложнее моделировать процесс кристаллизации. Простое охлаждение системы не приводит к образованию упорядоченной структуры (на примере SPC/E-модели это показано в [8]). Для начала процесса кристаллизации необходимо наличие некоего "зародыша" структуры. В работах [34, 35] в этом качестве использовалась поверхность льда, помещенного в ячейку, причем авторы [35], использовавшие SPC/E-модель, зарегистрировали рост кристалла (следует отметить, что за счет введения функции, обрезающей кулоновские взаимодействия, модель была существенно модифицирована). В настоящей работе в центре ячейки был помещен микрофрагмент структуры льда, состоящий из пяти жестко связанных молекул воды. Подобная модельная система не так значительно отличается от обычной воды как система, включающая поверхность льда, и в то же время микрокристалл может служить эффективным центром кристаллизации. Расчеты показали, что для SPC/E-модели за время моделирования (5 нс) даже при –85°C не наблюдается сколько-нибудь существенного упорядочения микроструктуры, и фактически система находится в стеклоподобном состоянии. Для пятицентровой ST2-модели уже при –55°C на ФРР отмечены отчетливые признаки процесса кристаллизации, однако, окончательного фазого перехода за время моделирования (3 нс) так и не произошло. Необходимо отметить, что промежуток времени в несколько наносекунд является слишком коротким для процесса замерзания реальной воды. Так, намерзание двух молекулярных слоев за 3 нс соответствовало бы скорости образования льда 20 см/с. Поэтому процесс кристаллизации может быть зарегистрирован либо в сильно переохлажденной модельной воде, либо при многократном увеличении времени моделирования.

Таким образом, проведенное исследование позволило оценить пригодность ряда широко используемых модельных представлений для описания температурных эффектов в воде. При этом рассматривались модели воды двух качественно различных типов: трехцентровые (SPC и SPC/E) и пятицентровая (ST2). Исследования подвижности молекул воды выявили, что трехцентровая SPC-модель при температурах ниже 50°C дает завышенные значения коэффициента самодиффузии, в отличие от трехцентровой (SPC/E) и пятицентровой (ST2) моделей, для которых расчетные значения хорошо совпадают с имеющимися экспериментальными данными. В то же время вид функций радиального распределения и цилиндрических функций распределения плотности кислорода для всех трех моделей практически одинаков (хотя результаты для ST2-модели свидетельствуют о более четко выраженной тетраэдрической структуре). Проведенное моделирование также показало, что для характеристики микроструктуры воды и водных систем следует очень аккуратно использовать параметр "координационное число", и для детального анализа необходимо непосредственно вычислять распределения плотности атомов. Из трех рассмотренных моделей для анализа микроструктуры воды целесообразнее использовать ST2-модель.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32277а) и Правительства Каталонии (грант 1997SGR-00149).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kataoka Y.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 589.
2. *Impey R.W., Klein M.L., McDonald I.R.* // Ibid. 1981. V. 74. № 1. P. 647.
3. *Corongiu G., Clementi E.* // Ibid. 1992. V. 97. № 3. P. 2030.
4. *Stillinger F.H., Rahman A.* // Ibid. 1974. V. 60. № 4. P. 1545.
5. *Ferrario M., Tani A.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 3. P. 182.
6. *Rapaport D.C., Scheraga H.A.* // Ibid. 1981. V. 78. № 3. P. 491.
7. *Reddy M.R., Berkowitz M.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 11. P. 6682.
8. *Baez L.A., Clancy P.* // Ibid. 1995. V. 101. № 11. P. 9837.
9. *Poole P.H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H.E.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. № 5. P. 3799.
10. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
11. *Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M.* // Ibid. 1976. V. 64. № 6. P. 2314.
12. *Brodholt J., Wood B.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. № 9. P. 2611.
13. *Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R.* // Mol. Phys. 1982. V. 46. № 3. P. 513.
14. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J.* // Intermolecular forces / Ed. by B. Pullman. Dordrecht, 1981. P. 331.
15. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 24. P. 6269.
16. *Rowlinson J.S.* // Trans. Farad. Soc. II. 1951. V. 47. P. 120.

17. *Дьяконова Л.П., Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 5. С. 854.
18. *Shipman L.L., Scheraga H.A.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 78. № 9. P. 909.
19. *Nemenof R.A., Snir J., Scheraga H.A.* // Ibid. 1978. V. 82. № 23. P. 2504.
20. *Toukan K., Rahman A.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 5. P. 2643.
21. *Stillinger F.H., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 2. P. 666.
22. *Bopp P., Jancso G., Heinzinger K.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. № 2. P. 129.
23. *Caldwell J., Dang L.X., Kollman P.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 25. P. 9144.
24. *Sprik M., Klein M. L.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 12. P. 7556.
25. *Dang L.X.* // Ibid. 1992. V. 97. № 4. P. 2659.
26. *Zhu S.-B., Yao S., Zhu J.-B. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 16. P. 6211.
27. *Zhu S.-B., Robinson G.W.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 6. P. 4336.
28. *Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C.* // J. Comput. Phys. 1977. V. 23. № 3. P. 327.
29. *Simpson J.H., Carr H.J.* // Phys. Rev. 1958. V. 111. № 5. P. 1201.
30. *Price W.S., Ide H., Arata Y.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 4. P. 448.
31. *Smith P.E., van Gunsteren W.F.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 215. № 4. P. 315.
32. *Tamura Y., Ohtaki H., Okada I.* // Z. Naturforsh. A. 1991. B. 46. № 12. S. 1083.
33. *Toth G.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 13. P. 5518.
34. *Karim O.A., Haymet A.D.J.* // Ibid. 1988. V. 89. № 11. P. 6889.
35. *Baez L.A., Clancy P.* // Ibid. 1995. V. 103. № 22. P. 9744.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1823–1827

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ ДИМЕРА ЗОЛОТА

© 2000 г. А. Д. Смирнов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Поступила в редакцию 17.07.99 г.

Для основного (XO_g^+) и возбужденных (AO_u^+, BO_u^+) электронных состояний димера золота построены кривые потенциальных энергий. Каждая потенциальная кривая аппроксимирована тремя функциями: нижняя часть – функцией возмущенного осциллятора Морзе, средняя – потенциальной кривой Ридберга–Клейна–Риса и при больших значениях межъядерного расстояния – функцией Ван-дер-Ваальса. Надежность потенциальных кривых проверена сравнением экспериментальных молекулярных постоянных и рассчитанных с помощью волновых функций, полученных при решении радиального волнового уравнения.

За последнее десятилетие значительно вырос интерес к изучению электронной структуры димеров переходных металлов первой группы Периодической таблицы (Cu_2 [1–3], Ag_2 [3–5], Au_2 [6, 7]). Кластеры этих металлов имеют широкое применение в качестве катализаторов гетерогенных процессов, для получения высокоэффективных токопроводящих тонких пленок. Ранее [8–10] нами были построены потенциальные кривые для димеров меди и серебра и на их основе рассчитаны колебательные и вращательные постоянные, а также константы центробежного растяжения и факторы Франка–Кондона. В настоящей работе построены потенциальные кривые и рассчитаны молекулярные постоянные для димера золота.

Впервые электронный спектр Au_2 в газовой фазе при 2000°C в печи Кинга был получен в [11, 12]. В настоящее время известно, что в видимой области спектра находятся две системы полос $AO_u^+ - XO_g^+$ и $BO_u^+ - XO_g^+$. Колебательные постоянные для X-, A-, B- состояний определены в [11, 13]. Анализ вращательной структуры полос A–X- и B–X-переходов проведен в работах [6, 7, 14].

ПОСТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ ДЛЯ XO_g^+, AO_u^+, BO_u^+-СОСТОЯНИЙ Au_2

Для построения каждой потенциальной кривой использовались три функции, хорошо аппроксимирующие различные участки потенциала молекулы. Область потенциальной кривой между точкой минимума и уровнем с колебательной энергией $E_{v=0}$ описывалась функцией возмущенного осциллятора Морзе (ВМ) [15]:

$$U_{v,0}(r) = V_e\left(y^2 + \sum_{n=4}^{\infty} b_n y^n\right), \qquad (1)$$

где $U_{v,0}(r)$ – потенциальная кривая невращающейся молекулы ($j = 0$); v и j – колебательное и вращательное квантовые числа; $y = 1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]$, r и r_e – межъядерное расстояние и его равновесное значение; V_e, α, b_n – параметры потенциальной функции ВМ.

Область потенциальной кривой при больших значениях межъядерного расстояния аппроксимировалась функцией Ван-дер-Ваальса:

$$U_{v,0}(r) = C_0 - C_6/r^6 - C_8/r^8 - C_{10}/r^{10}, \qquad (2)$$

где C_0, C_6, C_8, C_{10} – коэффициенты функции Ван-дер-Ваальса.

В средней части потенциальной кривой использовался потенциал Ридберга–Клейна–Риса (РКР), который представляет собой набор классических поворотных точек R_{max}, R_{min} для каждого колебательного уровня энергии [16].

Такая сложная форма представления реальной потенциальной кривой использовалась в ряде работ [17–19] и оказалась эффективной. Аналогичный подход для аппроксимации потенциальных кривых димеров меди и серебра использовался автором [9, 10]. Параметры потенциальной функции ВМ и поворотные точки РКР потенциала были рассчитаны по ранее описанным программам [20, 21]. Молекулярные постоянные Au_2 были взяты из работ [6, 13, 14]. Коэффициенты функции Ван-дер-Ваальса рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием значений поворотных точек R_{max} потенциала РКР. Параметры потенциальных кривых РКР, ВМ и

Таблица 1. Поворотные точки потенциальных кривых РКР XO_g^+-, AO_u^+- и BO_u^+-состояний димера золота

v	$E^{эксп}$, см$^{-1}$	$B^{эксп}$, см$^{-1}$	R_{min}, Å	R_{max}, Å
	XO_g^+ (r_e = 2.4715 Å)			
0	95.33	0.027989	2.430488	2.515257
5	1037.23	0.027659	2.344452	2.628230
10	1958.13	0.027329	2.302136	2.697959
15	2858.03	0.026999	2.271209	2.856793
20	3736.93	0.026669	2.246230	2.810197
25	4594.83	0.026339	2.225017	2.860371
30	5431.73	0.026009	2.206438	2.908474
35	6247.63	0.025679	2.189814	2.955211
40	7042.53	0.025349	2.174699	3.001054
45	7816.43	0.025019	2.160781	3.046347
50	8569.33	0.024689	2.147830	3.091351
	AO_u^+ (r_e = 2.5669 Å)			
0	71.17	0.025932	2.519848	2.617983
5	768.62	0.025457	2.424282	2.754857
10	1440.07	0.024981	2.378741	2.842869
15	2085.52	0.024506	2.345997	2.919329
20	2704.97	0.024031	2.319802	2.990574
25	3298.42	0.023556	2.297648	3.059214
30	3865.87	0.023081	2.278219	3.126680
35	4407.32	0.022606	2.260712	3.193905
40	4922.77	0.022131	2.244585	3.261584
45	5412.22	0.021656	2.229437	3.330292
50	5875.67	0.021181	2.214955	3.400547
	BO_u^+ (r_e = 2.5197 Å)			
0	89.75	0.026913	2.477884	2.565278
5	968.60	0.026431	2.393383	2.687940
10	1813.45	0.025950	2.353363	2.767179
15	2624.30	0.025468	2.324684	2.836208
20	3401.15	0.024987	2.301784	2.900675
25	4144.00	0.024505	2.282426	2.962910
30	4852.85	0.024024	2.265432	3.024198
35	5527.70	0.023542	2.250081	3.085386
40	6168.55	0.023061	2.235879	3.147109
45	6775.40	0.022579	2.222458	3.209903
50	7348.25	0.022098	2.209522	3.274260

Таблица 2. Параметры функций ВМ и Ван-дер-Ваальса XO_g^+-, AO_u^+- и BO_u^+-состояний димера золота

Параметр	XO_g^+	AO_u^+	BO_u^+
$-b_4$	0.073490411	0.039951553	0.013746022
b_5	0.080424155	0.080875930	0.081377714
$-b_6$	0.090531523	0.087509533	0.083966331
b_7	0.060475521	0.068790634	0.075222944
$-b_8$	0.050479234	0.056947505	0.061432469
b_9	0.017520764	0.026123853	0.033219653
$-b_{10}$	0.005240847	0.010399410	0.014567197
$-b_{11}$	0.018315668	0.015243977	0.012191856
b_{12}	0.022580158	0.023351533	0.023627789
$-b_{13}$	0.031987638	0.035373223	0.037606016
V_e, см$^{-1}$	2.408339(4)	1.036364(4)	1.213711(4)
α, Å^{-1}	3.674239	4.345626	4.971124
C_0	2.375109(4)	1.05207(4)	1.268897(4)
$-C_6$	3.684485(7)	9.981821(6)	4.149832(6)
C_8	2.841001(8)	7.913896(7)	–7.968985(7)
C_{10}	–5.601601(8)	2.827941(8)	5.749337(8)

Примечание. Размерность коэффициентов Ван-дер-Ваальса (C_n) – см$^{-1}$ Å^n. В скобках приведен десятичный порядок величины.

коэффициенты функции Ван-дер-Ваальса для XO_g^+, AO_u^+- и BO_u^+-состояний Au_2 представлены в табл. 1, 2.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ Au_2

Как известно, значения колебательно-вращательной энергии двухатомной молекулы можно представить в виде ряда:

$$E_{v,j} = E_{v,0} + B_v[j(j+1)] - D_v[j(j+1)]^2 + H_v[j(j+1)]^3 + \ldots, \quad (3)$$

где $E_{v,0}$ – колебательная энергия молекулы, B_v – вращательная постоянная, D_v и H_v – константы центробежного растяжения. Расчет молекулярных постоянных Au_2, как и для Cu_2 [8, 9] и Ag_2 [10], проводился методом возмущений. Необходимые для расчета значения колебательной энергии $E_{v,0}$ и волновые функции $\Psi_{v,0}$ были получены в ре-

зультате решения радиального волнового уравнения:

$$[-\beta d^2/dr^2 + U_{v,0}(r) + \beta j(j+1)/r^2]\Psi_{v,j}(r) = E_{v,j}\Psi_{v,j}(r), \quad (4)$$

где $\beta = h/8\pi^2 c\mu$, μ – приведенная масса молекулы.

Для XO_g^+, AO_u^+, BO_u^+ электронных состояний димера золота были рассчитаны значения колебательной энергии, вращательной постоянной, константы центробежного растяжения. Для основного состояния максимальные различия между экспериментальными и рассчитанными значениями колебательной энергии и вращательной постоянной соответственно равны 0.0004 и 0.03%. Для возбужденных состояний эти различия не превышают 0.002 и 0.04%. Рассчитанные значения констант центробежного растяжения D_v и H_v представлены на рисунке. Экспериментальные значения констант центробежного растяжения [14] хорошо согласуются с рассчитанными с помощью волновых функций:

Состояние	XO_g^+ ($v=0$)	AO_u^+ ($v=2$)	AO_u^+ ($v=3$)	BO_u^+ ($v=0$)
$D^{эксп} \times 10^9$, см$^{-1}$	2.499 ± ± 0.063	3.509 ± ± 0.160	3.667 ± ± 0.100	2.604 ± ± 0.049
$D^{расч} \times 10^9$, см$^{-1}$	2.424	3.522	3.551	2.438

Рассчитанные в данной работе значения констант центробежного растяжения были обработаны методом наименьших квадратов с целью нахождения такой аналитической зависимости от колебательного квантового числа, которая наилучшим образом аппроксимирует полученные данные:

$$D_v = 10^{-9}[a_1 + 10^{-3}a_2(v+0.5) + 10^{-4}a_3(v+0.5)^2], \quad (5)$$

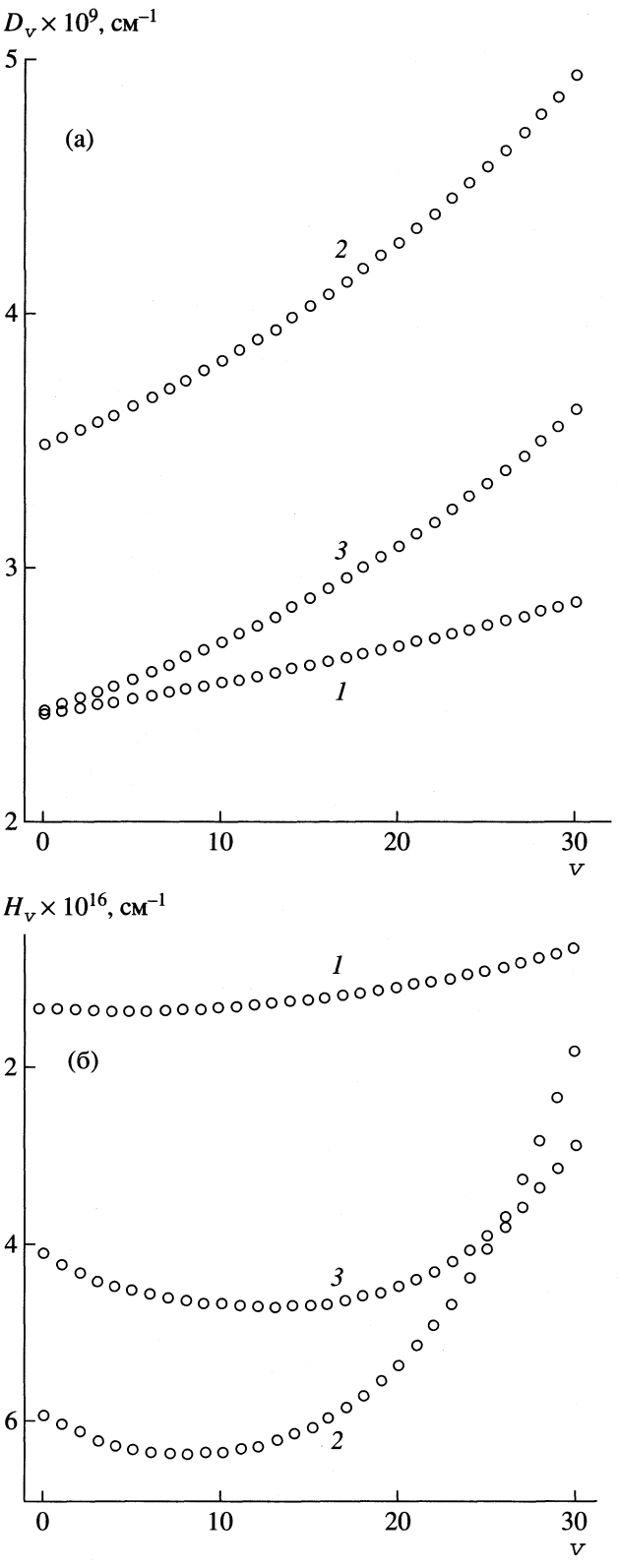
$$H_v = 10^{-16}[-a_1' - a_2'(v+0.5) + 10^{-4}a_3'(v+0.5)^2 + 10^{-5}a_4'(v+0.5)^3]. \quad (6)$$

В табл. 3 приводятся коэффициенты найденных оптимальных зависимостей (σ – величина стандартных отклонений).

Рассчитанные по соотношению Кратцера значения D_e:

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2,$$

равные 2.4149×10^{-9}, 3.4547×10^{-9} и $2.4231 \times \times 10^{-9}$ см$^{-1}$ для XO_g^+, AO_u^+ и BO_u^+-состояний хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием волновых функций. Различия на превышают 1%.



Константы центробежного растяжения D_v (а), H_v (б), рассчитанные с помощью волновых функций для XO_g^+- (*1*), AO_u^+- (*2*) и BO_u^+-состояний Au_2 (*3*).

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнений (5) и (6)

Состояние	a_1	a_2	a_3	$\sigma \times 10^{13}$	a_1'	a_2'	a_3'	a_4'	$\sigma \times 10^{19}$
XO_g^+	2.4191	9.5871	1.4737	5.82	1.309	0.0146	11.12		7.43
AO_u^+	3.466	2.174	8.089	57.2	5.99	0.0665	5.261	19.65	31.8
BO_u^+	2.439	16.85	6.811	51.1	4.14	0.0745	7.194	9.619	27.2

Таблица 4. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений волновых чисел ($см^{-1}$) вращательных линий *R*- и *P*-ветвей (1–1) полосы *A*–*X*-перехода димера золота

j	$\nu^{эксп}(j)$	$\nu^{расч}(j)$	$\delta\nu$	$q^j_{(1-1)}$	j	$\nu^{эксп}(j)$	$\nu^{расч}(j)$	$\delta\nu$	$q^j_{(1-1)}$
	R-ветвь					*R*-ветвь			
0	19595.4222	19595.4195	+0.0027	0.16143	29	19595.1073	19595.1015	+0.0058	0.16191
1	19595.4676	19595.4669	+0.0007	0.16143	30	19595.0335	19595.0278	+0.0057	0.16195
2	19595.5109	19595.5103	+0.0006	0.16144	31	19594.9569	19594.9499	+0.0070	0.16199
3	19595.5493	19595.5495	−0.0002	0.16144	32	19594.8752	19594.8679	+0.0073	0.16202
4	19595.5857	19595.5845	+0.0012	0.16145	33	19594.7898	19594.7816	+0.0082	0.16205
5	19595.6137	19595.6152	−0.0015	0.16146	34	19594.6990	19594.6912	+0.0078	0.16209
6	19595.6414	19595.6419	−0.0005	0.16147	35	19594.6008	19594.5966	+0.0042	0.16212
7	19595.6647	19595.6644	+0.0003	0.16148	36	19594.5041	19594.4977	+0.0064	0.16216
8	19595.6831	19595.6827	+0.0004	0.16149	37	19594.4000	19594.3947	+0.0053	0.16220
9	19595.6964	19595.6967	−0.0003	0.16150	38	19594.3032	19594.2875	+0.0157	0.16224
10	19595.7064	19595.7067	−0.0003	0.16151	39	19594.1928	19594.1760	+0.0168	0.16227
11	19595.7124	19595.7124	0.	0.16152	40	19594.0773	19594.0605	+0.0168	0.16231
12	19595.7124	19595.7140	−0.0016	0.16154			*P*-ветвь		
13	19595.7124	19595.7114	+0.0010	0.16155	0	–	–	–	–
14	19595.7068	19595.7047	+0.0021	0.16157	1	19595.3114	19595.3119	−0.0005	0.16142
15	19595.6954	19595.6937	+0.0027	0.16157	2	19595.2504	19595.2519	−0.0015	0.16142
16	19595.6817	19595.6786	+0.0031	0.16160	3	19595.1883	19595.1877	+0.0006	0.16142
17	19595.6637	19595.6593	+0.0044	0.16162	4	19595.1261	19595.1194	+0.0067	0.16142
18	19595.6370	19595.6358	+0.0012	0.16164	5	19595.0472	19595.0468	+0.0004	0.16143
19	19595.6117	19595.6081	+0.0036	0.16166	6	19594.9722	19594.9701	+0.0021	0.16143
20	19595.5797	19595.5762	+0.0035	0.16169	7	19594.8915	19594.8892	+0.0023	0.16143
21	19595.5436	19595.5403	+0.0043	0.16171	8	19594.8068	19594.8042	+0.0026	0.16144
22	19595.5046	19595.5000	+0.0046	0.16173	9	19594.7174	19594.7149	+0.0025	0.16144
23	19595.4532	19595.4557	−0.0025	0.16176	10	19594.6195	19594.6215	−0.0020	0.16145
24	19595.4105	19595.3751	+0.0034	0.16178	11	19594.5241	19594.5238	+0.0003	0.16146
25	19595.3588	19595.3543	+0.0045	0.16181	12	19594.4213	19594.4221	−0.0008	0.16147
26	19595.3017	19595.2974	+0.0043	0.16184	13	19594.3239	19594.3162	+0.0077	0.16147
27	19595.2404	19595.2363	+0.0041	0.16186	14	19594.2151	19594.2061	+0.0090	0.16148
28	19595.1746	19595.1709	+0.0037	0.16189	15	19594.1014	19594.0918	+0.0096	0.16150

РАСЧЕТ ВОЛНОВЫХ ЧИСЕЛ И ФАКТОРОВ ФРАНКА–КОНДОНА ДЛЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ *P*- И *R*-ВЕТВЕЙ (1–1)- И (0–0)-ПОЛОС *A*–*X*-ПЕРЕХОДА Au_2

В данной работе были рассчитаны волновые числа и факторы Франка–Кондона для вращательных линий *P*- и *R*-ветвей (1–1)-полосы *A*–*X*-перехода Au_2. Для расчета использовались известные выражения:

$$\nu(j) = T_e' - T_e'' + E'(v', j+i) - E''(v'', j),$$

где T_e' и T_e'' – электронные энергии комбинирующих состояний; $E'(v', j+1)$ и $E''(v'', j)$ – колебательно-вращательные энергии верхнего и нижнего электронных состояний, для *P*-ветви $i = -1$, для

R-ветви $i = +1$. Величина $T_e' = 19668.0261$ см$^{-1}$ была определена из значения ν_{1-1} [6] и величин $E'_{v=1}$ и $E''_{v=1}$, рассчитанных в данной работе. Факторы Франка–Кондона для линий *P*- и *R*-ветвей были рассчитаны по соотношению:

$$q^{j}_{v'v''} = \left| \int_0^\infty \Psi_{v',j'}(r)\Psi_{v'',j''}(r)dr \right|^2 . \qquad (7)$$

Значения колебательно-вращательной энергии и соответствующие им волновые функции были рассчитаны по уравнению (4) с использованием полученных в данной работе потенциальных кривых комбинирующих состояний *A*–*X*-перехода. В табл. 4 приведены рассчитанные значения волновых чисел и факторов Франка–Кондона для линий *P*- и *R*-ветвей. Для сравнения приведены волновые числа, полученные из эксперимента [6]. Как видно из табл. 4, различие между экспериментальными и рассчитанными значениями волновых чисел $\delta\nu$ не превышают 0.017 см$^{-1}$, что соответствует относительной ошибке 0.0001%. В данной работе также были рассчитаны волновые числа вращательных линий ($0 \le j \le 164$) и *P*- и *R*-ветвей (0–0)-полосы того же перехода. Различие между рассчитанными и экспериментальными значениями волновых чисел (0–0)-полосы не превышает 0.001%. Хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными волновыми числами вращательных линий характеризует высокую точность построенных потенциальных кривых *A*- и *X*-состояний Au_2.

Рассчитанные факторы Франка–Кондона для линий *P*- и *R*-ветвей имеют слабую зависимость от вращательного квантового числа. Такая зависимость согласуется с малой величиной ε, равной 0.001, которая характеризует влияние колебательно-вращательного взаимодействия на факторы Франка–Кондона [16]. Аналогичная слабая зависимость этих факторов от вращательного квантового числа *A*–*X*-перехода Ag_2 отмечалась в [10]. В данной работе также были рассчитаны факторы Франка–Кондона и *r*-центроиды для *A*–*X*- и *B*–*X*-переходов ($0 \le v' \le 20$, $0 \le v'' \le 20$). Эти данные вследствие громоздкости таблиц не вошли в настоящую статью, но могут быть получены от автора.

Таким образом, рассчитанные на основе потенциальных кривых для XO_g^+, AO_u^+ и BO_u^+-состояний димера золота молекулярные постоянные, а также волновые числа вращательных линий *P*- и *R*-ветвей (0–0)- и (1–1)-полос *A*–*X*-перехода хорошо согласуются с экспериментальными результатами, что характеризует надежность построенных в данной работе потенциальных кривых, а также рассчитанных факторов Франка–Кондона и *r*-центроид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Page R., Guderman C.S.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 1. P. 39.
2. *Ram P.S., Jarman C.N., Bernath P.F.* // J. Mol. Spectr. 1992. V. 156. P. 468.
3. *Kinya Kobayashi, Noriyuki Kurita, Hiroki Kumahora, Kazutami Tago* // Phys. Rev. A. 1991. V. 43. P. 5810.
4. *Simard D., Hackett P.A., James A.M., Langridge-Smith P.R.R.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 186. № 4–5. P. 415.
5. *Beutel V., Kramer H.G., Bhale G.L. et al.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 2699.
6. *Simard B., Hackett P.A.* J. Mol. Spectr. 1990. V. 142. P. 310.
7. *Bishea G., Morse M.D.* // J. Chem. Phys., 1991. V. 95. № 8. P. 5646.
8. *Смирнов А.Д.* // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки. 1999. № 1. С. 105.
9. *Смирнов А.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1404.
10. *Смирнов А.Д.* // Там же. В печати.
11. *Kleman B., Lindqvist S., Selin L.E.* // Arkiv Fysik. 1954. V. 8. P. 505.
12. *Ruamps J.* // Comp. Rend. 1954. V. 237. P. 1489.
13. *Ruamps J.* // Ann. Phys. 1959. V. 4. P. 1111.
14. *Ames L.L., Barrow R.F.* // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 39.
15. *Huffaker J.N.* // J. Chem. Phys., 1976. V. 64. P. 3175.
16. *Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я.* Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1984. 344 с.
17. *Pardo A.* // J. Mol. Spectr. 1986. V. 141. P. 137.
18. *Pardo A., Camacho J.J., Poyato J.M.L., Martin E.* // Chem. Phys. 1988. V. 121. P. 41.
19. *Pardo A., Camacho J.J., Poyato J.M.L.* // Spectrochim. Acta. Pt. A. 1991. V. 47. № 3-4. P. 379.
20. *Смирнов А.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 4. С. 615.
21. *Смирнов А.Д.* // Там же. 1996. Т. 81. № 3. С. 390.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1828–1831

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.2:539.23

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУР ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ ИЗ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

© 2000 г. Ю. К. Ежовский, А. И. Клюйков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Поступила в редакцию 17.05.99 г.

Рассмотрен процесс формирования ультратонких пленок халькогенидов кадмия при атомном наслаивании компонентов из газовой фазы на монокристаллических подложках арсенида галлия. В ряду CdS, CdSe, CdTe установлена корреляция между типом синтезируемого соединения и характеристическими температурами изменения механизма формирования слоев. Определены условия реализации слоевого механизма роста наноструктур.

Изучение закономерностей формирования ультратонких эпитаксиальных систем – одна из первоочередных задач при решении проблемы направленного синтеза поверхностных наноструктур и тонкопленочных систем на бинарных полупроводниках. В теоретическом и практическом плане особый интерес представляет возможность прогнозирования результатов синтеза и структурного совершенства формируемых слоев для новых разрабатываемых методик.

Основная гипотеза строения твердых веществ [1, 2] сформировала принципиально новый подход к решению проблемы синтеза поверхностных наноструктур. Его основная особенность – использование поверхностных химических реакций компонентов, которые сами являются или содержат в своем составе структурные единицы синтезируемого соединения. Благодаря серии последовательных химических реакций можно осуществить наращивание мономолекулярных или более толстых слоев синтезируемого соединения. Основная особенность этого процесса заключается в том, что процесс формирования слоя контролируется не термодинамикой фазовых переходов, а термодинамикой макрореагентов химических реакций, что позволяет исключить образование трехмерных зародышей на ранней стадии формирования слоев. Проведение реакций в неравновесных условиях приводит к устойчивости синтезируемой структуры. В качестве поверхностных реакций могут быть использованы реакции присоединения из атомно-молекулярных пучков, лежащие в основе нового развиваемого метода атомно-слоевой эпитаксии (АСЭ) [3].

В данной работе представлены результаты изучения этого процесса на примере формирования ультратонких слоев халькогенидов кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок осуществляли поочередной обработкой подложек пучками атомов кадмия и молекул халькогена, полученных испарением из ячеек Кнудсена в безмасляном вакууме при давлении остаточных газов не выше 5×10^{-3} Па. Расчетную плотность потоков компонентов в плоскости подложки определяли по температурам испарения и геометрическим параметрам системы испаритель–подложка. Установлено, что в интервале плотности потоков 5×10^{14}–5×10^{16} см$^{-2}$ с$^{-1}$ и при времени экспозиции более 0.5 с толщина слоев определялась только количеством циклов обработки и температурой подложки. Поэтому для всех дальнейших экспериментов выбрали время экспозиции 1.5 с и плотность потоков компонентов 1×10^{16} см$^{-2}$ с$^{-1}$. В качестве подложек использовали монокристаллические пластины арсенида галлия марки АГЧТ-23-17 с ориентацией (100), (110) и (111). Непосредственно перед синтезом поверхность подложки травили парами хлористого водорода при ~100 Па и 250–300°С, что обеспечивало удаление с поверхности оксидных соединений.

Толщину слоев определяли по эллипсометрическим измерениям непосредственно в ходе эксперимента. Параметры Δ и Ψ регистрировали на лазерном эллипсометре с длиной волны излучения $\lambda = 623.8$ нм при угле падения светового луча на образец $\theta = 68°30'$. Расчет толщины проводили для однослойной модели по уравнению Друде [4] с использованием компьютерных программ. Исследовали структуры толщиной до 100 нм, синтезированные в диапазоне температур подложки 100–450°С. Структуру слоев и их ориентацию определяли электронографическим и микродифракционным методами с использованием электронографа высокого разрешения ЭВР-1 и электронного микроскопа ЭВМ-100БР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что при фиксированной температуре подложки толщина слоя увеличивается пропорционально числу обработок молекулярными пучками компонентов. Для всех соединений зависимости имели линейный характер (рис. 1) и описывались уравнением

$$d = d_0 N, \qquad (1)$$

где d – толщина пленки, N – количество обработок (циклов), d_0 – коэффициент пропорциональности, характеризующий строение синтезированного слоя и показывающий его усредненную толщину за один цикл обработки подложек потоками одного и другого компонентов.

Линейный характер зависимости $d = f(N)$ указывает на одинаковое количество синтезируемого поверхностного соединения в каждом реакционном цикле, а следовательно, и равномерный рост наноструктуры от цикла к циклу. Это позволяет контролировать толщину слоя только по количеству циклов обработки поверхности подложки парами компонентов.

Анализ серии зависимостей $d = f(N)$ для различных температур и ориентаций подложки показал, что параметр d_0 изменяется в достаточно широких пределах, причем в определенных температурных интервалах это сопровождается изменением структуры. Так, на зависимостях $d_0 = f(T_п)$ для каждого синтезируемого материала наблюдалось наличие трех областей (рис. 2), в температурных пределах которых происходили изменения состава структуры и морфологии слоев. С учетом специфики синтеза, обусловленной попеременной экспозицией подложки в парах одного и другого компонента, на наш взгляд, эти изменения можно объяснить изменением механизма формирования слоев. В низкотемпературной области, характеризующейся сравнительно большими значениями d_0, происходит полимолекулярная сорбция реагентов (температура недостаточна для десорбции физически адсорбированных компонентов), и рост пленок осуществляется за счет взаимодействия металла и халькогена в конденсированном слое при взаимной диффузии компонентов. Такой механизм роста пленки сопровождается образованием фрагментов кристаллической фазы соединения и, как показали электронографические исследования, приводит к росту поликристаллических слоев, в которых не исключено присутствие и отдельных компонентов. При повышении температуры в пленках появляется преимущественная ориентация, переходящая в дальнейшем в хорошо ориентированную структуру.

Для примера на рис. 3 представлена микродифракционная картина, полученная методом реплики с извлечением от слоя селенида кадмия, нанесенного при температуре подложки $T_п$ = 450 K

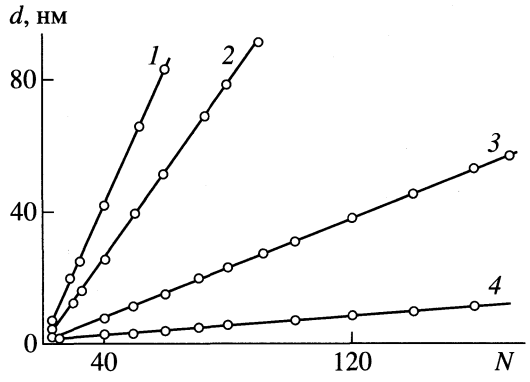


Рис. 1. Зависимости толщины пленок теллурида кадмия, полученных на поверхности (100) GaAs, от количества циклов обработки при различных температурах подложки: *1* – 458, *2* – 488, *3* – 523, *4* – 553 K.

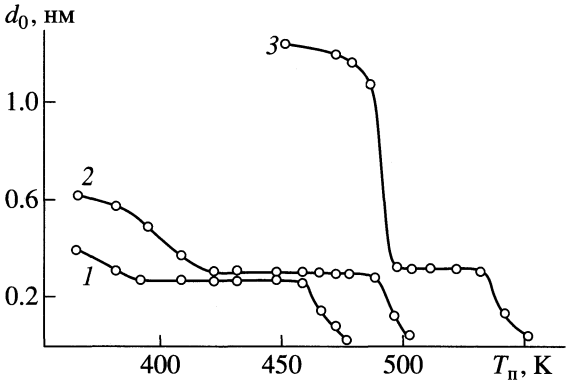


Рис. 2. Зависимости значения параметра роста пленок на поверхности (100) GaAs от температуры синтеза для CdS (*1*), CdSe (*2*) и CdTe (*3*).

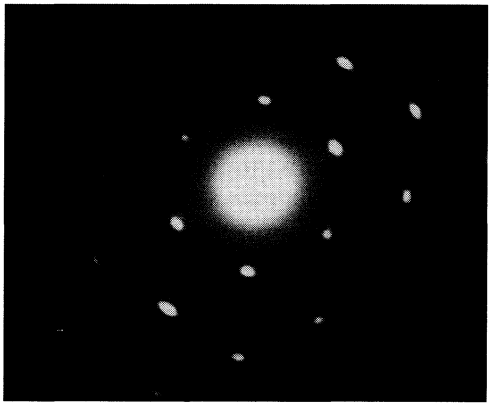
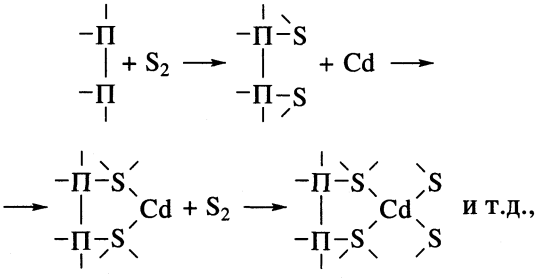


Рис. 3. Микродифракционная картина слоя CdSe, полученного на поверхности (111) GaAs при $T_п$ = 450 K.

на поверхность (111) GaAs. В определенном диапазоне величин $T_п$ значение d_0 для каждого соединения оставалось практически постоянным. Есть основания полагать, что в данной области реализуется слоевой механизм роста в результате по-

следовательной хемосорбции монослоев металла и халькогена. На это указывают и значения d_0, которые достаточно хорошо коррелируют с расчетными для наблюдаемых направлений роста пленок. Например, для CdTe, CdSe и CdS на подложках GaAs с ориентацией (100) они соответственно составляли 0.324, 0.300 и 0.290 нм, что совпадает с удвоенным расстоянием между атомами кадмия и халькогена в направлении [100] кристаллов этих соединений. При этом поверхность поочередно практически полностью заполняется атомами кадмия или халькогена, а их избытки после каждой обработки десорбируются, так как критические температуры конденсации (T_A, T_B) этих веществ значительно ниже [5]. Условия формирования слоев бинарного соединения, когда T_A, $T_B < T_п < T_{AB}$, где T_{AB} – критическая температура конденсации соединения AB, соответствуют так называемому "окну АСЭ" [3], когда реализуется слоевой механизм роста. Формирование халькогенидных слоев на примере сульфида кадмия в этом случае можно схематически изобразить в виде следующих поверхностных реакций:



где П – поверхностные атомы подложки.

Схема приведена для реакции с двухатомными молекулами халькогена, которые преобладают в газовой фазе только для селена и теллура, в то время как для серы их доля незначительна [6]. Однако при большом избытке реагента их даже малая доля может играть основную роль в поверхностных реакциях, причем не исключена возможность и малоактивационной диссоциативной адсорбции более сложных молекул типа S_4, S_6, S_8.

Следует отметить, что в условиях "окна АСЭ" при толщинах менее 100 нм происходил рост эпитаксиальных слоев кубической структуры (сфалерит) для всех исследуемых соединений с ориентацией, соответствующей ориентации подложки. Для селенида и сульфида кадмия не характерно формирование сфалеритной структуры в массивных образцах и достаточно толстых пленках, однако, в ультратонких слоях такая структура оказалась более устойчивой под действием ориентирующего поля матрицы.

Дальнейшее повышение температуры подложки приводило к резкому уменьшению значений d_0 вплоть до полного прекращения роста слоев. Это вызвано значительной десорбцией компонентов соединения и неполным заполнением поверхности. Как показали электронно-микроскопические исследования, в этом случае формирование слоев на начальной стадии происходило с образованием двумерных зародышей с последующим их трехмерным развитием (механизм Странского–Крастанова) до образования слоя критической толщины. При этом также формировались хорошо ориентированные структуры, причем в слоях CdS и CdSe наблюдались уже и кубическая, и гексагональная модификации.

Проведенные исследования позволили выявить некоторые закономерности в условиях слоевого механизма роста слоев. Во-первых, в ряду CdS, CdSe, CdTe наблюдалось (рис. 2) повышение начальной температуры реализации слоевого механизма роста в порядке, обратном их термической устойчивости или теплоты образования, с одновременным сужением "окна АСЭ" (от 70° для CdS до 30° для CdTe). Во-вторых, температуры, при которых активизируются десорбционные процессы, имеют сравнительно низкие значения и также возрастают в ряду CdS, CdSe, CdTe. Следует предположить, что указанные особенности обусловлены спецификой метода, а именно дискретной подачей реагентов, так как формирование пленок, например, CdTe и CdSe, путем одновременного испарения компонентов при практически таких же плотностях молекулярных потоков, не наблюдается только при 620 и 690 K соответственно [7].

Отмеченные обстоятельства позволили заключить, что определяющим фактором при росте наноструктур указанных соединений из атомно-молекулярных пучков являются адсорбция халькогена и его способность к образованию поверхностных соединений с компонентами поверхности. Иными словами, чем больше тепловой эффект поверхностной реакции, тем легче идет образование соединения и тонкого слоя в целом. Если учесть, что теплота образования возрастает от теллуридов к сульфидам, то наблюдаемая картина вполне закономерна. В то же время, если при одновременном испарении компонентов основным фактором, определяющим предельную температуру роста пленок, является критическая температура конденсации соединения (T_{AB}) которая убывает в ряду CdS, CdSe, CdTe, то при дискретной подаче отдельных компонентов более значимой становится величина $T_A(T_B)$, которая возрастает в ряду S, Se, Te [5]. Этим можно объяснить повышение верхней температурной границы слоевого механизма роста структуры от сульфида к теллуриду кадмия. На наш взгляд, при температурах выше условий стационарного роста, формирование островковых структур также идет по слоевому механизму, поскольку их развитие и срастание, как показали электронно-микроскопические исследования, не сопровождались процессами вторичного зародышеобразования.

Расчетные и экспериментальные значения параметра роста (d_0, нм) слоев халькогенидов кадмия на арсениде галлия при различных ориентациях подложки

Ориентация	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
	CdTe		CdSe		CdS	
100	0.324	0.318 ± 0.009	0.303	0.300 ± 0.011	0.291	0.300 ± 0.012
110	0.229	0.234 ± 0.009	0.214	0.220 ± 0.011	0.206	0.210 ± 0.012
111	0.374	0.366 ± 0.009	0.349	0.355 ± 0.011	0.336	0.345 ± 0.012

Для проверки и подтверждения слоевого механизма формирования поверхностных наноструктур халькогенидов кадмия в условиях "окна АСЭ" была проведена серия экспериментов на подложках GaAs различной ориентации. При этом сравнивались экспериментально определяемые значения параметра роста (d_0) для различных халькогенидов с рассчитанными из межплоскостных расстояний в соответствующих направлениях роста структуры (см. таблицу). Расчет проводился для сфалеритных модификаций CdS, CdSe, CdTe, которые, как уже указывалось, формируются в наноструктурах на GaAs при толщинах до 100 нм.

Представленные в таблице результаты показали хорошее соответствие экспериментальных и расчетных параметров, что дает полное основание сделать вывод о наличии слоевого механизма роста наноструктур в температурных условиях "окна АСЭ".

Таким образом, при атомном наслаивании компонентов бинарного соединения из атомно-молекулярных пучков в зависимости от условий синтеза формирование слоев соединения может осуществляться по трем механизмам: реакцией между компонентами в конденсированном слое, последовательном взаимодействии наращиваемых атомных слоев в направлении роста пленки, посредством образования и развития островковых структур. В ряду CdS, CdSe, CdTe наблюдается повышение начальной температуры реализации слоевого механизма роста структур с одновременным сужением "окна АСЭ", что обусловлено хемосорбционной активностью халькогена и теплотой образования поверхностного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алесковский В.Б.* // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. № 10. С. 2145.
2. *Алесковский В.Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.
3. *Suntola T.* // Materials Sci. Reports. 1989. V. 4. № 7. P. 261.
4. Основы эллипсометрии / Под. ред. А.В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1979. 422 с.
5. *Шалимова К.В., Воронков Э.Н., Никитина Н.С.* // Электронная техника. Сер. 14. Материалы. 1970. Вып. 2. С. 31.
6. *Несмеянов Ан.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
7. *Smith P.L., Pickhard V.Y.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 2366.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1832–1838

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.10+54-14+539.219.2+532.72+669.01

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ КАПИЛЛЯРНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2000 г. И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко

Одесский государственный политехнический университет

Поступила в редакцию 12.07.99 г.

Экспериментально наблюдаемые факты аномально низкой диффузионной подвижности атомов жидких металлов вблизи внутренних стенок капилляров из оксидных материалов объяснены с позиций явления адсорбции кластеров жидкости на межфазных поверхностях. Показано, что кластерная адсорбция в пристеночных слоях, достигающих толщин в десятки микрометров, вносит значительные (в десятки процентов) погрешности в определенные капиллярными методами значения коэффициентов диффузии и энергий активации диффузионных процессов. Описан разработанный на основе указанного явления метод двух капилляров, включающий в себя методику проведения опытов и методику обработки опытных данных. Установлено, что предлагаемый метод позволяет значительно повысить надежность и точность определений коэффициентов самодиффузии и гетеродиффузии в металлических жидкостях.

В работах [1–5] экспериментально обнаружено, что определение коэффициентов самодиффузии и гетеродиффузии в жидких металлах с помощью различных вариантов капиллярных методов в ряде случаев не дает достаточно надежных результатов вследствие зависимости их величины от внутреннего диаметра (обычно менее 2 мм) и материала применяемых капилляров. При этом для идентичных условий проведения опытов значения указанных коэффициентов снижаются с уменьшением внутреннего диаметра капилляров. Для объяснения отмеченных фактов предположено [1], что в металлических жидкостях вблизи стенок капилляра возникает слой металла, диффузионные процессы в котором практически полностью заторможены. По оценке авторов [3] толщина такого слоя может находиться в пределах 0.01–0.10 мм. Рассматриваемый пристеночный эффект явно обнаруживается только в тех работах, где измерения коэффициентов диффузии проводили одновременно с помощью двух либо трех капилляров разного диаметра. Наблюдаемые расхождения в результатах (как коэффициентов диффузии, так и энергий активации диффузии) при этом весьма значительны и могут составлять десятки процентов [3]. Отмечено [1–4], что этот эффект не связан с возможностью существования в капиллярах с расплавом конвективных помех.

Схожий по природе пристеночный эффект был обнаружен и в работах [6, 7], в которых наблюдалось значительное повышение кинематической вязкости жидкой стали в присутствии малых содержаний оксидных дисперсий (0.01–0.07 мас. %). Результаты [6, 7] могли быть объяснены при допущении, что вокруг каждой оксидной частицы (Al_2O_3 или SiO_2 размером 10–20 мкм) в металлическом расплаве формируется специфический приповерхностный (пристеночный) слой (толщиною в десятки мкм [7]) с очень низкой подвижностью атомов. Долгое время природа указанных эффектов оставалась невыясненной.

Вместе с тем успехи в изучении тонкой (дифференцированной) структуры металлических жидкостей (см., например, [8–13]), обобщенные в рамках квазиполикристаллической модели [14], позволяют рассматривать жидкие металлы как структурно микронеоднородные среды. Это в свою очередь дало возможность выделять в них отдельные структурные составляющие: кластеры (микрообразования с упорядоченным расположением атомов) и разупорядоченную зону (с хаотическим взаимным расположением атомов). Как показано в работе [15], структурные составляющие жидкости обладают существенно различающимися не только объемными, но и поверхностными свойствами. В частности заключено, что по отношению к межфазным поверхностям структурные составляющие жидких металлов обладают различной адсорбционной активностью.

Указанное положение классифицировано как новое явление в жидкости и названо кластерной адсорбцией [15]. В соответствии с этим (в зависимости от природы рассматриваемой системы), вблизи поверхностей раздела фаз можно наблюдать преимущественную адсорбцию либо кластеров (при положительной кластерной адсорбции), либо разупорядоченной зоны (при отрицательной кластерной адсорбции). При кластерной инактивности (сравнительно редко наблюдаемой) селективной адсорбции структурных составляющих

жидкости на межфазных границах не происходит. Обнаружено, что толщины адсорбционных слоев в металлических расплавах могут достигать нескольких десятков мкм. Поэтому явление кластерной адсорбции необходимо учитывать как в физико-химическом эксперименте, так и в некоторых технологических процессах.

Можно показать, что при положительной кластерной адсорбции наблюдаемые в эксперименте коэффициенты диффузии должны (при прочих равных условиях) возрастать с увеличением диаметра капилляров. При отрицательной кластерной адсорбции обсуждаемый эффект должен быть обратным. С этих позиций следует признать, что опытные данные [1–4] для некоторых систем искажены положительной кластерной адсорбцией, а результаты [16] – отрицательной. Известно, что структурная микронеоднородность чистых жидких металлов сохраняется до сравнительно высоких степеней их перегревов над температурами плавления (до $1.55T_{пл}$ [17]). Поэтому логично предположить, что именно в указанной области температур экспериментально определяемые капиллярными методами коэффициенты диффузии в большинстве случаев должны быть искажены кластерной адсорбцией.

Анализируя далее условия проведения опытов в [1–4], можно заключить, что при работе с чистыми жидкими металлами и капиллярами, изготовленными из оксидных материалов (кварцевых и силикатных стекол, муллита, корунда и др.), пристеночные эффекты будут обусловлены положительной кластерной адсорбцией. Последнее связано с тем, что кластеры в жидких металлах заряжены положительно, а разупорядоченная зона – отрицательно [18]. Поверхность же оксидов обладает некоторым эффективным отрицательным потенциалом, возникающим вследствие того, что их поверхности состоят в основном из больших по размерам анионов кислорода O^{2-}, экранирующих меньшие по размерам катионы металла [19].

В работе [20] предпринята первая попытка разработать методику количественного учета пристеночного эффекта в диффузионных измерениях. Предложенный для этого метод двух капилляров разработан применительно к положительной кластерной адсорбции, наиболее часто реализуемой при проведении опытов с применением капилляров из оксидных материалов. Указанный метод позволяет корректировать результаты уже выполненных исследований. Настоящая работа посвящена дальнейшей разработке метода двух капилляров с целью значительного расширения областей его применения. При этом решались две конкретные задачи. С одной стороны, необходимо было с учетом природы пристеночного эффекта найти оптимальные условия проведения

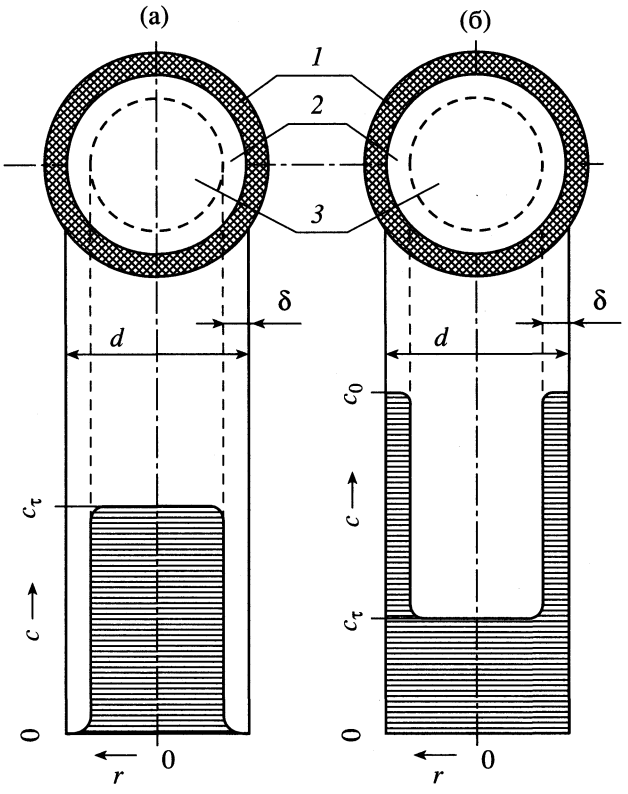


Рис. 1. Радиальные градиенты концентрации (c) диффузанта в капиллярах для $\tau > 0$ при диффузии его из резервуара в капилляр (а) и из капилляра в резервуар (б). В поперечных сечениях диффузионных ячеек: *1* – капилляр, *2* – пристеночный слой жидкого металла, *3* – свободная зона расплава.

опытов, а с другой – скорректировать расчетные уравнения для обработки первичных опытных данных. Ниже рассмотрены принципиальные основы решения указанных задач применительно к двум основным методам экспериментального определения коэффициентов диффузии в металлических жидкостях с применением капилляров: к резервуар-капиллярному методу и к методу составного капилляра.

На рис. 1 схематически представлены радиальные градиенты концентрации диффузанта (в произвольном сечении рабочей части капилляра с металлическим расплавом) при диффузии его из резервуара в капилляр и из капилляра в резервуар. Приведенные схемы, как можно видеть, отвечают случаю положительной адсорбции кластеров жидкого металла на внутренней поверхности капилляров. В работе [21] установлено, что коэффициенты диффузии в кластерах на 3–4 порядка величины оказываются меньшими, чем для металлических расплавов в среднем. Поэтому миграцией диффузанта в пристеночном слое с достаточной степенью корректности можно пренебречь. Это положение принято нами за основу во

всех приводимых ниже аналитических выкладках при выводе рабочих уравнений для нахождения фактических средних концентраций диффузанта в капиллярах после опытов.

Окончательные же расчеты коэффициентов диффузии D могут быть при таком подходе найдены с помощью стандартных соотношений, приводимых в специальной литературе. Необходимо при этом отметить, однако, что практическое использование приводимых ниже методов обработки экспериментальных данных предполагает выполнение определенных условий как при планировании, так и при проведении опытов. Так, во всех опытах должны применяться капилляры из одного и того же материала по меньшей мере двух диаметров существенно различной величины (оптимально с соотношением, близким к 1 : 2). Одинаковыми должны быть и их длины. Температуры и продолжительности опытов также должны быть одинаковы для выбранных вариантов капилляров.

Корректировка первичных данных для резервуар-капиллярного метода, когда диффузант мигрирует из резервуара в капилляр, оказывается наиболее простой. В соответствии с профилем радиального градиента концентрации, приведенного на рис. 1а, истинная средняя концентрация диффузанта в капилляре после опыта ($\bar{c}_{ист}$) и эффективная толщина пристеночного слоя жидкого металла (δ) могут быть найдены с помощью следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} \bar{c}_{ист} &= \bar{c}_{экс.1} d_1^2/(d_1 - 2\delta)^2, \\ \bar{c}_{ист} &= \bar{c}_{экс.2} d_2^2/(d_2 - 2\delta)^2. \end{aligned} \qquad (1)$$

Здесь $\bar{c}_{экс.1}$ и $\bar{c}_{экс.2}$ – экспериментально определяемые средние концентрации диффузанта для двух капилляров разного диаметра, а d_1 и d_2 – соответственно их внутренние диаметры. Система уравнений (1) составлена при допущении, что величина δ не зависит от диаметра капилляра. Применение указанного приема в работе [20] подтверждает его корректность. Окончательно истинные коэффициенты диффузии ($D_{ист}$) находятся с помощью стандартного уравнения, отвечающего рассматриваемому варианту методики измерений, в котором используются величины $\bar{c}_{ист}$, получаемые для каждого конкретного опыта с одновременным применением двух капилляров. Иногда вариант резервуар-капиллярного метода с миграцией диффузанта из резервуара реализуется и с капилляром неограниченной длины (с полубесконечным капилляром). В расчетах величины D в этом случае используют концентрации диффузанта на расстояниях x от резервуара (c_x). Опытные значения c_x в методе двух капилляров могут быть также откорректированы с помощью системы уравнений (1) аналогично тому, как это рекомендуется для расчетов истинных значений $\bar{c}_{ист}$.

Для резервуар-капиллярного метода, когда диффузант переходит из капилляра в резервуар (см. рис. 1б), при составлении уравнений, корректирующих величины $\bar{c}_{экс}$, принималось, что диффузант мигрирует только в центральной зоне расплава, а в пристеночных слоях его концентрация остается неизменной и равной исходному содержанию диффузанта в капилляре перед опытом (c_0). При таких допущениях система расчетных уравнений для определения величин $\bar{c}_{ист}$ и δ (по первичным опытным данным) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{c_0 - \bar{c}_{ист}}{c_0 - \bar{c}_{экс.1}} &= d_1^2/(d_1 - 2\delta)^2, \\ \frac{c_0 - \bar{c}_{ист}}{c_0 - \bar{c}_{экс.2}} &= d_2^2/(d_2 - 2\delta)^2. \end{aligned} \qquad (2)$$

Найденная из решения системы уравнений (2) откорректированная величина средней концентрации оставшегося в капилляре диффузанта позволяет определить коэффициент его диффузии по соотношению

$$D_{ист} = \frac{4l^2}{\pi^2 \tau} \ln \frac{8c_0}{\pi^2 \bar{c}_{ист}}, \qquad (3)$$

где l – длина примененных капилляров, а τ – продолжительность изотермической выдержки в опыте.

Поскольку рассматриваемый вариант капиллярной методики определения коэффициентов диффузии (см. рис. 1б) является наиболее распространенным в исследовательской практике, представлялось целесообразным продемонстрировать эффективность применения системы уравнений (2) на одном из конкретных примеров. Для этого нами использованы опытные данные работы [3], в которой измерялись коэффициенты самодиффузии в жидком калии (в интервале температур 345–490 K) с помощью капилляров из силикатного стекла (марки "пирекс") трех различных диаметров (0.8, 0.6 и 0.4 мм). На рис. 2 сопоставлены результаты [3] в виде температурных зависимостей экспериментально найденных коэффициентов самодиффузии для различных диаметров капилляров $D_{сам}$ с полученными нами с помощью системы корректирующих уравнений (2) и рабочего уравнения (3) истинными коэффициентами самодиффузии. Можно видеть, что наблюдаемые в опытах величины $D_{сам}$ (см. зависимости *1–3* на рис. 2) и рассчитанные на их основе (истинные) величины (см. зависимость *4* на рис. 2)

в большой степени отличаются как по абсолютным значениям, так и по энергиям активации процесса самодиффузии E_D. Отмеченные различия могут быть представлены в форме следующих количественных обобщений:

$$D_{сам} = A \times 10^{-3} \exp(-E_D/RT).$$

Значения A (см^2/с) и E_D (Дж/моль) для капилляров с различным внутренним диаметром (d, мм) приведены ниже (в скобках – значения "истинных" величин $D_{сам}$):

d	0.8	0.6	0.4	
$A_{экс} \times 10^3$	1.56	1.79	2.53	(1.14)
E_D	10250	11300	13140	(8050)

Если истинное значение коэффициента самодиффузии в жидком калии при минимальной температуре опытов (345 K) принять за базовое, то подобная величина, найденная в исследовании [3] опытным путем для d = 0.8 мм оказывается заниженной на 36%, для d = 0.6 мм – на 49% и для d = = 0.4 мм – на 62%. При максимальной температуре опытов (490 K) рассматриваемые различия меньше, но все еще очень существенны. Истинное значение энергии активации процесса самодиффузии для жидкого калия (8050 Дж/моль), рассчитанное по откорректированным значениям коэффициентов $D_{сам}$, находится в хорошем согласии с найденным (8670 Дж/моль) из обобщающего уравнения [13]

$$E_D = -1.26 + 2.95 \times 10^{-2} T_{пл},$$

где $T_{пл}$ – температура плавления металла. Отмеченное обстоятельство также свидетельствует в пользу эффективности разрабатываемого нами метода двух капилляров.

Вместе с тем следует отметить, что описываемый метод при корректировке результатов исследований по диффузии в металлических жидкостях с применением капилляров позволяет получать дополнительную экспериментальную информацию по кластерной адсорбции в различных системах типа твердая фаза–металлический расплав. Так, при обработке данных [3] найдено, что для системы стекло "пирекс" – жидкий калий эффективные толщины адсорбционных кластерных слоев составляют 44, 32 и 21 мкм при 345, 412 и 490 K. Обобщая эти данные в соответствии с [21] экспоненциальной зависимостью, определили, что адсорбция кластеров жидкого калия на внутренней поверхности стеклянных капилляров – процесс экзотермический, с тепловым эффектом – 7.2 кДж/моль.

Метод составного капилляра так же, как и резервуар-капиллярный, широко применяется в экспериментальной практике при определении коэффициентов диффузии в жидких металлах. Диффузионная ячейка в этом случае выполняется путем состыковывания торцов двух одинаковых по диаметру полубесконечных капилляров. В одном из капилляров диффузант в начале опыта, как правило, отсутствует, во втором – присутствует с исходной концентрацией c_0. После опыта на различных расстояниях от плоскости сочленения капилляров (x) тем или иным способом[1] для выбранных значений τ находят ряд значений концентрации диффундирующего компонента (c_x). По ним с помощью соответствующих расчетных уравнений находят величины D. Очевидно, что учет пристеночного эффекта (при принятой к рассмотрению положительной кластерной адсорбции) обусловливает необходимость, во-первых, проведения опытов с применением как минимум двух составных капилляров двух различных диаметров из одного и того же материала, а, во-вторых, проведения предварительных расчетных корректировок экспериментально определяемых величин c_x и нахождения их истинных аналогов.

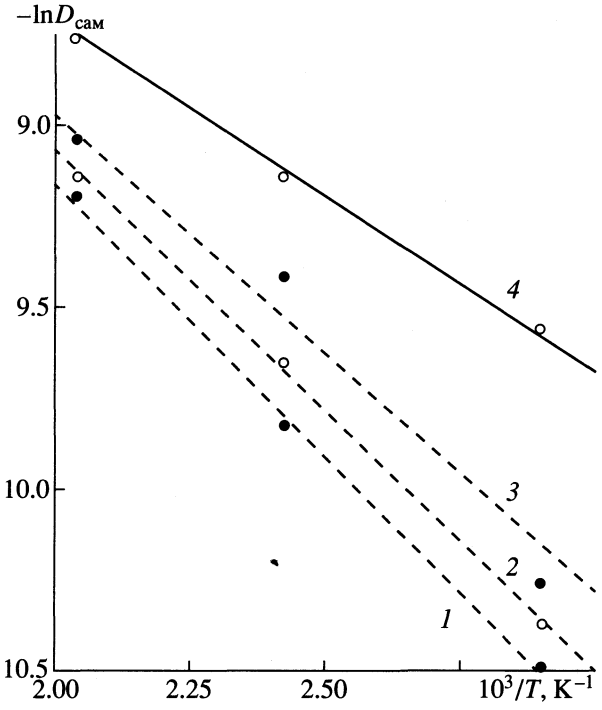


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии ($D_{сам}$) в жидком калии: *1*, *2* и *3* – опытные данные [3] для капилляров из стекла "пирекс" с внутренним диаметром 0.4, 0.6 и 0.8 мм соответственно, *4* – расчетные (истинные) значения $D_{сам}$, полученные с помощью корректирующих уравнений системы (2).

Можно показать, что последняя операция (в рамках предлагаемого варианта метода двух капил-

[1] За исключением локального рентгеноспектрального, когда содержание диффузанта определяется на оси капилляра.

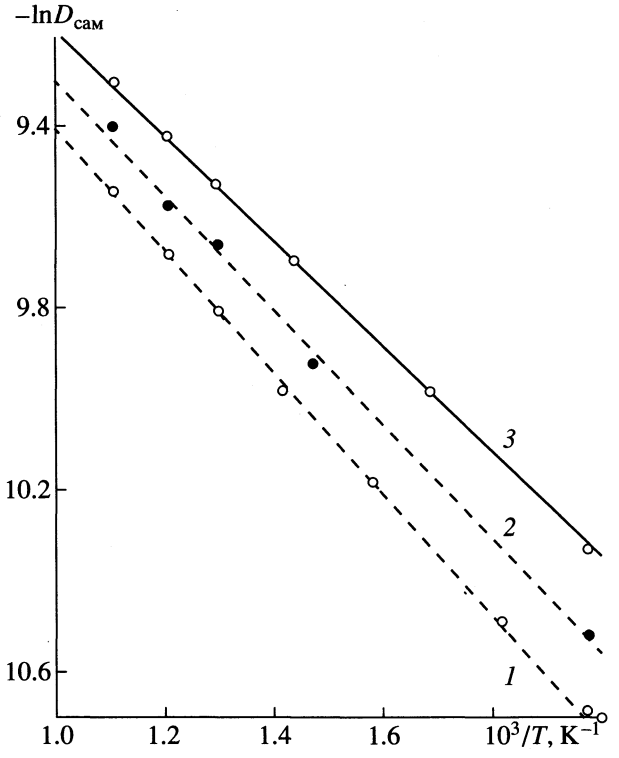


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии ($D_{сам}$) в жидком индии: *1* и *2* – экспериментальные данные [1] для муллитовых капилляров с внутренним диаметром 0.83 и 1.60 мм соответственно; *3* – истинные значения $D_{сам}$, полученные с помощью корректирующих уравнений системы (5).

ляров) должна проводиться раздельно для каждого из состыкованных в одной диффузионной ячейке капилляров. Это связано с тем, что в капилляре с исходно чистым жидким металлом текущие радиальные градиенты концентрации диффузанта соответствуют схеме рис. 1а, а в капилляре с исходной концентрацией диффузанта c_0 – схеме рис. 1б. Поэтому для корректировки величин c_x, определенных для капилляров первого вида (в которых при $\tau = 0$ имеем $c_0 = 0$), необходимо использовать систему уравнений, аналогичную системе (1). Подобную же операцию для капилляров второго вида (в которых при $\tau = 0$ имеем $c_0 > 0$) следует проводить с помощью системы уравнений, аналогичной системе (2).

Результативность такой корректировки можно показать на примере обработки опытных данных сообщения [1], в котором приводятся значения коэффициентов самодиффузии в жидком индии для интервала 507–901 K. В опытах [1] использовались муллитовые капилляры (из $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) с внутренними диаметрами 1.60 и 0.83 мм, выдерживаемые с расплавами при заданной температуре одинаковое время. Экспериментальные значения $D_{сам}$ для капилляров обоих диаметров в [1] находились раздельно с помощью следующих соотношений:

$$D_{сам} = (x/y)^2(1/4\tau),$$
$$c_x = (c_0/2)(1 - \mathrm{erf}\, y), \qquad (4)$$

где y – вспомогательная переменная, для отыскания которой привлекаются табулированные величины функции erf y, приводимые в математических справочниках. Корректировочные расчеты, приводимые нами ниже, выполнены для тех капилляров составных диффузионных ячеек работы [1], в которых диффузант отсутствовал в начале опытов. Комбинированием систем уравнений (1) и (4) получена система корректирующих соотношений:

$$(c_x)_{экс.1} d_1^2/(d_1 - 2\delta)^2 = \frac{c_0}{2}(1 - \mathrm{erf}\, y),$$
$$(c_x)_{экс.2} d_2^2/(d_2 - 2\delta)^2 = \frac{c_0}{2}(1 - \mathrm{erf}\, y). \qquad (5)$$

Можно показать, что левые части уравнений (5) представляют собою истинные величины c_x, т.е. истинные значения содержаний диффузанта в капиллярах 1 и 2 после опытов для выбранных расстояний x. Необходимые нам для исправления результатов исследования [1] величины c_x были найдены по опытным значениям $D_{сам}$ с помощью рабочих формул (4).

На рис. 3 представлена температурная зависимость истинного коэффициента самодиффузии в жидком индии (прямая *3*), полученная по описанной методике двух капилляров с использованием корректирующей системы уравнений (5). На рис. 3 приведены также аналогичные опытные данные (см. прямые *1* и *2* для каждого из примененных в [1] капилляров). Из сопоставления зависимостей рис. 3 непосредственно следует, что истинные величины $D_{сам}$ при всех исследованных температурах значительно превосходят экспериментальные. Рассматриваемые зависимости существенно отличаются и по энергиям активации процесса самодиффузии. Последнее количественно иллюстрируют следующие данные:

d, мм	1.6	0.83	
$A_{экс} \times 10^4$, $см^2/с$	3.25	3.18	(3.29)
E_D, Дж/моль	10500	11200	(9640)

Найденные при определении истинных величин $D_{сам}$ толщины пристеночных слоев в муллитовых капиллярах приведены ниже:

T, K	507	592	695	770	827	901
δ, мкм	63	56	47	45	42	39

Эти данные вполне удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью, из которой следует, что тепловой эффект кластерной ад-

сорбции для системы In(ж) – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ составляет – 4.6 кДж/моль.

В [2] методом составного капилляра изучена диффузия олова в сплаве системы In–Sn, содержащем 1.0 мас. % Sn. В опытах применяли (так же, как и в работе [1]) муллитовые капилляры двух диаметров – 1.60 и 0.83 мм. Величины c_x находили радиохимическим методом с использованием радиоактивного изотопа ^{113}Sn. Опыты с одновременным применением капилляров двух различных диаметров проведены в интервале 510–737 K. Экспериментально найденные значения коэффициентов диффузии олова в расплаве D_{Sn} для обоих капилляров представлены в таблице. Там же приведены и истинные значения D_{Sn}, вычисленные по методике двух капилляров с применением корректирующих уравнений системы (5). Наглядное сопоставление этих величин и их температурных зависимостей приведено на рис. 4 (см. зависимости *1–3*).

Анализ данных [2] и рис. 4 показывает, что искажения опытных значений коэффициентов диффузии вследствие пристеночного эффекта весьма значительны и в рассматриваемом случае. Так, экспериментальные значения D_{Sn} при d = = 1.60 мм и T = 510 K оказались заниженными по сравнению с истинными на 18%, а при T = 737 K – на 11%. Подобные различия для d = 0.83 мм составляют соответственно 20 и 31%. Различия в энергиях активации диффузии для зависимостей *1–3* рис. 4 передают следующие данные:

d, мм	1.6	0.83	
$A_{экс} \times 10^4$, $см^2/с$	2.52	2.70	(2.38)
E_D, Дж/моль	9150	10180	(8070)

Можно видеть, что серия опытов [2] с капиллярами диаметром 1.60 мм приводит к завышению величины E_D на ~10%, а с капиллярами диаметра 0.83 мм – на 20%.

В таблице приведены также толщины пристеночных слоев в муллитовых капиллярах при работе с расплавом индия с 1 мас. % Sn, полученные при обработке опытных данных [2] с помощью системы уравнений (5). С ростом температуры опытов (от 510 до 737 K) значения δ монотонно понижаются от 58 до 34 мкм. Соответствующая указанной тенденции теплота кластерной адсорбции равна – 7.8 кДж/моль. Интересно отметить, что для сопоставимых температур толщины пристеночных слоев в капиллярах из $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, использованных в [1, 2] в диффузионных опытах с чистым жидким индием и разбавленным раствором на его основе, оказались близки.

Значения δ и $\Delta H_{адс}$ для трех рассмотренных нами систем (K(ж) – стекло "пирекс", In(ж) – муллит, In(ж) – 1 мас. % Sn – муллит) по порядку величин хорошо согласуются между собой. Отмеченное обстоятельство принципиально согласуется с приведенным выше механизмом электростатического взаимодействия положительно заряженных кластеров жидких металлов с поверхностью оксидов и оксидных материалов с отрицательным потенциалом.

Значения коэффициентов диффузии олова ($D_{Sn} \times 10^5$, $см^2/с$) в сплаве In(ж) + 1.0 мас. % Sn по опытным данным [2] и системе корректирующих уравнений (5), а также значения толщин пристеночных слоев (δ) при различных температурах (d – внутренний диаметр капилляра, мм)

T, K	[2]		(5)	δ, мкм
	d = 1.60	d = 0.83		
510	2.77	2.57	3.57	58
587	3.69	3.23	4.55	47
644	4.82	4.04	5.26	42
737	5.96	5.18	6.34	34

Таким образом, разработанный на основе явления кластерной адсорбции метод двух капилляров, включающий в себя как методику проведения опытов, так и методику обработки опытных данных, значительно повышает надежность и

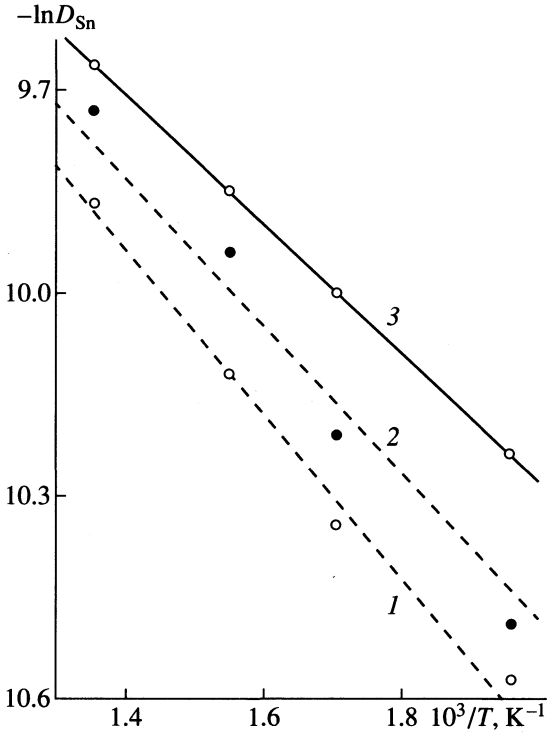


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии олова (D_{Sn}) в расплаве индия с 1.0 мас. % олова: *1* и *2* – опытные данные [2] для капилляров из $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ с внутренним диаметром 0.83 и 1.60 мм соответственно; *3* – истинные значения D_{Sn}, полученные с помощью корректирующих уравнений (5).

точность определений коэффициентов диффузии в металлических жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Careri G., Paoletti A., Vicentini M.* // Nuovo Cimento. 1958. V. 10. № 6. P. 1088.
2. *Vicentini M., Paoletti A.* // Ibid. 1959. V. 14. № 6. P. 1373.
3. *Rohlin J., Lodding A.* // Z. Naturforsch. 1962. B. 17A. № 11. S. 1081.
4. *Paoletti A., Vicentini M.* // Nuovo Cimento. 1959. V. 14. № 4. P. 748.
5. *Nachtrieb N.H.* // Adv. Phys. 1967. V. 16. № 62. P. 309.
6. *Архаров В.И., Ершов Г.С., Новохатский И.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 2. С. 366.
7. *Архаров В.И., Ершов Г.С., Новохатский И.А.* // Физика металлов и металловедение. 1971. Т. 31. № 3. С. 652.
8. *Новохатский И.А., Ладьянов В.И., Архаров В.И. и др.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 814.
9. *Новохатский И.А., Архаров В.И.* // Физика металлов и металловедение. 1971. Т. 31. № 6. С. 1263.
10. *Новохатский И.А., Архаров В.И., Кисунько В.З.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 334.
11. *Новохатский И.А., Архаров В.И., Ладьянов В.И.* // Там же. 1982. Т. 267. № 2. С. 367.
12. *Новохатский И.А., Архаров В.И., Кисунько В.З. и др.* // Там же. 1983. Т. 273. С. 920.
13. *Новохатский И.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2083.
14. *Архаров В.И., Новохатский И.А.* // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Научн. сообщ. Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 52.
15. *Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мороз Ю.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2256.
16. *Кайбичев А.В., Кадцын Ю.Г.* // Строение и свойства металлургических расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. Вып. 28. С. 61.
17. *Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Кузьминых Е.В.* // Изв. РАН. Металлы. 1997. № 1. С. 17.
18. *Новохатский И.А., Кисунько В.З.* // Там же. 1992. № 2. С. 172.
19. *Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Лавриенко И.А. и др.* Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении. Киев: Наук. думка. 1991. С. 276.
20. *Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мороз Ю.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 2002.
21. *Новохатский И.А., Ярошенко И.В.* // Тр. Одесского политехн. ун-та. Одесса: Изд. центр "ТЭС", 1998. Вып. I (5). С. 241.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1839–1844

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ТЕЛ С ФТОРОРГАНИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2000 г. Т. М. Рощина, А. Л. Астахов, К. Б. Гуревич, Г. В. Лисичкин

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

Поступила в редакцию 13.07.99 г.

Методом газовой хроматографии в области низких заполнений поверхности исследованы адсорбционные свойства политетрафторэтилена и химически модифицированного кремнезема с фторорганическим покрытием в сравнении с другими гидрофобными материалами. Показано, что политетрафторэтилен относится к неполярным материалам с наиболее низкой энергией адсорбции всех исследованных соединений, независимо от их химического строения.

Для решения многих актуальных задач современной науки, техники и технологии необходимы поверхности, обладающие лиофобными свойствами. Так, адсорбенты с высокогидрофобной поверхностью используются для эксклюзионной хроматографии белков; максимально олеофобные материалы чрезвычайно перспективны для создания ангиопротезов; адсорбенты с лиофобными порами можно применить в демпфирующих устройствах, рассеивающих энергию удара за счет проникновения жидкости в лиофобные микропоры [1, 2]. Известно, что наибольшей лиофобностью обладают поверхности, построенные из перфторированных углеводородных матриц [3, 4].

В настоящей работе методом газовой хроматографии при низких концентрациях адсорбированного вещества исследованы свойства поверхности пористых фторированных образцов разной природы: политетрафторэтилена и химически модифицированного кремнезема с фторорганическим покрытием в сравнении с другими гидрофобными материалами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы политетрафторэтилен марки Фторопласт-4 (Ф-4) (Кирово-Чепецкий химический комбинат, Россия) и кремнезем Силохром С-120 с химически привитыми полифторалкильными группами (состав привитой группы n-$C_6F_{13}(CH_2)_3(CH_3)_2Si$–, концентрация привитых групп 2.1 нм$^{-2}$ [5]).

Для сравнения исследованных фторсодержащих образцов с другими гидрофобными материалами в работе использованы данные, полученные при изучении адсорбционных свойств гексадецилсилохрома (концентрация привитых групп 2.4 нм$^{-2}$), графитированной термической сажи (ГТС) [6, 7] и сополимера стирола с дивинилбензолом–Хромосорба-101 [8]. Получение химически модифицированных кремнеземов и ряд их свойств описаны в [5].

Газохроматографические исследования проводили при температурах от 97.5 до 140.7°C на хроматографе "Хром-5" (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором и гелием в качестве газа-носителя. Перед заполнением стеклянной колонки (длина 1 м и диаметр 2.5 мм) с помощью водоструйного насоса фторопласт, колонку и стеклянную воронку охлаждали до 0°C. До исследования образцы прогревали в течение 30 ч при 180°C в токе гелия. Пробы вещества вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0.1–0.3 мл с помощью медицинского шприца.

Для исследования адсорбционных свойств поверхности образцов в качестве тестовых соединений выбраны *н*-алканы, ароматические углеводороды, кислород-, хлор- и азотсодержащие соединения. Определяли удельные удерживаемые объемы V_g, отнесенные к единице массы адсорбента; относительные удерживаемые объемы (по отношению к пентану) $\alpha_{R/ст}$; индексы удерживания Ковача I и начальные дифференциальные теплоты адсорбции q в области низких заполнений поверхности.

Энергию специфического взаимодействия ΔG^{sp} адсорбатов с поверхностью рассчитывали следующим способом [5, 6]:

$$\Delta G^{sp} = \Delta G^\circ - \Delta G^d,$$

где ΔG° – стандартная энергия Гиббса адсорбции вещества, ΔG^d – вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию адсорбции для этого вещества. Величину ΔG^d рассчитывали в приближении, что она равна стандартной энергии Гиббса адсорбции ΔG° реального или гипотетического *н*-алкана с тем же значением поляризуемости, что и исследуемое соединение. В качестве стандартного выбрано состояние, в котором кон-

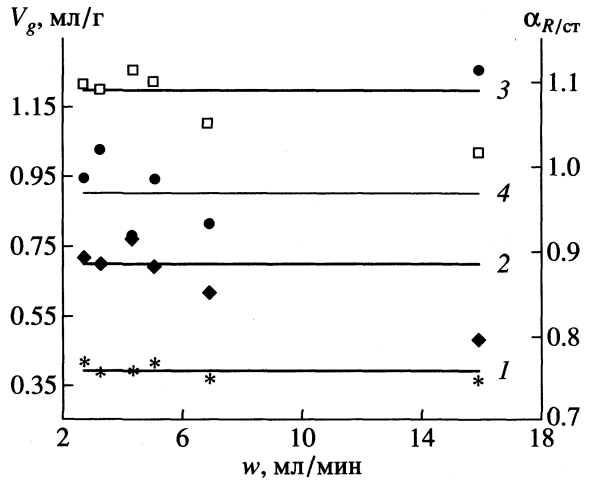


Рис. 1. Зависимости удельных объемов удерживания V_g (*1–3*) и относительных удерживаемых объемов $\alpha_{R/ст}$ (*4*) на Фторопласте-4 от скорости газа-носителя гелия w при 100°С. *1* – ацетонитрил, *2* – гексан, *3* – бензол, *4* – диэтиловый эфир.

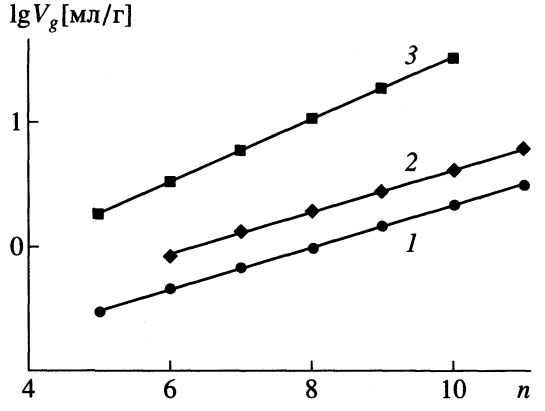


Рис. 2. Зависимости $\lg V_g$ от числа атомов углерода n в молекулах *н*-алканов на Фторопласте-4 (*1*), полифторалкилкремнеземе (*2*) и гексадецилкремнеземе (*3*) при 130°С.

центрации вещества в газовой фазе и в адсорбированном состоянии равны 1 мкмоль/мл и 1 мкмоль/г соответственно, причем при таком подходе значение ΔG^{sp} не зависит от выбора стандартного состояния.

Вклады различных молекулярных групп в удельный объем удерживания рассчитывали по уравнению [7]

$$\ln V_g = \sum_i n_i \ln V_{gi},$$

где V_g – удельный объем удерживания молекулы, V_{gi} – удельный объем удерживания i-й группы, n_i – число таких групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в случае исследования свойств поверхности полимеров методом газовой хроматографии важным является вопрос о достижении адсорбционного равновесия в динамических условиях. Одним из доказательств соответствия измеряемых удельных объемов удерживания константам Генри адсорбционного равновесия служит отсутствие влияния потока газа-носителя на величины удерживания [9, 10].

Как видно из рис. 1, разброс около среднего значения полученных на фторопласте величин V_g и $\alpha_{R/ст}$ не превышает 4–10%, если скорость газа-носителя w менее 6 мл/мин (прямые линии проведены через точки, соответствующие средним значениям V_g, измеренным при $w < 6$ мл/мин), при этом не наблюдается общей тенденции к увеличению V_g с уменьшением потока гелия. Учитывая, что на Ф-4 получены хорошие линейные зависимости $\lg V_g$ от числа атомов углерода в молекуле в ряду семи алканов (коэффициент корреляции при скорости газа-носителя 5.5 мл/мин равен 0.999, рис. 2), можно предположить, что при адсорбции изученных соединений на Ф-4 устанавливается равновесие [10].

Фторопласт-4 относится к непростым для изучения методом газовой хроматографии материалам. Он интенсивно заряжается статическим электричеством, что приводит к плохой сыпучести, слипанию частиц и даже образованию пустот в колонке при проведении опыта. В исследованном образце наблюдалось очень широкое распределение частиц по размерам (от 20 до 170 мкм – по данным, предоставленным заводом-производителем). Следствием этих свойств фторопласта является неравномерное заполнение колонки. Структура пор полимерных материалов, как правило, неоднородна, и фторопласт может содержать микропоры разных размеров. Все эти факторы влияют на степень размывания хроматографических пиков и могут служить причиной их асимметричности.

Действительно, на Ф-4 хроматографические пики практически всех соединений несимметричны, причем не только тех, которые способны к сильному специфическому взаимодействию (например, спиртов), но и *н*-алканов. Значения коэффициентов асимметрии, рассчитанные на середине высоты хроматографического пика, для большинства адсорбатов близки в пределах ошибки определения (1.2–1.8) во всем интервале исследованных скоростей газа-носителя. Однако следует отметить, что на время выхода всех тестовых соединений, независимо от их природы, не влияет величина пробы при изменении концентрации адсорбата в 20–30 раз. Поэтому, скорее всего, наличие "хвостов" на Ф-4 связано с различными

Таблица 1. Значения удельных объемов удерживания V_g (мл/г) на гексадецилкремнеземе (1), полифторалкилкремнеземе (2) и Фторопласте-4 (3) (t – температура колонки)

Адсорбат	t = 130°C			t = 100°C		
	1	2	3	1	2	3
Бензол	3.7	1.3	0.81	7.4	2.4	1.18
Толуол	7.0	2.0	1.26	15.4	4.9	2.13
Этилбензол	11.9	2.9	1.73	28.3	7.8	3.26
Хлорбензол	10.1	3.1	2.01	23.3	7.8	3.31
Четыреххлористый углерод	3.7	1.2	1.03	7.0	2.4	1.44
Хлороформ	2.8	1.0	0.70	5.5	2.0	0.91
Дихлорметан	1.6	–	0.44	2.9	1.3	0.56
Диэтиловый эфир	2.1	0.9	0.30	5.4	2.6	0.37
2-Метилпропан-2-ол	3.2	1.5	0.24	10.1	5.9	0.27
н-Бутан-1-ол	–	3.2	0.54	–	–	0.73
Метилэтилкетон	4.3	2.9	0.53	13.1	10.4	0.75
Ацетон	3.1	2.3	0.36	10.3	7.7	0.45
Этилацетат	3.6	2.3	0.56	10.0	7.6	0.82
Диоксан	13.3	5.4	0.92	55.5	19.7	1.36
Тетрагидрофуран	6.2	3.3	0.62	–	11.6	0.84
Нитрометан	2.8	2.4	0.59	7.6	6.0	0.80
Ацетонитрил	3.3	3.0	0.35	10.4	8.6	0.41

диффузионными причинами, а не с химической неоднородностью поверхности материала [10]. В связи с этим можно предположить, что измеряемый удерживаемый объем V_g отражает взаимодействие адсорбат–адсорбент при близких к нулевым заполнениях поверхности.

Мерой размывания хроматографических пиков и эффективности колонки служит высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) [10, 11]. На Ф-4 были исследованы зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя для ряда соединений (рис. 3). В случае гексана и бензола эффективность колонки растет с уменьшением скорости потока, т.е. соответствующие кривые имеют вид, характерный для микропористых адсорбентов [11]. Для пентана и полярных молекул наблюдается обычное, хотя и слабое, падение эффективности колонки при уменьшении потока гелия ниже 4 мл/мин. В целом эффективность колонки невелика и растет при переходе к более полярным молекулам, а с учетом изложенных выше результатов изучения влияния скорости потока на величины удерживания приемлемые для проведения хроматографического опыта значения скоростей газа-носителя находятся в области 4–6 мл/мин, что хорошо согласуется с данными [12].

В табл. 1 и на рис. 2 приведены значения удельных объемов удерживания V_g на Ф-4, а также на силохромах с привитыми полифторгексильными и гексадецильными группами. Величины V_g большинства исследованных тестовых соединений уменьшаются при переходе от гексадецилкремнезема к полифторалкилкремнезему и наиболее низки на Ф-4. Эти результаты соответствуют представлению о том, что к характерным особенностям фторсодержащих материалов относятся очень низкие величины энергии межмолекулярных взаимодействий с веществами различной природы [3].

Для изучения способности твердых материалов к различным видам межмолекулярного взаи-

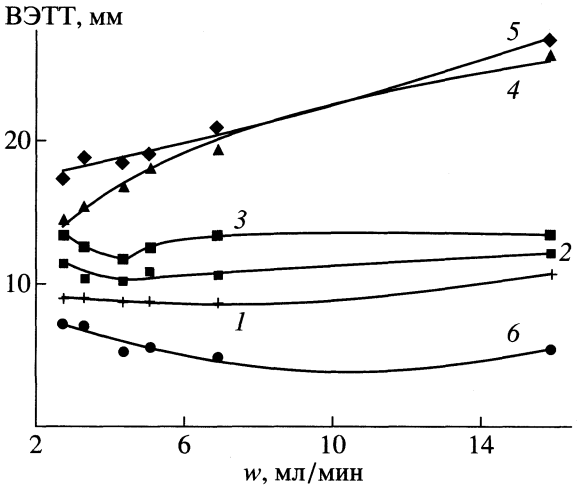


Рис. 3. Зависимости ВЭТТ на Фторопласте-4 от скорости газа-носителя гелия w при 100°C; *1* – ацетонитрил, *2* – диэтиловый эфир, *3* – пропанол-*2*, *4* – пентан, *5* – бензол, *6* – гексан.

Таблица 2. Индексы удерживания (I) и вклады энергии специфического взаимодействия (ΔG^{sp}, (кДж/моль) на гексадецилкремнеземе (1), полифторалкилкремнеземе (2) и Фторопласте-4 (3) при 100°C

Адсорбат	I			$-\Delta G^{sp}$		
	1	2	3	1	2	3
Бензол	310	684	709	1.89	2.66	3.21
Этилбензол	808	891	891	1.74	2.67	2.85
Хлорбензол	779	895	894	3.23	4.34	4.62
Хлороформ	567	628	675	3.18	3.38	4.4
Диэтиловый эфир	564	664	502	2.63	3.59	1.04
2-Метилпропан-2-ол	656	817	442	4.72	6.24	0.13
Метилэтилкетон	694	948	627	6.21	8.84	3.87
Этилацетат	655	890	644	4.66	7.37	3.59
Диоксан	907	1100	734	10.24	10.77	5.37
Тетрагидрофуран	–	989	648	–	9.75	4.53
Нитрометан	615	860	640	8.26	10.31	7.14
Ацетонитрил	661	929	520	9.88	11.89	5.59

модействия используют разные подходы. В первую очередь, остановимся на наиболее популярном в газовой хроматографии методе оценки "полярности" сорбентов – сравнении индексов удерживания Ковача I [12]. Поскольку данные, полученные при разных температурных режимах и для представителей разных классов органических соединений, хорошо коррелируют между собой, здесь и далее приведены результаты для отдельных тестовых молекул при одной температуре.

Как следует из табл. 2, наблюдается заметное падение I для молекул, способных к ориентационному взаимодействию и особенно к образованию водородных связей, на Ф-4 относительно химически модифицированных кремнеземов, за исключением ароматических и хлорсодержащих соединений. Полученные данные позволяют предположить, что супергидрофобные фторсодержащие кремнеземы [4] являются более полярными, чем исследуемый образец фторопласта.

Во многих работах, посвященных исследованию химии поверхности разнообразных твердых тел, в том числе полимеров, полуколичественно оценивают вклады энергии специфического взаимодействия ΔG^{sp} в общую энергию адсорбции [5, 6, 13]. К преимуществам оценки полярности материалов с помощью расчета ΔG^{sp} относится то, что при таком подходе можно пренебречь вкладом дисперсионного взаимодействия. Кроме того, как и при применении I, нет необходимости в учете величины удельной поверхности. Значения ΔG^{sp} на фторорганических поверхностях и гексадецилкремнеземе приведены в табл. 2. Как и при сопоставлении индексов удерживания, следует отметить относительно сильное взаимодействие ароматических и хлорсодержащих соединений с поверхностью фторопласта. Однако роль специфических взаимодействий с кислород- и азотсодержащими соединениями ослабевает в следующем порядке: полифторалкилкремнезем > > гексадецилкремнезем > Ф-4. Вклады энергии специфического взаимодействия ΔG^{sp} на фторопласте уменьшаются относительно силохрома с привитыми полифторалкильными группами в 1.5–3 раза, что свидетельствует о заметном ослаблении ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий при переходе от частично фторированных к полностью фторированным поверхностям.

Различия в адсорбционной способности алкильных и фторалкильных кремнеземов можно объяснить, если учесть неравномерное распределение электронной плотности в частично фторированных привитых группах ($-CH_2^{\delta+}-CF_2^{\delta-}-$). Это увеличивает полярность привитого фторорганического слоя по сравнению с алкильным благодаря появлению довольно высокого дипольного момента, который, вероятно, близок к дипольному моменту частично фторированных этанов (≈2.3 D). Исследования адсорбционных свойств поверхности сополимера полиэтилена и политетрафторэтилена [14], а также газохроматографические свойства фторсилоксана OV-210 [12] подтверждают наше предположение о существенной роли диполь-дипольных взаимодействий в системах с участием полифторалкилкремнезема. Однако такое объяснение правильно, если степень экранирования остаточных силанольных групп поверхности близка для алкильного и фторалкильного кремнеземов.

Для количественной оценки свойств поверхности и сравнения сорбентов в последние годы часто используют расчет вкладов отдельных фрагментов и функциональных групп молекулы в термодинамические характеристики адсорбции согласно аддитивной схеме [7]. К очевидным достоинствам такого подхода можно отнести его простоту и удобство расчета. Этот метод приемлем для прогнозирования величин удерживания других соединений на основании уже имеющихся данных. Как следует из табл. 3, инкременты $-CH_2$-звеньев, определяющие вклад дисперсионного взаимодействия, наиболее низки на фторсодержащих материалах и много меньше, чем на поверхности ГТС [7]. Вклады всех функциональных групп минимальны на Ф-4 по сравнению с гидрофобизованными кремнеземами. Следовательно, переход от силохрома с химически привитыми полифторалкильными группами, содержащего экранированные гидроксильные группы поверхности, к полностью фторированной поверхности фторопласта приводит к ослаблению всех видов межмолекулярного взаимодействия, что вполне соответствуют общей тенденции уменьшения величин удерживания на фторопласте по отношению к остальным изученным адсорбентам (табл. 1).

Сравнение значений на одном из самых неполярных и однородных адсорбентов – ГТС [6, 7] – с соответствующими величинами для фторопласта показывает, что ряд инкрементов функциональных групп при адсорбции на Ф-4 даже ниже, чем на ГТС. Эти данные также свидетельствуют об однородности поверхности исследованного образца фторопласта и о практическом отсутствии на ней примесей или остаточных кислородных комплексов.

Из температурных зависимостей V_g на Ф-4 и химически модифицированных кремнеземах были рассчитаны теплоты адсорбции ряда соединений. В табл. 4 приведены также значения q для этих же веществ на Хромосорбе-101 [8] и ГТС [6]. Результаты показывают, что к необычным свойствам Фторопласта-4 относятся очень низкие энергии адсорбции всех тестовых молекул, причем теплоты адсорбции заметно ниже, чем теплоты конденсации L соединений (приведены L для средней температуры измерений). Следовательно, межмолекулярные взаимодействия адсорбат–поверхность Фторопласта-4 значительно слабее, чем взаимодействия молекул в жидкости.

Теплоты адсорбции для традиционных пар бензол–гексан, диэтиловый эфир–пентан (соединения с относительно близкими размерами и поляризуемостью) близки на Фторопласте-4. Следовательно, можно предположить, что наличие π-связей в молекуле бензола или свободной электронной пары на атоме кислорода в молекуле диэтилового эфира не вносит заметного вклада в теплоты адсорбции на фторопласте, а преобладающую роль играет дисперсионное взаимодействие, как и на других неполярных адсорбентах, таких как ГТС и Хромосорб-101.

Таблица 3. Вклады молекулярных групп ($\ln V_{gi}$) в удерживаемый объем на гексадецилкремнеземе (1), полифторалкилкремнеземе (2), Фторопласте-4 (3) и ГТС (4) при 100°С [7]

Группа	1	2	3	4
$-CH_2-$	0.67	0.54	0.55	1.31
–O–	1.10	1.34	0.54	0.68
$>C(CH_3)OH$	3.07	3.20	1.30	1.06
>C=O	2.77	3.35	1.80	2.16
–COO–	2.39	3.06	1.88	2.47
–CN	2.73	2.96	0.43	0.67
$-NO_2$	2.41	2.61	1.09	0.87

Таблица 4. Теплоты адсорбции (q, кДж/моль) на гексадецилкремнеземе (1), полифторалкилкремнеземе (2), Фторопласте-4 (3), ГТС (4) [6] и Хромосорбе-101 (5) [8] и теплоты конденсации (L,кДж/моль) при 100°С

Адсорбат	1	2	3	4	5	L
Пентан	23.2	23.6	13.0	33.5	43.1	18.7
Гексан	28.8	26.6	18.2	38.4	49.4	23.5
Гептан	33.1	30.5	23.5	44.0	56.0	28.0
Бензол	25.8	30.0	18.0	36.2	45.1	25.6
Диэтиловый эфир	36.8	41.4	15.5	32.0	47.3	18.3

Таким образом, все использованные в работе подходы к сравнительной оценке свойств поверхности Ф-4 и других гидрофобных материалов дают согласующиеся результаты и позволяют сделать вывод о том, что Фторопласт-4 является неполярным материалом с очень низкой энергией адсорбции молекул разной природы. На первый взгляд, это дает возможность отнести Фторопласт-4 к одному из наиболее гидрофобных и лиофобных, а, следовательно, и перспективных для получения демпфирующих систем материалов. Однако следует учесть, что наши результаты относятся к области низких заполнений поверхности, т.е. получены "на микроуровне", а для более полной картины было бы интересно исследовать такие физико-химические свойства образцов, как, например, их смачиваемость.

Авторы выражают благодарность за поддержку работы программе, "Коперник" и А.А. Сердану – за помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
2. *Ерошенко В.А.* // Докл. АН УССР. Сер. А. 1990. № 10. С. 77.
3. Соединения фтора: Синтез и применение / Под ред. Н. Исикавы. М.: Мир, 1990. 407 с.
4. *Фадеев А.Ю., Ерошенко В.А.* // Журн. РХО им. Д.И. Менделеева. 1995. Т. 39. С. 93.
5. *Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y. et al.* // J. Chromatog. 1999. V. 844. P. 225.
6. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
7. *Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1680.
8. *Gvozdovich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I.* // Chromatographia. 1978. № 11. P. 137.
9. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев.: Наук. думка, 1976. 126 с.
10. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
11. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.
12. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. 2 т. 480 с.
13. *Dong S., Brendle M., Donnet J.B.* // Chromatographia. 1989. № 28. P. 469.
14. *Улинская Н.Н., Шадрина Н.Е., Корсаков В.Г.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 6. С. 1088.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1845–1851

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ СМЕСИ КРИПТОНА И КСЕНОНА НА ЦЕОЛИТЕ NaX В ПРИБЛИЖЕНИИ ИДЕАЛЬНОГО АДСОРБЦИОННОГО РАСТВОРА

© 2000 г. Е. А. Устинов*, Л. А. Ващенко**, В. В. Катальникова**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

**Национальная академия наук Украины, Физико-технический институт низких температур, Харьков

Поступила в редакцию 15.07.99 г.

Равновесная адсорбция чистых газов криптона и ксенона и их бинарных смесей на цеолите NaX при 170 и 220 K рассмотрена на основе статистической термодинамики. Показано, что неоднородность адсорбционного поля в полостях цеолита не вызывает перегруппировки молекул вследствие подобного характера взаимодействия молекул Kr и Xe с адсорбентом, в результате – почти идеальное поведение молекулярной смеси в полостях цеолита и всей макроскопической системы в целом с позиций концепции идеального адсорбционного раствора. Предложен способ построения инвариантных кривых, отображающих весь массив экспериментальных данных при постоянных температурах.

Ранее нами рассмотрены с позиций статистической термодинамики закономерности равновесной адсорбции на цеолите NaX бинарных смесей O_2–N_2 [1] и CO_2–C_2H_6 [2–4]. В обоих случаях обнаружено существенное отклонение от идеального поведения, проявившееся в отрицательных значениях избыточных термодинамических функций. Как было отмечено, уменьшение энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии обязано неоднородности адсорбционного поля внутри отдельных полостей и различию характера взаимодействия с этим полем молекул разных веществ. Так, потенциал взаимодействия квадрупольных молекул азота и диоксида углерода с катионами растет по абсолютной величине с уменьшением расстояния до них очень быстро, тогда как для неполярных молекул этана и кислорода это не характерно. Поэтому происходит пространственная перегруппировка молекул бинарных смесей в объеме каждой полости таким образом, что уменьшается внутренняя энергия, энтропия и энергия Гельмгольца по сравнению со случаем равновероятного распределения молекул.

В известном смысле все неидеальные системы уникальны, поскольку каждая из них характеризуется своими, в общем случае неповторимыми зависимостями избыточных термодинамических функций от числа молекул, состава молекулярной смеси в полости и температуры. С этой точки зрения, представляет интерес анализ заведомо почти идеальной системы, какой является смесь криптона и ксенона в полостях цеолита. Именно такая система позволяет оценить возможности предсказания важнейших зависимостей на основе феноменологического (модель идеального адсорбционного раствора (IAST) [5]) и статистических подходов [1, 2, 6].

Экспериментальные измерения адсорбции индивидуальных газов и газовых смесей проводились в статических условиях объемным методом на кристаллическом синтетическом цеолите NaX с модулем SiO_2/Al_2O_3 = 2, 3, синтезированном в НИОХИМ. Число больших полостей a_0, приходящихся на 1 кг образца, принятое в последующих расчетах, составило 0.59 моль. В случае адсорбции газовой смеси анализ равновесной газовой фазы осуществлялся без отбора пробы. Экспериментальная установка [7] состоит из ампулы с адсорбентом, помещенной в криостат, манометров для определения равновесного давления газа в интервале от 10^{-4} до 65 кПа, газоанализатора, определяющего состав газовой фазы над адсорбентом, циркуляционного насоса, предназначенного для ускорения установления адсорбционного равновесия, и стандартной аппаратуры, позволяющей измерять остаточное давление, регулировать уровни ртути в ртутных приборах. Установка изготовлена из молибденового стекла и помещена в воздушный термостат с температурой 28 ± 0.1°C. Главной частью установки является газоанализатор, в котором в качестве чувствительных датчиков используются термисторы СТ-3-18, позволяющие определять концентрацию компонентов газовой смеси с абсолютной погрешностью до 0.1%. Перед проведением экспериментальных измерений проведена калибровка объема адсорбционной части установки в интервале от 77.3 до 300 K. Исследуемый адсорбент подвергался тщательной откачке при 380–400°C до остаточного давления $<10^{-4}$ Па в течение 40 ч. Температура криостата

измерялась платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-1 и поддерживалась с помощью электронного устройства с точностью 0.02 K.

Методика измерений сводилась к следующим операциям: приготовлению известной порции газа в калиброванном заранее объеме, введению поочередно порций газа в систему с известным объемом и определенным количеством адсорбента, измерению равновесного давления, температуры адсорбента и, в случае адсорбции газовой смеси, состава газовой фазы. Особенность измерений адсорбции смеси газов состоит в том, что в отдельных сериях в систему порциями вводили один из компонентов, тогда как количество второго компонента оставалось постоянным (но при этом он перераспределялся между адсорбентом и свободным объемом адсорбционной части). Равновесие достигалось за 2–3 ч при неизменности давления и показаний газоанализатора в течение 1.5–2 ч. Величины адсорбции отдельных компонентов вычислялись по уравнению состояния Клапейрона, а для высоких давлений поправка на неидеальность газовой фазы учитывалась вторым вириальным коэффициентом. Для области низких давлений в значение равновесного давления вводилась поправка на транспирацию [8, 9]. Таким образом, максимальная относительная ошибка величины адсорбции, как в случае индивидуальных компонентов, так и при адсорбции смеси составляет 0.37%. Измерения равновесной адсорбции индивидуальных газов Kr и Xe проводились в области температур от 140 до 270 K, а их смесей – при температурах 170 и 220 K. Некоторые результаты анализа полученных данных приведены в [10–12].

Полагая газовую фазу идеальной, развернутую форму уравнений равновесной бинарной адсорбции можно записать в следующем виде:

$$a_1 = a_0\xi^{-1}\sum_i\sum_j ip_1^ip_2^j\exp[-\Delta F_{i,j}/k_BT],$$

$$a_2 = a_0\xi^{-1}\sum_i\sum_j jp_1^ip_2^j\exp[-\Delta F_{i,j}/k_BT], \qquad (1)$$

$$\xi = \sum_i\sum_j p_1^ip_2^j\exp[-\Delta F_{i,j}/k_BT].$$

Здесь a_1 и a_2 – величина сорбции компонентов 1 и 2 соответственно, моль/кг; p_1 и p_2 – парциальные давления компонентов в газовой фазе, Па; a_0 – число полостей в единице массы цеолита, деленное на число Авогадро N_A, моль/кг; ξ – большая статистическая сумма, отнесенная к одной полости; $\Delta F_{i,j} = F_{i,j} - i\mu_1^\circ(T) - j\mu_2^\circ(T)$ – изменение энергии Гельмгольца $(F_{i,j})i$ молекул компонента 1 и j молекул компонента 2 в полости, Дж; T – температура, K; $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/K – константа Больцмана; $\mu_1^\circ(T)$ и $\mu_2^\circ(T)$ – стандартные значения химических потенциалов компонентов смеси.

Система уравнений (1) может быть сведена и к адсорбции одного компонента. Так, если адсорбируется чистый компонент 1, то экспоненты под знаком сумм будут включать только величины $\Delta F_{i,0}$ (число молекул j компонента 2 в полости равно нулю). Точно так же, при адсорбции чистого компонента 2 экспоненты под каждым знаком суммы будут включать только величины $\Delta F_{0,j}$ (число i молекул компонента 1 в полости равно нулю). Обработка изотерм чистых компонентов, например, методом наименьших квадратов позволяет с достаточной точностью определить набор всех значений величин $\Delta F_{i,0}$ и $\Delta F_{0,j}$. Если теперь задать правило расчета изменения энергии Гельмгольца $\Delta F_{i,j}$ для произвольной комбинации числа i молекул компонента 1 и j молекул компонента 2, то тем самым будет сформулирован алгоритм априорного расчета равновесной адсорбции бинарной смеси с помощью системы уравнений (1). Ранее [1] на основе применения постулата IAST о выполнении закона Рауля на линиях постоянного значения давления в адсорбционной фазе Π (spreading pressure) к системе уравнений (1) было получено следующее соотношение:

$$\Delta F_{i,j} = \frac{1}{i+j}[i\Delta F_{i+j,0} + j\Delta F_{0,i+j}] - k_BT\ln\frac{(i+j)!}{i!j!} + (i+j)\bar{F}_{i,j}^E. \qquad (2)$$

Здесь $\bar{F}_{i,j}^E$ – избыточная удельная энергия Гельмгольца, которая введена из соображений общности. Для идеальной смеси эта избыточная энергия равна нулю, и величину $\Delta F_{i,j}$ можно рассчитать по уравнению (2), исходя лишь из экспериментальных данных по адсорбции чистых компонентов. Входящая в уравнение (2) величина

$$S' = k_B\ln\frac{(i+j)!}{i!j!}$$

является энтропией смешения и по физическому смыслу близка к больцмановскому определению энтропии как произведению константы Больцмана и логарифма числа перестановок молекул смеси (внутри отдельной полости). Идеальное поведение адсорбционного раствора реализуется в случае, когда неоднородность адсорбционного поля не нарушает равновероятного пространственного распределения молекул. Это возможно при одинаковом типе взаимодействия молекул разных веществ с цеолитом.

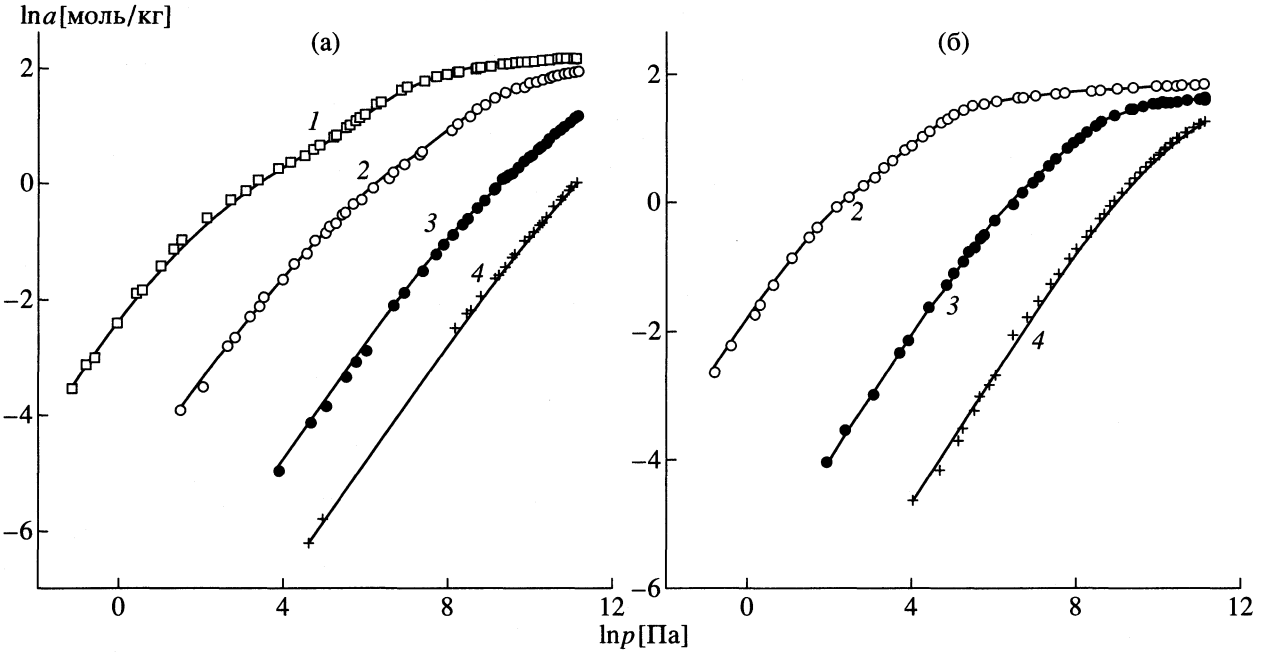


Рис. 1. Изотермы криптона (а) и ксенона (б) на цеолите NaX при 140 (*1*), 170 (*2*), 220 (*3*) и 270 K (*4*); линии – корреляция по модели статистической термодинамики для найденных методом наименьших квадратов зависимостей энтропии и внутренней энергии молекул в полости от их числа.

Для изменения внутренней энергии и энтропии смеси i молекул компонента 1 и j молекул компонента 2 в одной полости можно записать следующие выражения:

$$\Delta U_{i,j} = \frac{1}{i+j}[i\Delta U_{i+j,0} + j\Delta U_{0,i+j}] + (i+j)\bar{U}^E_{i,j}, \quad (3)$$

$$\Delta S_{i,j} = \frac{1}{i+j}[i\Delta S_{i+j,0} + j\Delta S_{0,i+j}] - k_B \ln\frac{(i+j)!}{i!j!} + (i+j)\bar{S}^E_{i,j}. \quad (4)$$

Полученную систему уравнений можно использовать для предсказания адсорбции бинарных смесей по информации об адсорбции чистых компонентов, если существуют основания считать эту смесь близкой к идеальной. Однако очень часто подобные расчеты требуют надежного определения термодинамических функций индивидуальных компонентов при высоких значениях (близких к предельному значению) числа молекул в полости цеолита. Такую информацию не всегда удается получить из индивидуальных изотерм, поэтому приходится осуществлять экстраполяцию этих изотерм в область очень высоких давлений, где экспериментальные измерения затруднены. Следствием этого оказывается потеря точности в предсказании адсорбции смеси. С подобными же трудностями постоянно сталкивается теория идеального адсорбционного раствора.

В этой связи представляет интерес иная постановка задачи. Экспериментальные данные по адсорбции чистых компонентов и их смесей дополняют друг друга. Этим можно воспользоваться для того, чтобы восполнить недостающую информацию по адсорбции чистых компонентов в области высоких давлений и более надежно определить все термодинамические функции, относящиеся как к индивидуальным компонентам, так и к смесям. Сформулированный подход был использован применительно к обсуждаемой системе Kr–Xe–NaX. Зависимости термодинамических функций (изменения энтропии и внутренней энергии) от числа молекул в полости были аппроксимированы в виде следующих полиномов:

$$\Delta S_{i,0} = \sum_{k=1}^{7} b_k^{(Kr)} i^k, \quad \Delta U_{i,0} = \sum_{k=1}^{4} c_k^{(Kr)} i^k,$$
$$\Delta S_{0,j} = \sum_{k=1}^{7} b_k^{(Xe)} j^k, \quad \Delta U_{0,j} = \sum_{k=1}^{4} c_k^{(Xe)} j^k. \quad (5)$$

В приведенных выражениях предполагалось, что изменения энтропии и внутренней энергии не зависят от температуры. Однако изменение энергии Гельмгольца зависит от температуры и, очевидно, может быть выражено следующим образом:

$$\Delta F_{i,0} = \Delta U_{i,0} - T\Delta S_{i,0}, \quad \Delta F_{0,j} = \Delta U_{0,j} - T\Delta S_{0,j}. \quad (6)$$

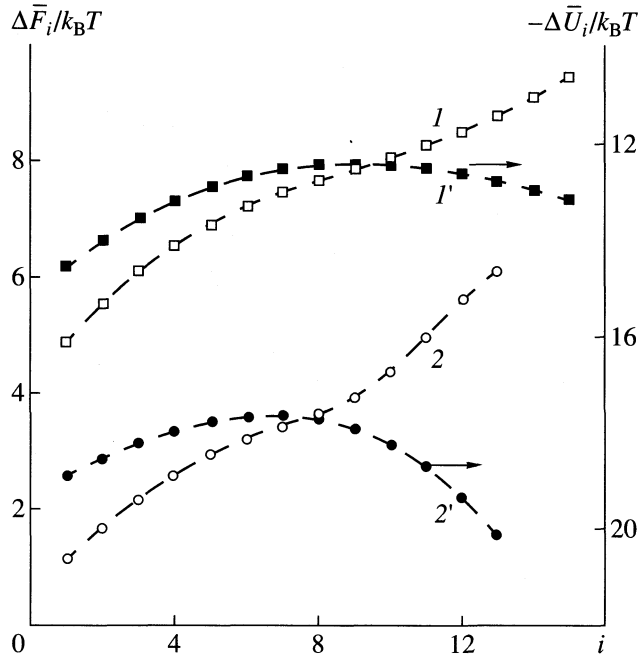


Рис. 2. Зависимости удельной энергии Гельмгольца (*1*, *2*) и удельной внутренней энергии (*1'*, *2'*) от числа молекул в полости цеолита при 170 K для криптона (*1*, *1'*) и ксенона (*2*, *2'*).

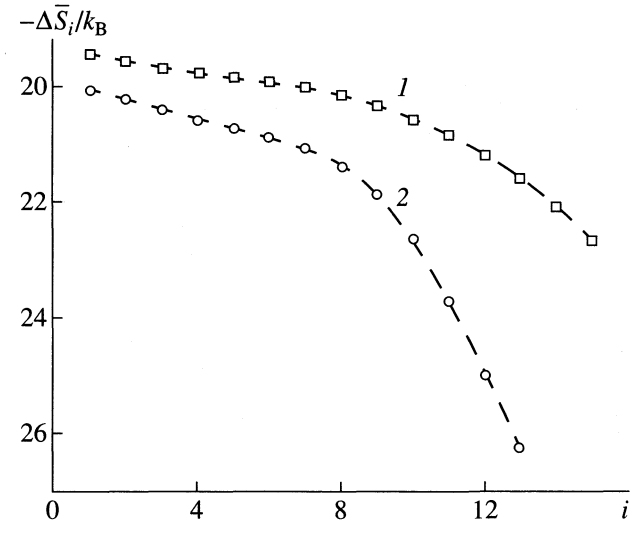


Рис. 3. Зависимость удельной энтропии от числа молекул в полости цеолита для криптона (*1*) и ксенона (*2*).

Избыточные значения энтропии и внутренней энергии искали в следующем виде

$$\bar{S}^E_{i,j} = \alpha ij/(i+j), \quad \bar{U}^E_{i,j} = \beta ij/(i+j). \qquad (7)$$

Поскольку рассматриваемая система близка к идеальной, то по одной константе на эти величины (α и β) достаточно. Общее количество подбираемых констант равно в данном случае 24. Использовался метод наименьших квадратов, причем минимизации подвергалась сумма квадратов отклонений логарифмов расчетных и экспериментальных значений давления каждого компонента в газовой фазе. Обрабатывали одновременно все имеющиеся данные (более 400 точек) при всех температурах, как для индивидуальных компонентов, так и для смесей.

Некоторые результаты такой комплексной обработки приведены на рис. 1. Линии являются результатом обратного пересчета изотерм по коэффициентам $b_k^{(Kr)}$, $c_k^{(Kr)}$, $b_k^{(Xe)}$, $c_k^{(Xe)}$, которые, как уже было отмечено, определены по данным об адсорбции как чистых компонентов, так и их смесей. Видно, что достигнутое согласие расчета и опыта очень хорошее. Естественно, среднеквадратичное отклонение можно еще уменьшить, если каждую изотерму обработать по отдельности. Однако в этом случае была бы полностью утеряна достоверность термодинамических функций в области высоких заполнений. Для индивидуальных компонентов эти функции представлены на рис. 2, 3. Так, на рис. 2 для 170 K показан характер изменения удельной энергии Гельмгольца для криптона и ксенона от числа молекул в полости. Предельные числа молекул в полости цеолита NaX для этих компонентов соответственно равны 15 и 13. Возрастающий характер этих кривых типичен для подавляющего числа систем. То, что энергия Гельмгольца ксенона при одном и том же числе молекул в полости меньше, свидетельствует о его лучшей сорбируемости.

На рис. 2 приведены также зависимости удельной внутренней энергии Kr и Xe от числа молекул в полости. Первоначальный рост этой функции для того и другого компонента связан с неоднородностью адсорбционного поля. Последующие молекулы сорбируются в оставшемся объеме полости, где адсорбционное поле слабее, а, поскольку потенциал взаимодействия молекулы с этим полем отрицательный, увеличение числа молекул приводит к возрастанию средней потенциальной энергии, приходящейся на одну молекулу. Однако дальнейший рост числа молекул в одной и той же полости приводит к усилению взаимодействия этих молекул друг с другом. В результате после достижения максимума удельная внутренняя энергия с увеличением числа молекул начинает уменьшаться. Это особенно хорошо видно для ксенона.

Данные рис. 3 иллюстрируют монотонное уменьшение энтропии, приходящейся на одну молекулу с ростом плотности адсорбированного вещества. Рост числа молекул в полости приводит к их пространственному упорядочиванию, что вполне закономерно сопровождается уменьшением энтропии, как меры хаотичности структуры.

Переходя к анализу равновесной адсорбции смеси, отметим, что рассматриваемая система довольно близка к идеальной. Найденное методом наименьших квадратов значение $\alpha = -6.83 \times \times 10^{-25}$ Дж/К, соответственно $\beta = -1.76 \times 10^{-22}$ Дж. Все избыточные термодинамические функции для этих значений оказываются отрицательными, но довольно малыми по абсолютной величине. Так, если в полости находится по 5 молекул Kr и Xe, то в пересчете на 1 моль избыточная внутренняя энергия составит всего –266 Дж, а избыточная энергия Гельмгольца окажется равной –90.7 Дж. Отрицательное отклонение от идеального поведения указывает на незначительную тенденцию к перегруппировке молекул в неоднородном поле полостей цеолита под влиянием различия размеров молекул и характера их взаимодействия с адсорбентом.

Почти идеальное поведение адсорбированной смеси дает основание для использования модели идеального адсорбционного раствора. В [1] было показано, что точное соответствие модели IAST и статистического подхода (при нулевых значениях избыточных термодинамических функций) достигается только при условии подобия изотерм чистых компонентов, когда для одной и той же степени заполнения давления компонентов различаются в одно и то же количество раз. Конечно, в общем случае данное условие не реализуется, но в количественном отношении это не приводит к существенным расхождениям. Если система идеальна с точки зрения статистического подхода, то она окажется почти идеальной и в модели IAST, хотя и обнаружит небольшое положительное отклонение от закона Рауля. И наоборот, система, идеальная с позиций IAST, проявит незначительное отрицательное отклонение в рамках статистического подхода. В любом случае макроскопический подход IAST дает, хотя и ограниченное, но в целом верное представление о поведении действительно идеальной системы. В этой связи целесообразно рассмотреть некоторые следствия IAST.

Как известно, в модели идеального адсорбционного раствора закон Рауля постулируется на линиях постоянного давления П в адсорбционной фазе:

$$p_1 = p_1^\circ x_1, \quad p_2 = p_2^\circ x_2, \tag{8}$$

где x_1 и x_2 – мольные доли компонентов в адсорбционной фазе; p_1° и p_2° – давления чистых компонентов, но при таком же давлении П, что и для смеси. Следовательно, при постоянной температуре отношение p_1/x_1 зависит только от П. То же утверждение справедливо и для отношения p_2/x_2. Таким образом, между этими двумя отношениями появляется однозначная зависимость, что

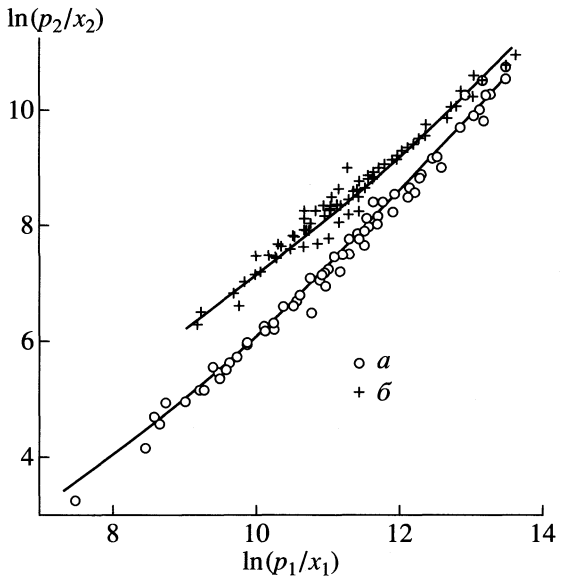


Рис. 4. Инвариантные зависимости $p_2^\circ = p_2/x_2$ от $p_1^\circ = p_1/x_1$, соответствующие теории идеального адсорбционного раствора IAST при 170 (*а*) и 220 K (*б*). Нижние индексы: *1* – Kr, *2* – Xe.

является очень удобным способом визуализации экспериментальных данных по адсорбции бинарных смесей, которые в общем случае требуют трехмерных координат. Это иллюстрируется на рис. 4, на котором в логарифмических координатах представлены две кривые для 170 и 220 K. Такая форма представления позволяет судить о качестве экспериментальных данных и правдоподобности гипотезы об идеальном поведении адсорбционной фазы. Очень часто подобные кривые близки к прямым линиям. Можно показать, что в этом случае отношение парциальных мольных объемов компонентов в адсорбционной фазе постоянно и равно тангенсу угла наклона соответствующей прямой. В общем случае, как это следует из анализа уравнения Гиббса, справедливы следующие соотношения:

$$a_1^\circ = a_1 + f a_2, \quad a_2^\circ = a_2 + f^{-1} a_1, \tag{9}$$

где

$$f = \frac{d\ln(p_2/x_2)}{d\ln(p_1/x_1)}. \tag{10}$$

В выражениях (9) a_1°, a_2° соответствуют величинам сорбции чистых компонентов при таком же давлении П, что и для смеси. Воспользоваться соотношениями (9), (10) можно следующим образом. Построив кривую, изображенную на рис. 4, можно определить тангенс угла наклона для какого-либо экспериментального значения $\ln(p_1/x_1)$. Затем по первому из соотношений (9)

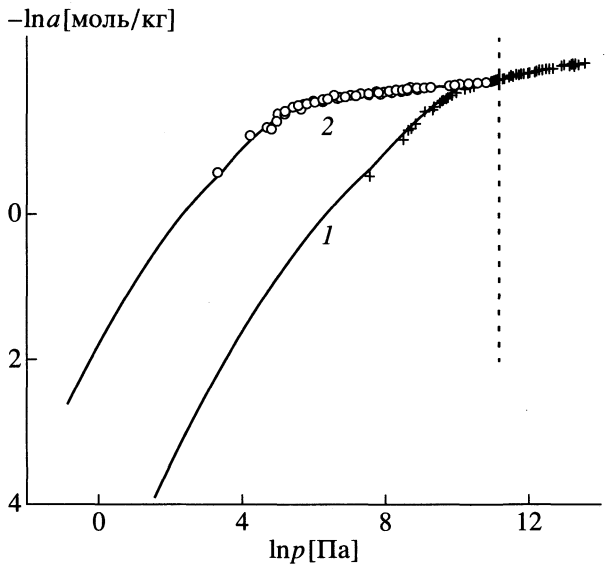


Рис. 5. Изотермы адсорбции криптона (*1*) и ксенона (*2*), построенные по измерениям чистых компонентов (линии) и перестроенные по данным бинарной адсорбции (точки), T = 170 K. Пояснения в тексте.

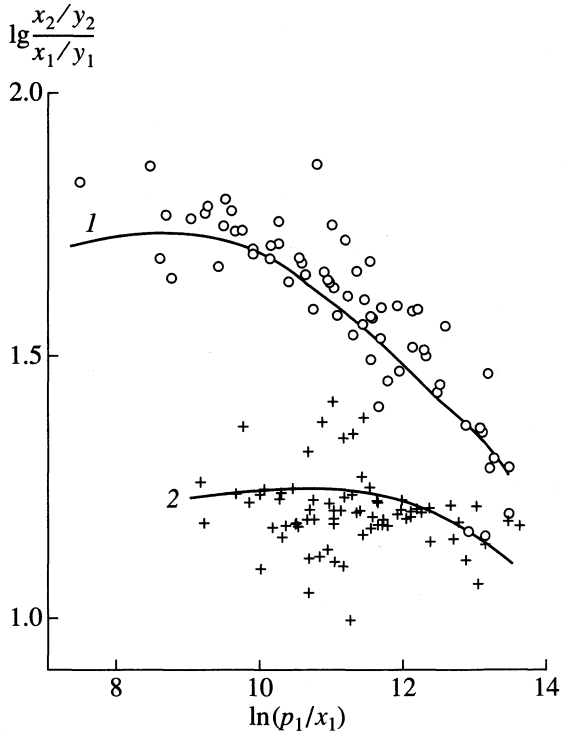


Рис. 6. Универсальные зависимости селективности K от $p_1^\circ = p_1/x_1$ при 170 (*1*) и 220 K (*2*).

определяется величина сорбции a_1°. Тем самым по данным о бинарной адсорбции можно найти пару значений p_1°, a_1°, соответствующих равновесной адсорбции чистого компонента 1 (поскольку $p_1^\circ = p_1/x_1$). Точно также можно поступить по отношению к компоненту 2.

На рис. 5 показаны изотермы адсорбции чистого криптона и чистого ксенона при 170 K. Сплошные линии – сглаженные кривые для индивидуальных изотерм, точки восстановлены по данным бинарной адсорбции. Вертикальная пунктирная прямая указывает на верхнюю границу при непосредственном измерении давления (~70 кПа). Как видно из рис. 5, для ксенона все точки, пересчитанные из данных по адсорбции смесей, очень хорошо укладываются на изотерму, построенную на основании прямых измерений. Для криптона точки изотермы, пересчитанные из данных для смеси, также очень хорошо совпадают с результатами непосредственных измерений, но существенно дополняют эту картину. Действительно, диапазон давлений оказался расширенным вплоть до 715 кПа, т.е. на порядок. В этом и заключается преимущество комплексной обработки всех экспериментальных данных по адсорбции как индивидуальных, так и компонентов смесей. Информация об адсорбции чистых компонентов становится более надежной.

Еще одним интересным результатом термодинамического анализа является возможность построения универсальной зависимости для селективности по более сорбируемому компоненту (Xe):

$$K = \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} = \frac{a_2 p_1}{a_1 p_2} = \frac{p_1/x_1}{p_2/x_2}. \qquad (11)$$

Поскольку и $p_1^\circ = p_1/x_1$, и $p_2^\circ = p_2/x_2$ – однозначные функции давления при заданной температуре, то зависимость селективности K от p_1/x_1 описывается единой кривой. На рис. 6 в логарифмических координатах эти кривые приведены для 170 и 220 K. Существенный разброс экспериментальных точек обычен для подобных зависимостей, поскольку селективность наиболее чувствительна к экспериментальным погрешностям.

Таким образом, показана перспективность предложенной методики, заключающейся в одновременной обработке всего массива данных по адсорбции чистых компонентов и их бинарных смесей при различных температурах на основе статистической термодинамики. Такой подход позволяет существенно повысить надежность определения термодинамических функций для отдельных полостей (энтропии, внутренней энергии и энергии Гельмгольца), раскрывающих механизм взаимодействия адсорбированных молекул с атомами каркаса цеолита. На примере почти идеальной системы криптон–ксенон–цеолит NaX показано близкое соответствие теории идеального адсорбционного раствора реальному поведению адсорбированной смеси. Предложенная методика

построения универсальных зависимостей для селективности может быть использована в инженерных расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Устинов Е.А., Поляков Н.С.* Стекли Ф. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1927.
2. *Устинов Е.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1062.
3. *Устинов Е.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1262.
4. *Устинов Е.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 2038.
5. *Myers A.L., Prausnitz J.M.* // AIChE J. 1965. V. 11. P. 121.
6. *Бакаев В.А.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 2. С. 369.
7. *Ващенко Л.А., Катальникова В.В., Серпинский В.В.* // Физика конденсированного состояния. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1974. С. 91–97.
8. *Liang L.C.* // Canad. J. Chem. 1955. V. 33. P. 279.
9. *Bennet M.J., Tompkins F.C.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 185.
10. *Ващенко Л.А., Катальникова В.В., Серпинский В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2396, 2400, 2604.
11. *Ващенко Л.А., Катальникова В.В., Серпинский В.В.* // Там же. 1980. С. 2400.
12. *Ващенко Л.А., Катальникова В.В., Серпинский В.В.* // Там же. 1980. С. 2604.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1852–1858

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АКТИВНЫМ УГЛЕМ ИЗ РАСТВОРОВ

© 2000 г. М. Е. Взнуздаев, Е. А. Устинов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Поступила в редакцию 15.07.99 г.

Рассмотрена модель адсорбции из растворов на основе представления о неоднородном адсорбционном пространстве с учетом изменения состава адсорбированной смеси по объему этого пространства. Избыточная адсорбция Гиббса рассчитана на основе информации об индивидуальных изотермах адсорбции компонентов из газовой фазы при той же температуре. Модель проверена на экспериментальных данных по жидкофазной адсорбции активным углем АС различных бинарных смесей, образованных такими жидкостями как бензол, этанол и изооктан. Сопоставлены расчетные и опытные данные. Показана высокая предсказательная сила предложенной теории.

Теория жидкофазного адсорбционного равновесия играет существенную роль при разработке большого числа химико-технологических процессов. Сложность этой проблемы связана с тем, что адсорбция из растворов всегда осуществляется в многокомпонентных системах. В настоящее время наиболее разработанной можно считать теорию многокомпонентной адсорбции из газовой фазы. Возможности предсказания поведения адсорбционной фазы при адсорбции жидких смесей по изотермам чистых компонентов существенно ниже, поскольку избыточная адсорбция, являющаяся в этом случае основной экспериментальной величиной, обычно оказывается весьма чувствительной по отношению к параметрам используемой модели.

Состояние многокомпонентной адсорбционной системы может быть охарактеризовано различными физико-химическими величинами. Один из важнейших показателей – избирательность адсорбции компонентов раствора. Количественная характеристика избирательности – коэффициент избирательности

$$K = (\bar{x}_1/x_1)/(\bar{x}_2/x_2), \qquad (1)$$

где $\bar{x}_i$ и x_i – мольные доли i-го компонента соответственно в адсорбционной и объемной фазах. Понятие о коэффициенте избирательности как характеристике адсорбционного равновесия использовано в [1–6] и др. работах. Одной из первых попыток связать избирательность с величинами индивидуальной адсорбции и с исходными концентрациями компонентов бинарной смеси была предпринята в [7].

При анализе жидкофазной адсорбции непосредственные измерения величин сорбции каждого из компонентов в адсорбционной фазе, как правило, недоступны. В этом случае используют метод избыточных величин Гиббса. По Гиббсу адсорбционное пространство, условно отделенное от равновесного объема плоскостью границы раздела, обладает избытком массы, энергии и энтропии. Обычно состояние адсорбционной системы характеризуют избытком массы или просто поверхностным избытком. Поверхностный избыток для компонента 1 (n_1^e), отнесенный к единице массы может быть представлен в виде

$$n_1^e = n^\sigma(\bar{x}_1 - x_1), \qquad (2)$$

где n^σ – общее количество молей адсорбата, приходящееся на 1 г адсорбента. Связь между поверхностным избытком и коэффициентом избирательности была установлена Эвереттом [5]. Смоделировав адсорбцию многокомпонентной смеси "реакцией с обменом фаз", он вывел уравнение для двухкомпонентного раствора:

$$\frac{x_1x_2}{n_1^e} = \frac{x_1}{n^\sigma} + \frac{1}{n^\sigma(K-1)}. \qquad (3)$$

Это уравнение называется уравнением Эверетта. Оно справедливо в случае монослойной ленгмюровской адсорбции и при отсутствии существенных отличий в молекулярных диаметрах компонентов адсорбата. В [5] наиболее наглядно обоснована аналогия между адсорбционным равновесием на границе раздела жидкость–пар, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость. Ряд других зависимостей, полученных с применением фундаментального уравнения адсорбции Гиббса для описания изотерм растворенных веществ [8, 9], также использует эту аналогию.

Существенным моментом в развитии теории многокомпонентной адсорбции является вопрос неоднородности состава адсорбционной фазы по толщине адсорбционной пленки. Ранее этот фактор либо не учитывался вовсе, либо принимался со значительными упрощениями. Наибольшее

влияние на результаты расчета параметров многокомпонентного адсорбционного равновесия он оказывает именно в случае жидкофазной адсорбции, когда применение моделей монослойной адсорбции наименее корректно. Настоящая статья посвящена разработке метода количественного предсказания параметров жидкофазной многокомпонентной адсорбции, учитывающего сложный характер структуры состава адсорбционной фазы.

Одним из перспективных путей решения этой задачи может стать развитие методов, ранее применяемых только для расчета адсорбции газовых смесей. Так, представляется возможным распространить на случай жидкофазной адсорбции метод, в основе которого – представление об энергетической неоднородности адсорбента. Ранее [10] было показано, что такой подход к расчету бинарных газовых систем по индивидуальным изотермам с учетом неидеальности адсорбционной фазы вполне надежен, не накладывает никаких ограничений на форму индивидуальных изотерм и пригоден для анализа адсорбции смесей как микропористыми, так и непористыми адсорбентами.

Понятие "энергетическая неоднородность" в применении к адсорбенту означает, что адсорбционный потенциал распределен по элементам адсорбционного пространства. Роль таких элементов могут играть микропоры, участки вблизи активных центров или элементарные слои между двумя эквипотенциальными поверхностями в случае адсорбции на гладкой поверхности. В такой ситуации адсорбция будет происходить по механизму последовательного заполнения элементов адсорбционного пространства по мере роста равновесного давления в направлении уменьшения (по абсолютной величине) соответствующих адсорбционных потенциалов. При таком рассмотрении механизм процесса не зависит от характера пористой структуры адсорбента.

Наиболее наглядно используемый физический образ может быть схематически проиллюстрирован на примере адсорбции смеси на непористом адсорбенте (рис. 1). Вблизи поверхности адсорбента можно выделить пленку жидкости, внутри объема которой действуют адсорбционные силы. Пунктирная линия, параллельная оси абсцисс условно обозначает границу между адсорбатом и объемным раствором. Над этой линией адсорбционный потенциал практически равен нулю. Ниже пунктирной линии – меньше нуля, а по абсолютной величине он возрастает по мере приближения к поверхности адсорбента. Градиент адсорбционного потенциала создает гидростатическое давление П, которое очень быстро возрастает вблизи поверхности адсорбента и может достигать сотен и даже тысяч атмосфер. Поэтому в объемном растворе давление П с достаточной точностью может быть принято равным нулю. Изменения потенциала и давления внутри адсорбированной пленки приводят к изменению состава раствора по сравнению с объемной фазой.

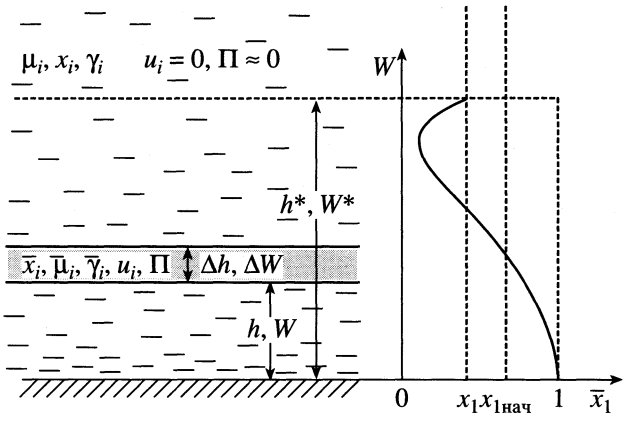


Рис. 1. Модель многокомпонентной полимолекулярной адсорбции на поверхности адсорбента из жидкой фазы. Горизонтальная пунктирная прямая – граница между адсорбированной пленкой толщиной h^* и объемом W^* и объемным раствором. Справа от оси ординат показано распределение мольной доли первого компонента по объему адсорбированной пленки. Остальные пояснения в тексте.

На рис. 1 показан тонкий выделенный внутри адсорбированной пленки элементарный слой между соседними эквипотенциальными поверхностями толщиной Δh. Расстояние от поверхности адсорбента до выделенного слоя равно h, чему соответствует объем жидкости W. При адсорбции из газовой фазы какого-либо i-го чистого компонента этот объем заполняется при некотором давлении p_i°, что позволяет определить потенциал u_i взаимодействия этого компонента с адсорбентом на расстоянии h от его поверхности. Выделенный элементарный слой характеризуется набором значений u_i, значений химического потенциала $\bar{\mu}_i$, мольных долей компонентов $\bar{x}_i$, коэффициентов активности $\bar{\gamma}_i$, а также давлением П. Соответствующие величины μ_i, x_i, γ_i в объемной фазе полагаются известными. В правой части рис. 1 схематично показано изменение мольной доли первого компонента по объему адсорбционной фазы. Вертикальная пунктирная прямая с координатой $x_{1нач}$ обозначает начальное значение мольной доли компонента 1 в растворе до того, как в него был помещен образец адсорбента. Соответственно вертикальная пунктирная прямая с координатой x_1 обозначает конечное равновесное значение мольной доли после того, как в раствор был помещен адсорбент.

Отправным пунктом для расчета является следующее из условия адсорбционного равновесия равенство химических потенциалов во всех точках адсорбционной системы. Предположим, что адсорбированная пленка по своим физическим

свойствам ничем не отличается от объемной жидкости, но находится в адсорбционном поле. Химический потенциал i-го компонента в объемной фазе равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln(p_{si}x_i\gamma_i), \qquad (4)$$

где p_{si} – давление насыщенного пара i-го компонента, причем величина $p_i = p_{si}x_i\gamma_i$ равна давлению пара i-го компонента над раствором. Химический потенциал i-го компонента в выделенном элементарном слое внутри адсорбированной пленки можно записать в виде следующего выражения:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln p_{si} + u_i + RT\ln(\bar{x}_i\bar{\gamma}_i) + \int_0^\Pi v_i^* d\Pi. \qquad (5)$$

Сумма первых двух слагаемых правой части этого выражения равна химическому потенциалу чистого i-го компонента на линии насыщения, третье слагаемое связано с действием внешнего по отношению к адсорбату поля, четвертое обусловлено изменением энтропии при смешении жидкостей и, наконец, пятое – учитывает гидростатическое давление П. Последние три аддитивные составляющие зависят от расстояния до поверхности сорбента.

Поскольку химические потенциалы в объемной и адсорбционной фазах равны, то, приравняв правые части выражений (4) и (5), после сокращений получим

$$u_i + RT\ln\left(\frac{\bar{x}_i\bar{\gamma}_i}{x_i\gamma_i}\right) + \int_0^\Pi v_i^* d\Pi = 0. \qquad (6)$$

Между выделенным элементарным слоем и поверхностью адсорбента заключен объем W. Как уже отмечено выше, в случае адсорбции индивидуального i-го компонента из газовой фазы объем, соответствующий W, заполняется при давлении p_i°. Химический потенциал чистого i-го компонента в газовой фазе очевидно равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln(p_i^\circ). \qquad (7)$$

С другой стороны, на границе адсорбированной пленки (где $\Pi \approx 0$) объемом W химический потенциал будет

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln p_{si} + u. \qquad (8)$$

Приравняв правые части выражений (7) и (8), получим

$$u_i = RT\ln(p_i^\circ/p_{si}). \qquad (9)$$

Подставив найденное выражение для u_i в уравнение (6) и предположив, что парциальные мольные объемы почти не зависят от давления, окончательно получим

$$RT\ln\left(\frac{\bar{x}_i\bar{\gamma}_i p_i^\circ}{x_i\gamma_i p_{si}}\right) + v_i^*\Pi = 0. \qquad (10)$$

Для приведения в соответствие числа уравнений и количества переменных систему (10) необходимо дополнить условием нормировки:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1, \qquad (11)$$

где n – число компонентов в системе.

Система (10), (11) позволяет найти состав внутри адсорбированной пленки на любом расстоянии от поверхности адсорбента. Для ее решения необходимо знать зависимость коэффициентов активностей $\bar{\gamma}_i$, γ_i от состава. В нашем случае, т.е. при жидкофазной адсорбции роль адсорбированной пленки играет полный объем жидкой смеси W^*, соответствующий $\Pi = 0$. Для этого случая система (10) примет следующий вид:

$$\bar{x}_i^*\bar{\gamma}_i^* = x_i\gamma_i p_{si}/p_i^\circ. \qquad (12)$$

Система (12) определяет состав в пограничной области заполненного сорбционного пространства, т.е. на границе конденсированной пленки и объемной фазы. Кроме того, корнем полученной системы является сама величина W^*.

Система уравнений (10)–(12) справедлива и для случая адсорбции жидкой смеси на микропористом адсорбенте. При этом роль отдельных элементов адсорбционного пространства будут выполнять микропоры, распределенные по адсорбционным потенциалам. Объемная доля i-го компонента в адсорбате равна

$$\tilde{x}_i = v_i^*\bar{x}_i / \sum_{k=1}^{n} v_k^*\bar{x}_k. \qquad (13)$$

Для нахождения суммарной величины сорбции i-го компонента необходимо проинтегрировать его объемную долю по W от 0 до W^*:

$$a_i = \frac{1}{v_i^*}\int_0^{W^*} \tilde{x}_i dW = \int_0^{W^*} \left(\bar{x}_i / \sum_{k=1}^{n} v_k^*\bar{x}_k\right) dW. \qquad (14)$$

Найдя все величины сорбции компонентов в терминах полного содержания, можно затем определить избыточные величины сорбции по следующей формуле:

$$n_i^e = a_i - x_i\sum_{k=1}^{n} a_k. \qquad (15)$$

Таким образом, система уравнений (10)–(15) позволяет рассчитывать величину избыточной сорбции (поверхностного избытка) i-го компонента в адсорбционной фазе как функцию соста-

ва объемной жидкой смеси на основе данных об адсорбции чистых компонентов из газовой фазы и соотношения парциальных мольных объемов.

Рассмотрим процедуру расчета для жидкой двухкомпонентной смеси. Исключив П и сократив на RT, запишем систему уравнений (10) в виде

$$f(\bar{x}_1) = K_V \ln\left(\frac{\bar{x}_1\bar{\gamma}_1 p_1^\circ}{x_1\gamma_1 p_{s1}}\right) - \ln\left(\frac{\bar{x}_2\bar{\gamma}_2 p_2^\circ}{x_2\gamma_2 p_{s2}}\right) = 0, \quad (16)$$

где $K_V = v_2^* / v_1^*$ – соотношение мольных объемов компонентов. Уравнение (16) записано для некоторого фиксированного, но произвольного значения W. В случае адсорбции чистого компонента 1 из газовой фазы величина сорбции $a_1^\circ = W/v_1^*$, и по уравнению изотермы можно легко определить величину p_1°. Точно так же определяется и величина p_2°. Следовательно, корнем уравнения (16) для некоторого заданного значения W является мольная доля, например, первого компонента $\bar{x}_1$, поскольку, очевидно, $\bar{x}_2 = 1 - \bar{x}_1$. Далее решением двух уравнений системы (12) определяются две переменные, соответствующие заполненным микропорам, для которых адсорбционный потенциал наибольший (наименьший по абсолютной величине) – это $\bar{x}_1^*$ и объем адсорбционной фазы W^*. Перебирая ряд значений W в пределах от 0 до W^* с достаточно малым шагом и каждый раз определяя состав адсорбционной фазы, можно затем численно проинтегрировать содержание каждого компонента по формуле (14). Тем самым будут найдены величины абсолютного содержания компонентов в адсорбционной фазе. Последний шаг – вычисление избыточных величин по соотношению (15). В качестве разумного допущения можно предположить, что зависимость коэффициентов активности в адсорбционной фазе от состава точно такая же, как и в объемной фазе. Характер этой зависимости можно найти в результате предварительной обработки справочных данных по фазовому равновесию для конкретной системы.

В качестве сравнительной методики рассмотрен вариант модели Майерса и Праусница [11], обобщенный на неидеальные системы [12] (Real Adsorption Solution Theory – RAST) и адаптированный к жидкофазной адсорбции. Расчет в случае двухкомпонентной смеси сводится к решению относительно $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ уравнения, представляющего собой равенство интегралов Гиббса для каждого из компонентов:

$$\int_0^{p_1^\circ} (a_1^\circ/p_1^\circ)dp_1^\circ = \int_0^{p_2^\circ} (a_2^\circ/p_2^\circ)dp_2^\circ, \quad (17)$$

где верхние пределы интегрирования соответственно равны

$$p_1^\circ = p_{s1}x_1\gamma_1/\bar{x}_1\bar{\gamma}_2, \; p_2^\circ = P_{s2}x_2\gamma_2/\bar{x}_2\bar{\gamma}_2. \quad (18)$$

Здесь верхний индекс "°" у величин адсорбции и давления означает, что эти величины относятся к чистым компонентам. После определения состава адсорбционной фазы суммарная величина сорбции может быть найдена по следующему уравнению:

$$a_\Sigma(\bar{x}_1/a_1^\circ + \bar{x}_2/a_2^\circ) = 1. \quad (19)$$

Затем из очевидных соотношений:

$$a_i = a_\Sigma \bar{x}_i \quad (20)$$

определяется сорбция каждого компонента, после чего вычисляется избыточная сорбция по уравнению (15).

По рассмотренным выше моделям обработаны данные, любезно предоставленные нам О.Г. Ларионовым для равновесной адсорбции существенно неидеальных смесей бензол – этанол, бензол – изооктан, этанол – изооктан на микропористом активном угле АС. Для каждого компонента имелась индивидуальная изотерма адсорбции из газовой фазы при той же температуре, что и для жидкофазной адсорбции. Индивидуальные изотермы были обработаны по уравнению вида

$$a_i^\circ = a_{mi}(K_i p_i^\circ)^{1/g_i^*} / \left[1 + (K_i p_i^\circ)^{1/g_i^*}\right], \quad (21)$$

где a_{mi} – предельная величина сорбции i-го компонента, K_i, g_i^* – параметры, зависящие от температуры. Это уравнение получено в рамках осмотической теории адсорбции [2].

Зависимость коэффициентов активности от состава объемного раствора аппроксимировали по справочным данным [13] уравнением Маргулеса, включающим три эмпирических параметра:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2(b_1 + b_2x_1 + b_3x_1^2),$$
$$\ln\gamma_2 = x_1^2[b_1 + b_2(x_1 - 1/2) + b_3x_1(x_1 - 2/3)]. \quad (22)$$

При расчете смесей, имеющих существенное различие в размере молекул (например, изооктан–этанол) вводился дополнительный параметр $W_н$ – объем пор, не доступный для одного из компонентов, который вычитался из величины W при определении равновесных давлений по индивидуальным изотермам. Величина $W_н$ может быть рассчитана из сопоставления индивидуальных изотерм. Если мольные объемы компонентов в адсорбционной фазе известны, то

$$W_н = a_{m2}v_2^* - a_{m1}v_1^*. \quad (23)$$

В формуле (23) предполагается, что молекулы компонента 1 больше, чем молекулы компонен-

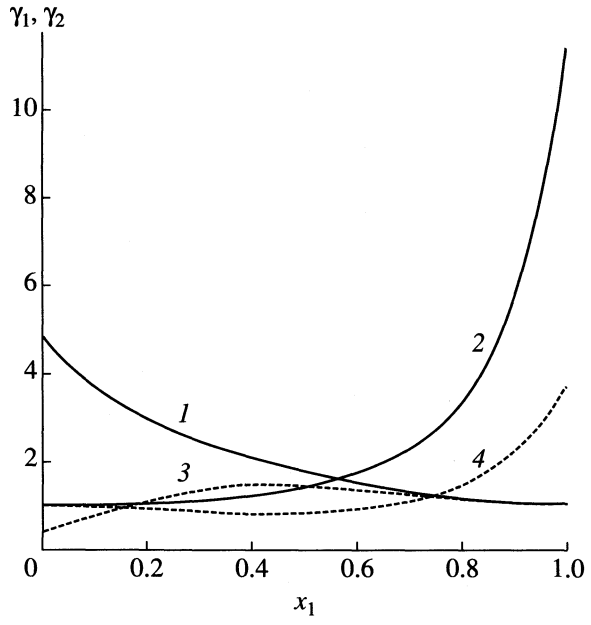


Рис. 2. Коэффициенты активности (*1* – γ_1, *2* – γ_2, *3* – $\bar{\gamma}_1$, *4* – $\bar{\gamma}_2$) как функции состава смеси бензол – этанол в объемной (*1*, *2*) и адсорбционной (*3*, *4*) фазах (при 30°C, x_1 – мольная доля бензола. Для адсорбционной фазы расчет осуществлен по модели RAST Майерса и Праусница и уравнениям Маргулеса (22).

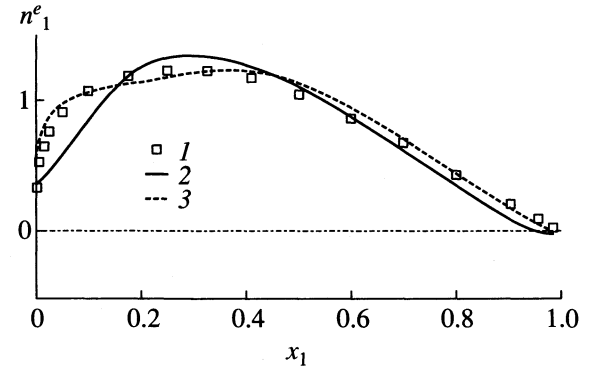


Рис. 4. Зависимости избыточной адсорбции бензола n_1^e (моль/кг) активным углем АС из жидкой смеси бензола и изооктана от мольной доли x_1 бензола в растворе. Обозначения см. рис. 3.

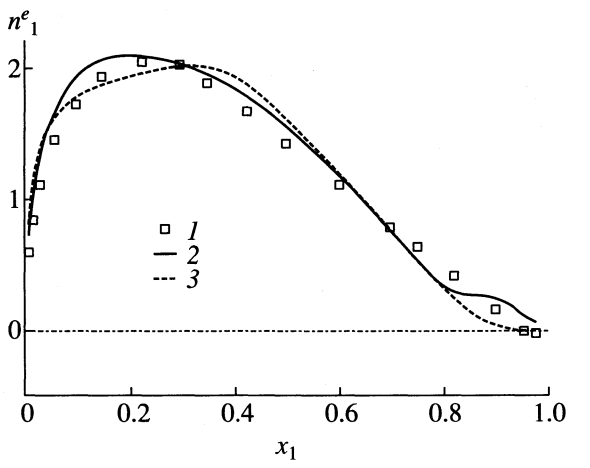


Рис. 3. Зависимости избыточной адсорбции бензола n_1^e (моль/кг) активным углем АС из жидкой смеси бензола и этанола от мольной доли x_1 бензола в растворе; *1* – эксперимент, *2* – расчет по модели неоднородного адсорбционного пространства, *3* – расчет по модели RAST с настраиваемыми параметрами неидеальности адсорбционного раствора; 30°C.

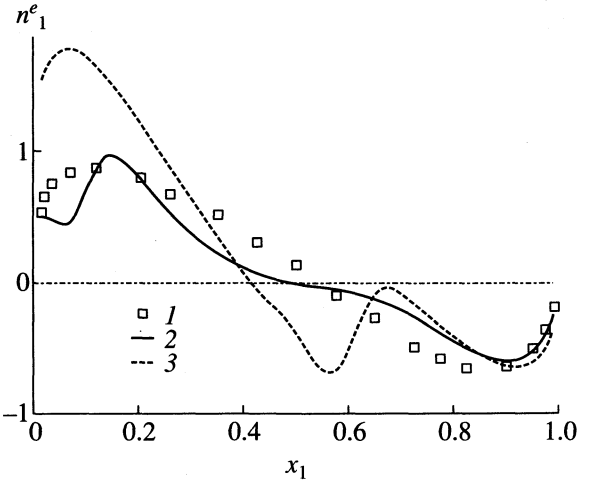


Рис. 5. Зависимости избыточной адсорбции этанола n_1^e (моль/кг) активным углем АС из жидкой смеси этанола и изооктана от мольной доли x_1 этанола в растворе. Обозначения см. рис. 3.

та 2. При расчете смеси в области, где более крупные молекулы компонента 1 не сорбируются, его адсорбция происходит так, как если бы он сорбировался в чистом виде.

При расчете по предложенной модели неоднородного адсорбционного пространства зависимость коэффициентов активности $\bar{\gamma}_1$, $\bar{\gamma}_2$ от состава адсорбционной фазы полагалась точно такой же, как и зависимость γ_1, γ_2 от состава объемного раствора. Расчет по модели RAST Майерса–Праусница производился с настройкой коэффициентов активности адсорбционной фазы.

Данные рис. 2 иллюстрируют различие в поведении коэффициентов активности объемного и адсорбционного растворов в рамках модели RAST для системы этанол – бензол. Заметно, что, хотя эта система в объемной фазе имеет существенное положительное отклонение от закона Рауля, в адсорбционной фазе картина меняется: коэффициенты активности уменьшаются и даже попадают

в область значений, меньших единицы. Сходная ситуация наблюдается и для всех других рассмотренных растворов.

Зависимость избыточной величины сорбции бензола для системы бензол–этанол от состава объемной фазы приведена на рис. 3. Видно, что расчет для этой системы по предложенной модели, не включающей никаких эмпирических параметров и опирающийся только на данные индивидуальной адсорбции, по точности превосходит расчет по модифицированному методу RAST, несмотря на возможность подбора трех параметров неидеальности адсорбционного раствора. На рис. 4 приведены аналогичные результаты обработки данных по избыточной адсорбции активным углем АС бензола из смеси бензола и изооктана. Предсказательные возможности предложенной модели подтверждены и для других систем, таких как тетрахлорметан–этанол–АС и бензол–тетрахлорметан–АС.

Особенно интересной является смесь изооктан–этанол (рис. 5). В объемной фазе эта система резко неидеальна (положительные отклонения от закона Рауля) и характеризуется большим различием в размерах молекул – мольные объемы различаются в ~3 раза. Изотерма избыточной адсорбции бензола имеет сложную форму, причем величина избыточной адсорбции положительна при низких значениях мольной доли в растворе и становится существенно отрицательной при высоких концентрациях бензола. Тем не менее, предварительный расчет предложенным методом дает вполне удовлетворительные результаты, в то время как описание по модели RAST совершенно не согласуется с экспериментом, несмотря на подбор трех свободных параметров.

Очевидно, что предложенная методика имеет предсказательную силу в расчете поверхностного избытка для рассмотренных систем. Кроме того, предложенный метод позволяет рассчитать распределение состава адсорбционной фазы по объему адсорбционного пространства, как это показано для системы этанол–бензол на рис. 6. Различные кривые соответствуют разным значениям мольной доли бензола в объемном растворе. Каждая точка на кривых показывает состав адсорбированной смеси в некоторой группе микропор с одним и тем же адсорбционным потенциалом, причем соответствующее этой точке значение W на оси абсцисс равно удельному объему всех микропор с потенциалом, меньшим текущего значения. При перемещении вдоль каждой кривой слева направо размер микропор возрастает, адсорбционный потенциал увеличивается (по абсолютной величине уменьшается), а давление П уменьшается.

Существование на графиках распределения состава заметной впадины в области больших W

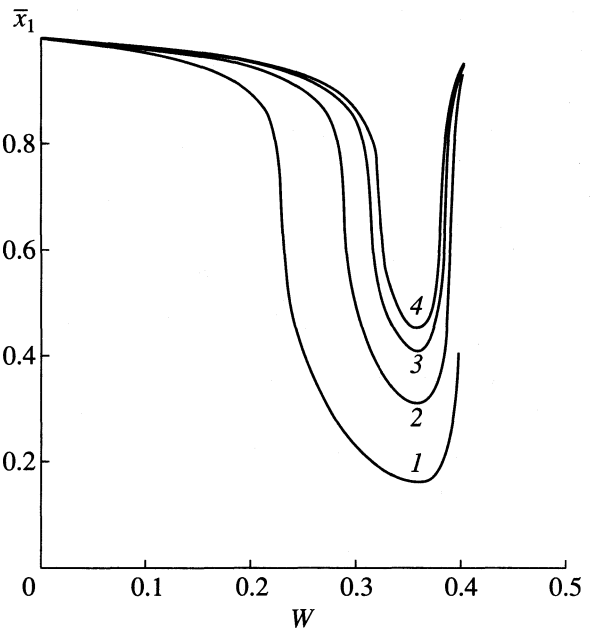


Рис. 6. Распределение состава адсорбционной фазы по объему сорбционного пространства активного угля АС для смеси бензол – этанол. Мольная доля бензола в объемном растворе: *1* – 0.2, *2* – 0.4, *3* – 0.6, *4* – 0.8. Пояснения в тексте.

можно объяснить следующим образом. В области сорбционного пространства, где адсорбционный потенциал велик (малые значения W на графике), он играет определяющую роль в конкуренции компонентов адсорбата, и имеющий больший потенциал взаимодействия бензол вытесняет этанол. По мере уменьшения адсорбционного потенциала бóльшую относительную роль начинает играть различие в размерах молекул. При еще очень большом гидростатическом давлении П молекулы этанола, имеющие меньший размер, вытесняют бензол. Это видно и из уравнения (16). При прочих равных условиях рост K_V, т.е. увеличение различия в размерах молекул, влечет уменьшение мольной доли $\bar{x}_1$ компонента, размер молекул которого больше (в данном случае бензола). Затем вблизи границы заполненных микропор, где гидростатическое давление уменьшается почти до нуля, этот фактор ослабевает. Однако адсорбционный потенциал еще не равен нулю, и в силу лучшей сорбируемости бензол вновь вытесняет этанол. Кривые на рисунке обрываются на значении W, равном объему адсорбированной смеси W^*.

Важно отметить, что значение W^* слабо зависит от состава равновесного объемного раствора. Это означает, что существуют наиболее крупные микропоры, которые не заполняются при данном составе и температуре. Пограничные микропоры, которые заполнены смесью, характе-

ризуются ненулевым потенциалом. Поэтому на границе адсорбционной фазы наблюдается скачок концентраций. В данном случае мольная доля в пограничных микропорах превышает мольную долю бензола в растворе. Аналогичные кривые, характеризующие баланс между стерическим фактором и энергией взаимодействия адсорбент – адсорбат, имеют место и для других рассмотренных систем.

Таким образом, получен адекватный экспериментальным данным расчетный метод определения параметров бинарного адсорбционного равновесия в жидкой фазе. Высокая предсказательная способность предложенной модели обусловлена учетом энергетической неоднородности реальных адсорбентов в явном виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беринг Б.П., Серпинский В.В.* // Изв. АН СССР. ОХМ. 1952. С. 997.
2. *Беринг Б.П., Серпинский В.В., Якубов Т.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 727.
3. *Readlich O., Peterson D.J.* // Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1624.
4. *Everett D.H.* // Trans. Faraday. Soc. 1964. V. 60. P. 1803.
5. *Everett D.H.* // Ibid. 1965. V. 61. P. 2478.
6. *Киселев А.В., Павлова Л.Ф.* // Изв. АН СССР. ОХМ. 1965. № 1. С. 18.
7. *Кувшинников И.М.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 8. С. 2536.
8. *Choi J.-W., Choi K.-Y., Ha B.-H.J.* // Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. P. 277.
9. *Schay G., Nagy L.G., Szecrenyese T.* // Periodica Polytechnica. 1962. V. 6. P. 91.
10. *Устинов Е.А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1441.
11. *Myers A.L., Prausnitz J.M.* // AIChE J. 1965. V. 11. P. 121.
12. *Costa E., Sotelo J.L., Callega G., Marron C.* // Ibid. 1981. V. 27. P. 5.
13. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* // Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966. Т. 1. С. 126–428.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1859–1861

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5;541.66

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В КАРКАСЕ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТА

© 2000 г. Н. А. Абышов, Дж. И. Мирзаи, Ш. Д. Осман-заде, Э. И. Ахмедов

Бакинский государственный университет им. М.Э. Расулзаде

Поступила в редакцию 02.07.99 г.

С использованием рентгеноструктурных данных о заселенности тетраэдрических позиций в дегидратированном мордените атомами Al рассчитана плотность атомного заряда на кислородных кольцах, примыкающих к некаркасным позициям щелочных катионов. Установлено, что заселенность некаркасных позиций ионами Na снижается по мере уменьшения плотности анионного заряда на этих кольцах; данная тенденция сохраняется и в случае более крупных щелочных катионов (K, Rb, Cs). Показано, что различие в сорбционных свойствах "широкопористой" и "узкопористой" модификаций Na-морденита можно связать с различиями в степени упорядоченности распределения атомов Al по тетраэдрическим позициями каркаса.

Отдельные образцы Na-морденита могут сильно различаться по сорбционной способности. Легкость превращения "узкопористой" модификации в "широкопористую" при декатионировании свидетельствует о том, что эти различия определяются степенью эффективности блокировки больших каналов морденита ионами Na [1]. Учитывая довольно низкое содержание Al в мордените (Si/Al ≅ 5), можно предполагать, что ионы Na предпочтительно занимают позиции вблизи участков каркаса с относительно высокой плотностью избыточного анионного заряда. Это подразумевает зависимость заселенности некаркасных катионных позиций от степени упорядоченности распределения Al в каркасе. Вместе с тем уровень заселенности катионных позиций, расположенных в больших каналах должен влиять и на величины их свободного диаметра. В настоящей работе предпринята попытка оценить влияние степени упорядоченности распределения Al в каркасе на заселенность позиций ионов Na в дегидратированном Na-мордените.

Согласно рентгеноструктурным данным, в дегидратированных формах морденита щелочные катионы могут занимать следующие позиции [2–5] (рисунок):

I – в каналах, параллельных оси *c*, образованных восьмичленными кислородными кольцами;

II – в местах пересечения этих каналов с каналами, параллельными оси *b*, также образованными восьмичленными кольцами;

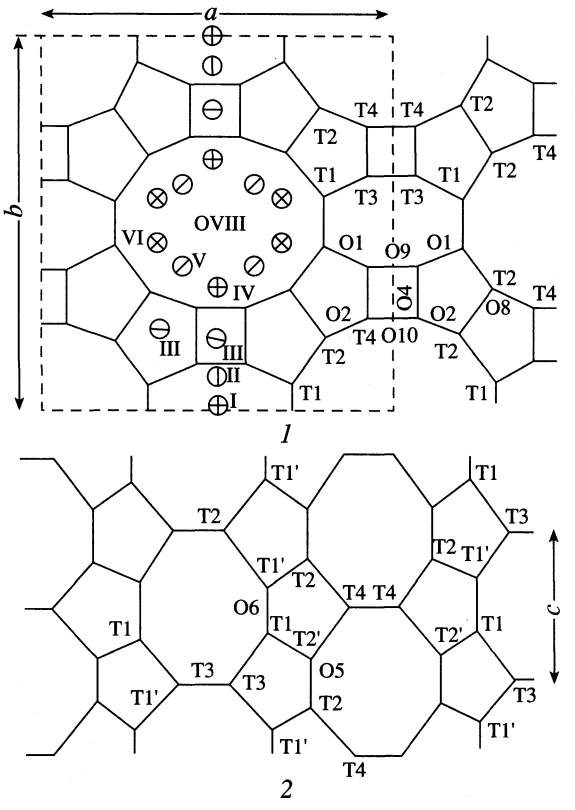
IV – в больших каналах у восьмичленных колец, перпендикулярных оси *b*;

VI – у стенок больших каналов вблизи шестичленных колец.

В Na-мордените катионы располагаются на позициях I, IV, VI [2], тогда как в его K-, Rb- и Cs-формах они локализованы на позициях II, IV и VI [3–5]. Сильно вытянутая эллиптическая форма колец, образующих каналы, параллельные оси *c* (минимальный диаметр ~0.22 нм) обеспечивает ионам Na на позициях I приемлемую координацию, по крайней мере, с пятью кислородами каркаса. Подобная координация ионов Na недостижима на позиции II для более правильной формы колец, образующих каналы, параллельные оси *b*. Однако позиция II обеспечивает более выгодную (по сравнению с позицией I) координацию крупным ионам типа K, Rb и Cs. Одновременное нахождение катионов на двух соседних позициях I и II исключено ввиду весьма коротких расстояний между ними.

Исходным материалом для получения и последующих рентгеноструктурных исследований Na-, K-, Rb- и Cs-форм морденита [2–5] служил один и тот же природный образец этого цеолита (Челлис Велли, Айдахо). На том же образце были получены данные о заселенности тетраэдрических позиций (Т-позиций) атомами Al, определенные на основании длин связей Т–О и величин углов Т–О–Т [6]. Это способствует более однозначной интерпретации экспериментальных данных.

Согласно [6], заселенность Т-позиции атомами Al в рассматриваемых образцах составляла 0.14 – для T1 (T1'), 0.11 – для T2 (T2'), 0.28 – для T3 и 0.20 – для T4. Используя эти данные, а также данные о позициях Т и О-атомов в каркасе морденита (см. рисунок), несложно рассчитать среднестатические величины избыточного отрицательного заряда на каркасных кислородах (позиции O1–O10). Если *i*-й атом кислорода (O*i*) связан с двумя Т-по-



Проекции структуры морденита на плоскости *ab* и *ac*. Кружками с латинскими цифрами показаны позиции ионов Na и молекул H_2O.

зициями: T_{ii} и T_{ij} (P_{ii} и P_{ij} – соответственно их заселенности атомами Al), то величина избыточного отрицательного заряда на нем составит

$$Z_i = -0.25(P_{ii} + P_{ij}),$$

где (–0.25) – средняя величина избыточного заряда, приходящаяся на каждый атом O*i* из координации Al. Результаты расчетов приведены в таблице.

Используя данные таблицы, несложно рассчитать плотность анионного заряда на кислородных кольцах, примыкающих к катионным позициям I, II, IV и VI. Эта плотность определяется здесь как усредненное значение избыточного отрицательного заряда, приходящегося на один атом кислорода кольца, т.е.

$$Z_{ср} = \sum_{i=n} Z_i/n,$$

где n – суммарное число каркасных кислородов различного сорта в рассматриваемом кольце. Кислородные кольца, примыкающие к указанным выше некаркасным катионным позициям, имеют следующий состав:

четыре O1, два O7, два O9 (позиция I),

четыре O1, два O6, два O9 (позиция II),

четыре O2, два O5, два O10 (позиция IV),

два O3, два O7, один O5 и один O6 (позиция VI).

Рассчитанные величины плотности анионного заряда каркаса составляют –0.105 для колец, примыкающих к позициям I и II, а для колец, находящихся вблизи позиций IV и VI, они снижаются до –0.077 и –0.062 соответственно. В элементарной ячейке рассматриваемого здесь образца морденита на позициях I, IV и VI располагаются соответственно 3.1, 2.6 и 1.5 иона Na. Таким образом, заселенность позиций ионов Na снижается по мере уменьшения величины плотности анионного заряда на участках каркаса, расположенных вблизи этих позиций. Подобная тенденция имеет место и в других щелочных (K-, Rb-, Cs-) формах морденита где заселенность некаркасных катионных позиций снижается в ряду II > IV > VI [3–5].

Наибольшая плотность анионного заряда на кольцах, примыкающих к позициям I и II, обусловена, главным образом, наличием в них четырех атомов O1 и двух O9, связанных с позицией T3. На первый взгляд, дальнейший рост заселенности позиции T3 атомами Al должен приводить к росту заселенности позиций Na I и к соответствующему снижению заселенности позиций Na в больших каналах, что, в свою очередь, должно способствовать увеличению свободного диаметра последних.

Однако необходимо учитывать следующие ограничения. Заселенность атомами Al позиций T3 (P_{T3}) не может превышать 0.5 ввиду появления в каркасе кислородов O9, связанных с двумя атомами Al. Образование связей Al–O–Al в высококремнеземистых каркасах представляется весьма маловероятным [1]. По той же причине атомы Al не могут распределяться только по двум позициям T3 и T4 при $P_{T3} = P_{T4} = 0.5$. Отсутствие связей Al–O–Al на кислородах O4, O9, O10 может иметь место только в том случае, если атомы Al занимают одну из двух позиций (T3 и T4) в четырехчленном кольце и располагаются по диагонали этого кольца. Однако подобное расположение должно приводить к снижению симметрии кристалла от ромбической до моноклинной. Таким образом, атомы Al в мордените должны распре-

Величины избыточного отрицательного заряда (–*Z*) на каркасных кислородах в природном мордените

O*i*	Т-позиции	–*Z*	O*i*	Т-позиции	–*Z*
O1	T1, T3	0.105	O6	T1', T1	0.070
O2	T2, T4	0.077	O7	T1', T1'	0.070
O3	T1, T2	0.062	O8	T2, T2'	0.055
O4	T3, T4	0.120	O9	T3, T3	0.140
O5	T2', T2	0.055	O10	T4, T4	0.100

деляться как минимум по трем различным позициям. Кроме того, в элементарной ячейке дегидратированного Na-морденита ионы Na могут занимать не более четырех позиций типа I [2]. Учитывая выявленную выше взаимосвязь между уровнями заселенности Т-позиций и позиций ионов Na, следует ожидать, что максимальная величина заселенности позиций Т3 атомами Al не должна быть значительно выше найденной в [6].

В рассматриваемом здесь случае суммарное количество ионов Na, расположенных на позициях IV и VI, составляет 4.1 ион/э.я. Это означает, что на участке большого канала длиной, равной параметру ячейки *c* (0.748 нм), содержится ~2 иона Na, которые могут занимать одну из двух позиций VI в каждом из двух восьмичленных колец и одну позицию IV в четырех шестичленных кольцах. Можно предполагать, что для уменьшения сил взаимного отталкивания эти ионы располагаются на максимально возможном удалении друг от друга. Это реализуются в случае, если они занимают позиции, расположенные на разных высотах. При подобном расположении ионов Na сорбируемые морденитом молекулы должны преодолевать участки больших каналов, заблокированные только одним ионом.

Степень упорядоченности распределения атомов Al в каркасе морденита должна зависеть от условий, в которых протекала его кристаллизация. Снижение степени упорядоченности должно приводить к снижению заселенности позиций Т3, а, следовательно, Na I и к росту концентрации ионов Na в больших каналах. При этом возрастает вероятность того, что ионы Na IV и Na VI могут располагаться на близких высотах, в результате чего отдельные участки больших каналов будут блокироваться не одним, а двумя ионами, что, в свою очередь, должно приводить к резкому, скачкообразному снижению эффективного диаметра каналов.

Таким образом, различия в сорбционных свойствах "широкопористой" и "узкопористой" модификаций Na-морденита можно связать с различиями в степени упорядоченности распределения атомов Al по тетраэдрическим позициям каркаса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смит Дж.В.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. С. 11.
2. *Schlenker J.L., Pluth J.J., Smith J.V.* // Mat. Rec. Bull. 1979. V. 14. № 6. P. 751.
3. *Schlenker J.L., Pluth J.J., Smith J.V.* Position of cation in dehydrated K-mordenite in natural zeolites occurrence, properties. Wash.: Pergamon Press, 1976. P. 53.
4. *Schlenker J.L., Pluth J.J., Smith J.V.* // Mat. Rec. Bull. 1978. V. 13. № 1. P. 77.
5. *Schlenker J.L., Pluth J.J., Smith J.V.* // Ibid. 1978. V. 13. № 9. P. 901.
6. *Mortier W.J., Pluth J.J.* // Mat. Rec. Bull. 1955. V. 10. P. 1037.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1862–1867

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.192

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОБОГАЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БИНАРНЫХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ЛЕГИРУЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ И ВАКАНСИЯМИ

© 2000 г. Ю. Я. Андреев, А. Е. Кутырев

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 17.03.99 г.

Проанализирована термодинамическая склонность Cu-сплава к обогащению поверхности легирующим металлом (Ni, Mn, Al, Zn, Sn, In) с меньшей поверхностной энергией. Показано, что избыточная поверхностная энергия Гиббса может рассматриваться как избыточная энергия вакансий в поверхностном слое (ПС) сплава. На этой основе проведен расчет концентрации вакансий в ПС как функции величины поверхностной энергии и обогащения ПС легирующим металлом.

Измерение поверхностного натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии экспериментально затруднено, и к тому же оно не дает надежных результатов. С этим связано развитие теоретических методов расчета поверхностной энергии исходя из физических моделей твердого состояния (из первых принципов [1, 2]) или из физико-химических моделей поверхности металлов и сплавов [3–7], в которых допускается использование термодинамических данных, полученных в опыте. В случае сплавов наиболее развитой оказалась термодинамическая модель поверхности твердого раствора, в основе которой модель Жуховицкого [8] и Гуггенгейма [9] для поверхностного слоя жидких растворов. Эта модель устанавливает связь между поверхностным натяжением раствора и обогащением его поверхности одним из компонентов. Важным этапом в развитии указанной модели оказалось ее применение для твердых растворов металлов как для свободной [3, 7], так и зернограничной [10, 11] поверхностей сплавов.

Условием термодинамического равновесия между поверхностным слоем (ПС) и объемом бинарного жидкого раствора по Жуховицкому является равенство (в наших обозначениях)

$$\frac{\mu_{1(s)} - \mu_{1(b)}}{A_1} = \frac{\mu_{2(s)} - \mu_{2(b)}}{A_2} = \sigma_a, \qquad (1)$$

где A_1 и A_2 – величины мольной поверхности чистых компонентов 1 и 2, σ_a – поверхностное натяжение раствора. Предполагается, что выравнивание химических потенциалов компонентов (i = = 1, 2) в ПС ($\mu_{i(s)}$) и в объеме ($\mu_{i(b)}$) достигается за счет растягивающей силы поверхностного натяжения раствора σ_a (условие механического равновесия). По Жуховицкому

$$\mu_{i(s)} - \mu_{i(b)} = \sigma_a A_i, \qquad (2)$$

$\mu_{i(s)}$ – химический потенциал компонента в ПС, с которого снято натяжение σ_a. Для идеального жидкого [8, 9], так же как и для идеального твердого раствора металлов [3]

$$\mu_{i(s)} = \mu^\circ_{i(s)} + RT\ln x_j, \quad \mu_{i(b)} = \mu^\circ_{i(b)} + RT\ln N_i, \qquad (3)$$

где x_i и N_i – мольная доля металла соответственно в ПС и объеме твердого раствора, а $\mu^\circ_{i(s)}$ и $\mu^\circ_{i(b)}$ – стандартные величины химического потенциала чистого металла в его ПС и объеме. При этом для атомов (молекул) чистого компонента принимается [3, 8, 9]

$$\mu^\circ_{i(s)} - \mu^\circ_{i(b)} = \sigma^\circ_i A_i = \Delta G_{s,i}. \qquad (4)$$

Использование уравнений (1)–(4) позволяет получить формулы для расчета поверхностного натяжения раствора [8]

$$\sigma_a = \sigma^\circ_1 + \frac{RT}{A_1}\ln\frac{x_1}{N_1},$$

$$\sigma_a = \sigma^\circ_2 + \frac{RT}{A_2}\ln\frac{x_2}{N_2}. \qquad (5)$$

Обычно при анализе уравнения (5) ограничиваются [3, 8, 9] условием равенства величин A_1 = = $A_2 = A$, что дает простое решение в виде уравнения Жуховицкого–Гуггенгейма

$$\frac{x_1}{N_1} = \frac{x_2}{N_2}\exp\left(\frac{\sigma^\circ_2 - \sigma^\circ_1}{RT}A\right), \qquad (6)$$

которое показывает обогащение ПС раствора компонентом с меньшей поверхностной энергией.

В целом уравнения (1)–(6) адекватно описывают термодинамическое состояние как жидкого, так и твердого раствора. Для этого описания характерно использование условия механическо-

го равновесия в ПС металла или сплава. Однако возникает вопрос, насколько универсально условие, согласно которому, избыток поверхностной энергии должен быть уравновешен силой поверхностного натяжения сплава. Решение этого вопроса предлагается на основе вакансионной термодинамической модели ПС чистых ГЦК-металлов (с гранецентрированной кубической решеткой) [12] и данных работы [13], посвященной автоадсорбции атомов и обогащению вакансиями ПС любых металлов. Термодинамический анализ показал [13], что избыточная поверхностная энергия Гиббса ΔG_s° как мера оборванных атомных связей на поверхности может быть выражена через избыток химического потенциала вакансий в ПС металла $\mu_{v(s)}^\circ$ относительно его величины в объеме $\mu_{v(b)}^\circ$:

$$\Delta G_s^\circ = \mu_{v(s)}^\circ - \mu_{v(b)}^\circ = \mu_{i(s)}^\circ - \mu_{i(b)}^\circ. \quad (7)$$

Этот избыток поверхностной энергии Гиббса связан со средней величиной мольной доли вакансий $N_{v(s)}^\circ$ в ПС толщиной в несколько атомных слоев соотношением [12]

$$\Delta G_s^\circ = -RT\ln N_{v(s)}^\circ, \quad (8)$$

что означает обогащение ПС вакансиями. Для поверхности кристалла чистого металла рассматриваются [12, 13] два межфазных равновесия: первое – между поверхностной фазой и объемом в самом кристалле (условием которого является уравнение (7)), второе – равновесие кристалла металла со своим паром. Если рассматривать первое из них как равновесие в изолированной системе (отсутствует обмен энергией и веществом между кристаллом и внешней средой), то в силу различия величин $\mu_{i(s)}^\circ$ и $\mu_{i(b)}^\circ$ в существующей теории вынуждены использовать условие механического равновесия в ПС в виде уравнения (4). Однако, если предположить, что такое условие отсутствует, тогда возникает избыточная поверхностная энергия, которая на межфазной границе металл/пар полностью уравновешивается (компенсируется) энергией автоадсорбции $\Delta G_{ads}^\circ = \Delta G_s^\circ$. При таком подходе определяется энергия Гиббса образования поверхности твердого металла, и именно эта энергия является предметом анализа в настоящей работе.

ВАКАНСИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА МЕТАЛЛОВ

В данной работе излагается вакансионная модель ПС металлов [12, 13] применительно к сплавам – твердым растворам замещения – на примере медных сплавов с легирующим металлом (Me = Ni, Mn, Al, Zn, Sn, In). В расчетах мы ограничились использованием модели идеального раствора. (Такой важный вопрос, как влияние межатомного взаимодействия на поверхностную энергию регулярного твердого раствора [7] заслуживает специального рассмотрения.)

Для бинарного сплава интегральная поверхностная энергия выражается через парциальные величины $\Delta G_{s,1}$ и $\Delta G_{s,2}$

$$\Delta G_{s,a} = x_1\Delta G_{s,1} + x_2\Delta G_{s,2}. \quad (9)$$

С другой стороны, для случая $A_1 = A_2 = A$ из уравнения (1) следует

$$\Delta G_{s,a} = \sigma_a A = \Delta G_{s,1} = \Delta G_{s,2}. \quad (10)$$

Так как парциальная величина поверхностной энергии $\Delta G_{s,i}$ определяется избытком химического потенциала данного компонента $\Delta\mu_i = \mu_{i(s)} - \mu_{i(b)}$ в ПС раствора, то, используя (3), получим, например, для атомов сорта 1

$$\Delta G_{s,a} = (\mu_{1(s)}^\circ - \mu_{1(b)}^\circ) + RT\ln(x_1/N_1). \quad (11)$$

Далее, заменяя величину избытка химического потенциала атомов в ПС чистого металла 1 на величину избытка химического потенциала вакансий в ПС того же металла, согласно (7), получим

$$\Delta G_{s,a} = (\mu_{1v(s)}^\circ - \mu_{1v(b)}^\circ) + RT\ln(x_1/N_1), \quad (12)$$

что с учетом (8) дает формулу для избыточной поверхностной энергии сплава относительно металла 1

$$\Delta G_{s,a} = RT\ln N_{1v(s)}^\circ + RT\ln(x_1/N_1). \quad (13)$$

Аналогично выводится такая же формула относительно металла 2

$$\Delta G_{s,a} = RT\ln N_{2v(s)}^\circ + RT\ln(x_2/N_2). \quad (14)$$

Формулы (13) и (14) можно трактовать как выражение для равновесной концентрации вакансий $N_{v(s)}$ в ПС сплава, так что

$$\Delta G_{s,a} = -RT\ln N_{v(s)}, \quad (15)$$

где

$$N_{v(s)} = N_{1v(s)}^\circ\frac{N_1}{x_1} = N_{2v(s)}^\circ\frac{1-N_1}{1-x_1}. \quad (16)$$

Пусть далее везде индекс "1" будет относиться к легирующему металлу Me, а индекс "2" – к меди. Если рассматривать твердый раствор Me в меди с концентрацией N_1, то из формулы (16) видно, что $N_{v(s)}$ возрастает относительно величины $N_{2v(s)}^\circ$ с ростом обогащения ($x_1 < 1$) поверхностного слоя сплава легирующим металлом. Другую часть формулы (16) удобно применять к случаю очень

сильного обогащения ПС сплава ($x_1 \approx 1$), и тогда $N_{v(s)} \approx N^\circ_{1v(s)} N_1$. Далее покажем влияние отношения $\alpha = A_1/A_2$ на обогащение поверхности сплава легирующим металлом и вакансиями. Здесь степень вытеснения $\alpha > 1$ характеризует вытеснение атомов сорта 2 атомами сорта 1 на поверхности раствора за счет различия величин A_1 и A_2 [8]. Решение уравнений (1)–(3) дает [8]

$$\frac{x_1}{N_1} = \left(\frac{x_2}{N_2}\right)^\alpha \exp\left[\frac{A_1(\sigma_2^\circ - \sigma_1^\circ)}{RT}\right]. \qquad (17)$$

Уравнение (17) не имеет аналитического решения, и величину x_1 можно найти только численно. Важно показать, как поверхностная энергия $\Delta G_{s,a}$ сплава зависит от поверхностного обогащения x_1 легирующим компонентом с учетом $\alpha \neq 1$. Для жидкого раствора имеем [8]

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 = 1, \qquad (18)$$

где n_1 и n_2 – удельное число молей 1 и 2 компонента в ПС, моль/м^2. Введем соотношение $x_1 = n_1/n_a$ и $x_2 = n_2/n_a$, где n_a – удельное число молей сплава. Разделив (18) на n_a, получим

$$x_1 A_1 + x_2 A_2 = 1/n_a = A_a, \qquad (19)$$

где A_a – мольная поверхность сплава, м^2/моль. Поскольку $\Delta G_{s,a} = \sigma_a A_a$, то из (5) и (19) можем написать выражение для твердого раствора металла в меди

$$\Delta G_{s,a} = \sigma_2^\circ A_a + \frac{A_a}{A_2} RT \ln \frac{x_2}{N_2} \qquad (20)$$

или учитывая то, что $\Delta G^\circ_{s,2} = \sigma_2^\circ A_2$, окончательно получим

$$\Delta G_{s,a} = \frac{A_a}{A_2}\left[\Delta G^\circ_{s,2} + RT \ln \frac{1 - x_1}{1 - N_1}\right]. \qquad (21)$$

Формула (21) отражает влияние концентрации легирующего компонента x_1 в ПС и в объеме N_1, а также величины A_a на поверхностную энергию твердого раствора Cu–Me. Очевидно, что, если $x_1 = N_1 = 0$ и $A_a = A_2$, то величина $\Delta G_{s,a} = \Delta G^\circ_{s,2}$ соответствует поверхностной энергии чистой меди.

Величину избытка поверхностной энергии сплава трактуем как результат обогащения вакансиями ПС сплава, так что, используя уравнение (15), в котором величина $\Delta G_{s,a}$ берется из (21), получим выражение для равновесной концентрации вакансий в ПС твердого раствора на основе меди

$$N_{v(s)} = \left(N^\circ_{2v(s)} \frac{1 - N_1}{1 - x_1}\right)^{A_a/A_2}, \qquad (22)$$

которое переходит в уравнение (16) для $A_a = A_2$. Здесь $N_{v(s)}$ является сложной функцией от N_1, поскольку как x_1, так и A_a являются функцией N_1, а величина x_1 – также и функцией σ_1°, σ_2° и α согласно уравнению (17). Поэтому все численные расчеты искомых величин производились с помощью компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК Cu-СПЛАВОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Существенным ограничением для модельных расчетов поверхностной энергии сплавов является необходимость использования не всегда надежных опытных данных о величине σ_i° чистых металлов в твердом состоянии. Поэтому, например, при моделировании влияния содержания легирующего компонента на величину обогащения поверхности сплава этим компонентом авторы [3] были вынуждены, используя уравнение (6), брать не абсолютные значения σ_1° и σ_2°, а их разность.

В данной работе модельный расчет для сплавов включает расчет величины ΔG_s° для чистых металлов. Расчет основан на том, что в точке плавления ($T = T_m$) существует равновесие между твердой и жидкой фазами металла, и, следовательно, поверхностные энергии Гиббса в твердом (sol) и жидком (l) состояниях равны [12]

$$\Delta G^\circ_{s(sol)} = \Delta G^\circ_{s(l)}. \qquad (23)$$

Величина $\Delta G^\circ_{s(l)}$ вычисляется по известной формуле

$$\Delta G^\circ_{s(l)} = \sigma^\circ_{s(l)} N_A^{1/3} V_m^{2/3}, \qquad (24)$$

где $\sigma^\circ_{s(l)}$ – поверхностное натяжение металла при $T = T_m$, N_A – число Авогадро, V_m – мольный объем жидкого металла при $T = T_m$.

С другой стороны, поверхностная энергия Гиббса для любого твердого металла равна

$$\Delta G^\circ_{s(sol)} = \Delta H_{s(sol)} - T\Delta S_s. \qquad (25)$$

С ростом температуры связанная энергия $T\Delta S_s$, возрастает и сопровождается увеличением беспорядка в ПС металла. В точке плавления ($T = T_m$) эта энергия освобождается и переходит в теплоту плавления металла:

$$L_m = T_m/\Delta S_m, \qquad (26)$$

так что $\Delta S_s = \Delta S_m$ (ΔS_m – энтропия плавления металла). Комбинируя уравнения (23)–(26), можно получить зависимость поверхностной энергии твердого металла от температуры

$$\Delta G_s^\circ(T) = \sigma^\circ_{s(l)} N_A^{1/3} V_m^{2/3} + L_m(1 - T/T_m). \qquad (27)$$

Формулу (27) рассматриваем как довольно грубое приближение, так как при ее выводе не учитывалась вероятная зависимость роста поверхностной энтропии от температуры $\Delta S_s(T)$. Тем не менее, судя по результатам расчета (таблица) сохраняется удовлетворительная корреляция между T_m (как мерой прочности межатомных связей) и величиной ΔG_s° ($T = 298$ K). Это позволяет провести сравнительный анализ влияния легирования меди металлами с различной температурой плавления на поверхностную энергию сплавов и выявить их склонность к обогащению ПС легирующим компонентом и вакансиями.

Как следует из рис. 1, для сплава меди с такими компонентами как Ni и Mn, имеющими бóльшее или одинаковое значение ΔG_s° по сравнению с медью (таблица), величина $\Delta G_{s,a}$ слабо уменьшается (Mn) или незначительно возрастает (Ni) с увеличением их содержания в объеме. Иной характер имеет зависимость для сплавов меди с In, Sn и Zn. Здесь, для того чтобы резко снизить поверхностную энергию меди, оказывается достаточной примесь (~1 ат. %) атомов этих металлов. Экстремальная зависимость $\Delta G_{s,a}$ от содержания алюминия в сплаве объясняется зависимостью $\Delta G_{s,a} = \sigma_a A_a$. Величина σ_a с увеличением N_{Al} сильно убывает, в то время как другая величина A_a сильно возрастает, стремясь к величине мольной поверхности алюминия, что обусловливает наличие максимума $\Delta G_{s,a}$ при $N_{Al} \approx 0.001$. Сильное влияние In, Sn и Zn на поверхностную энергию сплава проявляется в столь же сильном обогащении поверхностного слоя сплава как атомами этих металлов (рис. 2), так и вакансиями (рис. 3). Влияние Ni на свойства ПС почти отсутствует, а Mn и Al по своему влиянию на ПС занимают промежуточное место. При этом на склонность к обогащению ПС легирующими металлами оказывает заметное влияние величина мольной поверхности металла, возрастающая в ряду Mn, Zn, Al, Sn и In (таблица). Поэтому обогащение поверхностного слоя сплава этими металлами будет еще более значительным, чем показано на рис. 2. Особенно это касается сплавов Cu–Al: уже при содержании в объеме 1 ат. % Al ожидаемая концентрация в ПС составит 95.7 ат. % Al ($T = 298$ K).

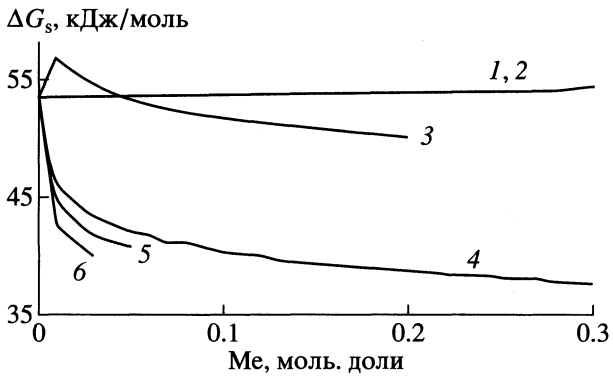


Рис. 1. Зависимости поверхностной энергии Гиббса Cu-сплавов от содержания легирующего металла при 298 K. Расчет по формуле (21); Me = Ni (*1*), Mn (*2*), Al (*3*), Zn (*4*), Sn (*5*) и In (*6*).

Очевидно, в обогащении ПС металлами с меньшей поверхностной энергией проявляется основной термодинамический принцип – стремление системы понизить свою энергию. На атомном уровне он реализуется в изменении энергии парного взаимодействия атомов: пара Cu–Cu с большей энергией заменяется парой Cu–Me и при дальнейшем росте N_{Me} – парой Me–Me с наименьшей величиной энергии. Обогащение ПС металлом с меньшей поверхностной энергией можно рассматривать как обычную гиббсовскую адсорбцию вещества, которая проявляется не на поверхности, а внутри тонкого ПС сплава. Сильное снижение уровня энергии атомного взаимодействия при обогащении ПС легкоплавкими металлами облегчает образование вакансий в том же ПС (рис. 3). Обогащение ПС вакансиями можно рассматривать как их адсорбцию в этом слое и использовать адсорбционное уравнение Гиббса применительно к вакансиям

$$-\Delta\sigma_a = \Gamma_a(\mu_{v(s)} - \mu_{v(b)}), \qquad (28)$$

Исходные термодинамические данные и результаты расчета поверхностной энергии Гиббса чистых металлов при 298 K

Величина	Cu	Ni	Mn	Al	Zn	Sn	In
T_m, K	1356	1728	1517	933	692	504	429
$\sigma^\circ_{s,1}$, Дж/м^2	1.285	1.778	1.090	0.914	0.782	0.544	0.556
L_m, кДж/моль	13.02	17.71	14.70	10.47	7.20	8.40	3.27
ΔG_s°, кДж/моль	53.50	71.70	53.35	46.02	34.60	33.20	31.20
$A \times 10^4$, м^2/моль	3.117	2.970	3.291	3.917	3.696	5.416	5.301
σ°_{Me}, Дж/м^2	1.716	2.414	1.625	1.175	0.936	0.612	0.589

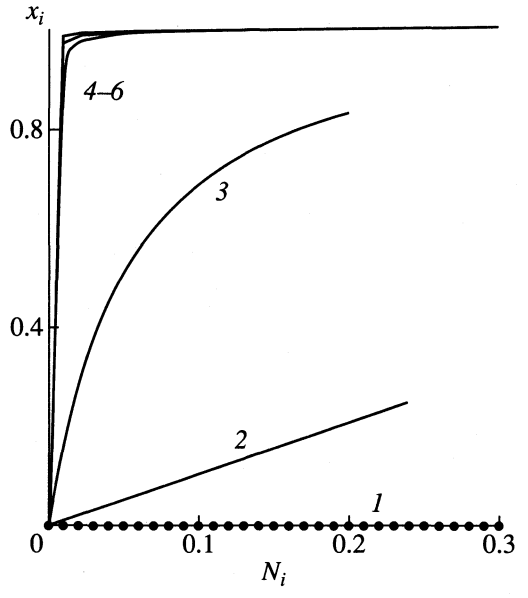


Рис. 2. Зависимость концентрации легирующего Me в поверхностном слое Cu-сплава (x_i) от его содержания в объеме сплава (Ni) при 298 K. Расчет по формуле (17); *1–6* – см. рис. 1.

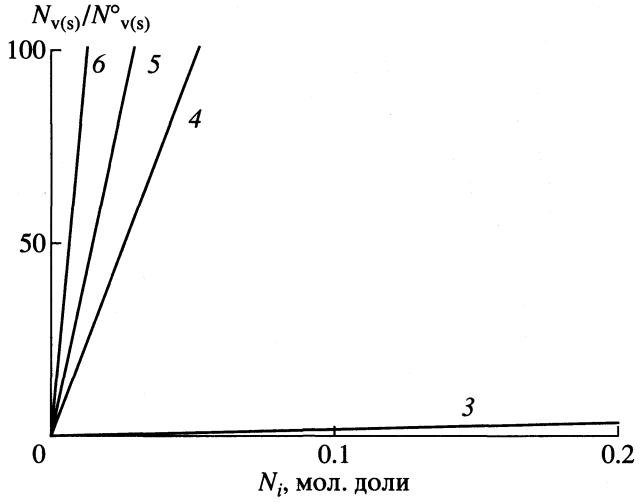


Рис. 3. Зависимость степени обогащения ПС Cu-сплавов вакансиями $N_{v(s)}/N°_{v(s)}$ относительно концентрации вакансий в ПС чистой меди ($N°_{v(s)} = 4.4 \times 10^{-10}$) от содержания легирующего металла при 298 K. Расчет по формуле (22).

где $\mu_{v(s)}$ и $\mu_{v(b)}$ – соответственно химический потенциал вакансии в ПС и в объеме сплава. Определяя их величины, например, относительно чистой меди

$$\mu_{v(s)} = \mu°_{v(s)} + RT\ln x_2,$$
$$\mu_{v(b)} = \mu°_{v(b)} + RT\ln N_2, \qquad (29)$$

видим, что убыль поверхностной энергии сплава $\Delta G_{s,a} = \Delta\sigma_a\Gamma_a^{-1}$ (здесь гиббсовская адсорбция атомов сплава $\Gamma_a = A_a^{-1}$) относительно поверхностной энергии чистой меди $\Delta G_s° = \mu°_{v(s)} - \mu°_{v(b)}$ связана с относительным обеднением ПС (x_2/N_2) медью, т.е. с обогащением ПС легирующим Me. Это видно также из формулы (14).

Острой и до сих пор нерешенной является проблема соотношения растворимости легирующего металла в объеме и в ПС сплава. Особенно это касается сплавов Cu–Sn и Cu–In вследствие небольшой предельной растворимостью Sn в Cu (до 5 ат. % при 200°C [14]) и In в Cu (1–2 ат. % при 280°C [14]). Если производить расчет предельной растворимости по уравнению (6), выведенному для непрерывного жидкого раствора [8, 9], то формально по известной растворимости металла N_1^* в объеме меди получим его более высокую растворимость x_1^* в ПС сплава. Но если растворимость N_1^* мала, то казалось бы, трудно ожидать более высокую его растворимость x_1^*. Однако, если рассматривать обогащение ПС меди легирующим металлом в рамках вакансионной термодинамической модели ПС сплава, то сильное (на два порядка) обогащение ПС вакансиями (рис. 3), вероятно, будет способствовать расширению области растворимости Sn и In в ПС меди. Это можно объяснить, используя представление о структуре твердых растворов [15], увеличением межплоскостных расстояний в ПС сплава с ростом концентрации вакансий, или же используя электронную теорию сплавов стремлением сохранить неизменной электронную концентрацию, характерную для элементарной ячейки твердого раствора с предельной растворимостью Me в системах Cu–Me. В последнем случае с ростом концентрации вакансий в ПС возникает тенденция к снижению электронной концентрации, которая, однако, восстанавливается за счет повышения растворимости металла с более высокой валентностью (Sn, In).

Далее, если рассматривать равновесие сплава с собственной паровой фазой, то приходим к выводу о необходимости образования слоя адсорбированных атомов сплава, расположенного на ПС. Его энергетическая функция – компенсировать избыток поверхностной энергии сплава за счет энергии адсорбции собственных атомов сплава, так что

$$\Delta G_{s,a} = -RT\ln N_{ad}, \qquad (30)$$

где N_{ad} – степень покрытия поверхности сплава адсорбированными атомами. Из условия $N_{ad} = N_{ad,1} + N_{ad,2}$ величину мольной доли адсорбированных атомов данного сорта $x_{ad,i} = N_{ad,i}/N_{ad}$ можно определить, используя (6) или (17). Основанием для их использования в этом случае является

равенство химического потенциала атомов данного сорта в адсорбированном слое и в ПС сплава (избыток энергии атома в ПС уравновешивается энергией адсорбированного атома). Таким образом, наряду с обогащением ПС Cu-сплава атомами более легкоплавного металла и вакансиями, можно ожидать также и преимущественно адсорбцию атомов Me непосредственно на поверхности сплава.

Возникает вопрос, как может реализоваться вакансионная термодинамическая модель ПС сплава. Главным условием является достижение равновесия поверхностной фазы, включающей ПС и адсорбированный слой, с объемом сплава и паровой фазой. Оно может быть получено путем изотермической выдержки сплава при достаточно высокой температуре в ультравысоком вакууме, исключающем окисление поверхности сплава. Данных, касающихся обогащения поверхности сплавов легирующим металлом, очень мало. В работе [16] оже-методом определяли поверхностную концентрацию алюминия для Cu–Al-сплавов в интервале 25–700°C. С ростом температуры (начиная с 200°C) фиксировали рост поверхностной концентрации Al, но начиная с 500–600°C она стремилась (в пределах ошибки) к постоянной величине, зависящей от содержания Al в объеме сплава. На рис. 4 приведены эти данные в сравнении с результатами модельного расчета зависимости концентрации x_{Al} от его содержания N_{Al} в объеме сплава для 660°C. Можно отметить удовлетворительное совпадение опытных данных с расчетом по модели, в которой учитывали вытеснение меди с поверхности сплава алюминием за счет большей мольной поверхности последнего.

Таким образом, термодинамический анализ состояния поверхностного слоя (ПС) Cu-сплавов (твердые растворы замещения) показал, что легирование меди металлами с меньшей поверхностной энергией сопровождается не только обогащением ПС легирующими металлом, но и обогащением вакансиями относительно их концентрации в ПС чистой меди. Модельный расчет равновесной концентрации вакансий $N_{v(s)}$ в ПС сплава установил ее возрастание при легировании меди металлами в ряду Mn, Al, Zn, Sn, In. Из соотношения между поверхностной энергией Гиббса ($\Delta G_{s,a}$) для сплава и концентрацией вакансий в ПС: $\Delta G_{s,a} = -RT\ln N_{v(s)}$ следует снижение $\Delta G_{s,a}$ при легировании меди металлами в указанном ряду.

Вакансионная термодинамическая модель ПС сплава (твердого раствора) предсказывает возрастание предельной растворимости этих металлов в ПС меди по сравнению с их растворимостью в объеме.

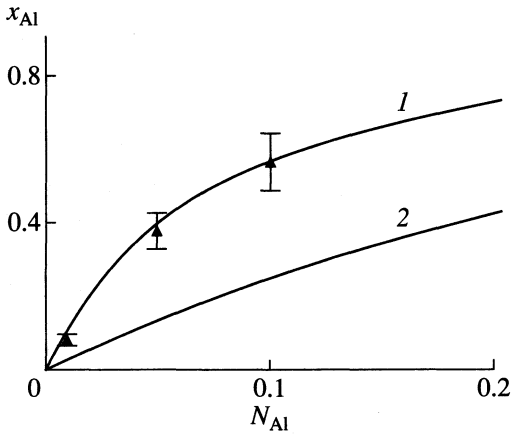


Рис. 4. Результаты модельного расчета концентрации Al в поверхностном слое Cu, Al-сплавов с учетом (*1*) и без учета (*2*) различия мольной поверхности Cu и Al в сравнении с экспериментальными данными [16] при 933 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tong S.Y., van Hove M.A., Takayanagi K., Xie X.D.* (Eds). Structure of Surfaces. III. Berlin: Springer, 1991.
2. *Лозовой А.Ю., Коржавый П.Ф., Пономарева А.В., Векилов Ю.Х.* // Материаловедение. 1997. № 1. С. 43.
3. *Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 5. P. 547.
4. *Mezey L.Z., Giber J.* // Jap. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. P. 1569.
5. *Williams F.L., Nason D.* // Surf. Sci. 1974. V. 45. P. 377.
6. *Van Santen R.A., Boersma M.A.M.* // J. Catalysis. 1974. V. 34. P. 13.
7. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.* Surface Tension and Adsorption. N.Y.: Willey, 1966.
8. *Жуховицкий А.А.* // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. № 5–6. С. 214.
9. *Guggengeim E.A.* // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 150.
10. *Бокштейн Б.С., Клингер Л.М., Никольский Г.С. и др.* // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. С. 1212.
11. *Ашавский Б.С., Бокштейн Б.С., Никольский Г.С., Холодов С.Н.* // Поверхность. 1984. № 8. С. 107.
12. *Андреев Ю.Я.* //Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
13. *Андреев Ю.Я.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 913.
14. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Спр. / Под ред. Н.Х. Абрикосова. М.: Наука, 1979.
15. *Кан Р.* Атомное строение металлов и сплавов. М.: Мир, 1967.
16. *Ferrante J.* // Acta Metall. 1971. V. 19. P. 740.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1868–1873

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

СОПОСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЕЙ КИНЕТИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА. ВОЗМОЖНОСТЬ НЕМОНОТОННОГО РЕШЕНИЯ

© 2000 г. Н. А. Тихонов

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

Поступила в редакцию 21.07.99 г.

Получены и исследованы аналитические решения для двух моделей кинетики ионного обмена. Показано, что количество сорбированного компонента может немонотонно меняться во времени при постоянных граничных условиях.

МОДЕЛИ КИНЕТИКИ

В настоящей работе на основе математического моделирования изучается кинетика трехкомпонентного ионного обмена в грануле сорбента[1]. Вначале рассмотрим случай ионов равного заряда. Хорошо известной моделью, описывающей кинетику обмена в этом случае, является модель:

$$da_i/dt = \beta_i(\chi_i - a_i), \quad i, j = 1, 2, 3, \quad t > 0,$$
$$\sum_i a_i = a_\Sigma, \quad \frac{c_i}{\chi_i}k_i = \frac{c_j}{\chi_j}k_j, \quad a_i\big|_{t=0} = a_i^0. \qquad (1)$$

Здесь c_i – постоянные заданные концентрации компонентов в растворе на поверхности гранулы сорбента; $a_i(t)$ – количество i-го компонента в сорбированной фазе в зерне; $\chi_i(t)$ – количество компонента, определяемое условиями равновесия с раствором по закону действующих масс; a_Σ – обменная емкость ионита; k_i – коэффициенты равновесия фаз; β_i – кинетические параметры; a_i^0 – начальные значения a_i.

Другая модель, которую мы будем рассматривать, это модель, учитывающая возникновение радиального электрического поля внутри гранул сорбента при ионном обмене компонентов с различными коэффициентами диффузии [1–6]. Эта модель базируется на следующих представлениях. Неуравновешанные в начале процесса потоки ионов создают малый [4] наведенный заряд и соответствующее поле, выравнивающее входящий в зерно и выходящий из него потоки так, чтобы сумма зарядов сорбированных ионов оставалась постоянной. При наличии поля, согласно уравнению Нернста–Планка, поток i-го компонента внутрь зерна равен

$$J_i = D_i(\partial\bar{a}_i/\partial r + R\bar{a}_i n_i \mathscr{E}). \qquad (2)$$

Здесь r – радиальная координата в зерне, $\bar{a}_i(r, t)$ – локальное значение плотности компонента, n_i – заряд иона, R – коэффициент, который выражается через фундаментальные физические константы и температуру, $\mathscr{E}$ – напряженность электрического поля. Слагаемое $D_i\partial a_i/\partial r$ при переходе к дифференциальному уравнению задачи (1), аппроксимируется величиной $\beta_i(\chi_i - a_i)$. Добавим в уравнение (1) член $\beta_i a_i n_i E$, учитывающий слагаемое $D_i R\bar{a}_i n_i\mathscr{E}$ в выражении для потока (2). При этом $E(t)$ будет представлять собой безразмерную величину, пропорциональную $\mathscr{E}$. Для случая одинаковых значений n_i получаем следующую модель:

$$da_i/dt = \beta_i(\chi_i - a_i + a_i E), \quad i = 1, 2, 3,$$
$$\sum_i a_i = a_\Sigma, \quad \sum_i c_i = a_\Sigma, \quad a_i\big|_{t=0} = a_i^0. \qquad (3)$$

В этой задаче χ_i – заданные постоянные значения (равновесные значения a_i), определяемые концентрацией раствора вне зерна сорбента.

Несмотря на то, что обе модели не являются новыми, сопоставления их решений даже для простейших случаев не проводилось. Что касается модели (3), то нам вообще неизвестны случаи аналитического исследования ее решения. Цель настоящей работы – восполнить эти пробелы, обратив особое внимание на "необычный" и интересный случай немонотонной зависимости $a(t)$ для наиболее подвижного из компонентов и наличия пика на этой кривой при постоянных величинах c или χ.

[1] Для трехкомпонентной ионообменной системы эффект немонотонной кинетической кривой впервые обсуждался в [2].

"ФИЗИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ", ПОЯСНЯЮЩИЕ ХАРАКТЕР РЕШЕНИЙ

При качественных описаниях будем i-й компонент для простоты обозначать как a_i. При количественных оценках и в формулах a_i имеет смысл количества этого компонента.

Рассмотрим следующую задачу: в начале процесса ионит заполнен компонентом a_2 ($a_2|_{t=0} = a_\Sigma$, $a_1|_{t=0} = a_3|_{t=0} = 0$). При $t > 0$ на поверхности гранулы поддерживаются условия: для модели (1) – $c_2 = 0$, $c_1 > 0$, $c_3 > 0$, для модели (3) – $\chi_2 = 0$, $\chi_1 > 0$, $\chi_3 > 0$. Нас будет интересовать наличие максимума на кривой $a_3(t)$. Как будет видно из приведенных ниже решений, этот эффект имеет место, если a_3 – наиболее подвижный компонент. Поэтому рассмотрим случай $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$. (Индекс компонента выбран в соответствии с возрастанием подвижности).

Приведем физические соображения, поясняющие наличие максимума на кривой $a_3(t)$. Они особенно просты, если считать a_3 микрокомпонентом, т.е. рассматривать случай $a_3 \ll a_\Sigma$. Действительно, в этом случае макрокомпоненты a_1 и a_2 должны обмениваться на ионите так, чтобы их сумма оставалась постоянной. Если $\chi_1 + \chi_2 \approx a_\Sigma$, то $|\beta_1(\chi_1 - a_1)| < |\beta_2(\chi_2 - a_2)|$, и сумма потоков не равна нулю. Поэтому возникает фактор, усиливающий входящие в сорбент потоки компонентов a_1, a_3 и ослабляющий выходящий поток компонента a_2. В случае модели (3) таким фактором является поле E (величина которого определяется равенством входящего и выходящего потоков), в случае же модели (1) – изменение равновесия c_i/χ_i. В результате действия этих факторов подвижный элемент a_3 входит в зерно в количестве, большем равновесного. С течением времени обмен a_1 и a_2 ослабевает, прекращается действие фактора, и избыток a_3 выходит из зерна наружу до уровня равновесия. Таким образом, количество a_3 меняется во времени немонотонно.

Заметим, что выравнивание потоков влияет на скорость обмена в моделях (1) и (3) по-разному. В модели (3) поле E уменьшает скорость выхода a_2. В модели же (1) при $c_2 \approx 0$ выполнено: $\chi_2 \approx 0$. На величину потока компонента a_2, равную $\beta_2(a_2 - \chi_2)$, сдвиг равновесия c_i/χ_i влияния не оказывает – выравнивание потоков осуществляется лишь за счет увеличения потока компонента a_1. Получаем, что в результате действия выравнивающего потоки фактора в модели (3) скорость выхода a_2, а с ним и всего процесса будет замедляться, а в модели (1) – не меняться. Следует ожидать, что характерные времена процесса обмена будут в этих моделях различаться тем больше, чем сильнее разнятся β_1 и β_2.

Проверим справедливость приведенных соображений, построив точное решение задач (1) и (3).

Решение задачи (1). Поскольку значимым является соотношение между параметрами k_i, а не сами параметры, то можем считать $k_1 = 1$. В задаче (1), учитывая условие $c_2 = 0$, имеем $\chi_2 = 0$. Из уравнения для a_2 получаем $a_2 = a_\Sigma e^{-\beta_2 t}$. Выражаем χ_3 как функцию a_3 и t, используя равенства:

$$\frac{c_1}{\chi_1} = k_3\frac{c_3}{\chi_3}, \quad \sum_i \beta_i(\chi_i - a_i) = \frac{d}{dt}\sum_i a_i = 0,$$

$$\sum_i a_i = a_\Sigma.$$

Находим

$$\frac{\chi_3}{a_\Sigma} = \frac{c_3 k_3}{\beta_1 c_1 + k_3\beta_3 c_3}\{\beta_1 + (\beta_2 - \beta_1)e^{-\beta_2 t} + A_3(\beta_3 - \beta_1)\},$$

где $A_i = \dfrac{a_i}{a_\Sigma}$.

Получаем задачу для A_3:

$$\frac{\partial A_3}{\partial t} = \beta_3\left\{\frac{\chi_3(A_3, t)}{a_\Sigma} - A_3\right\}, \quad A_3|_{t=0} = 0.$$

Введем обозначения: $m_3 = c_3k_3/(c_1 + c_3k_3)$ – равновесное значение A_3, $y = A_3/m_3$, $\alpha = (\beta_3/\beta_2)\beta_1/[m_3(\beta_3 - \beta_1) + \beta_1]$, $h = [\alpha/(\alpha - 1)](\beta_2/\beta_1 - 1)$. Решая задачу для A_3, находим

$$y = 1 - e^{-\alpha\beta_2 t}(1 + h) + he^{-\beta_2 t}.$$

Отметим для дальнейшего, что

$$y = 1 + hA_2 - (1 + h)A_2^\alpha. \qquad (4)$$

Значение t, при котором достигается максимум y, равно $t_{max} = \dfrac{1}{\beta_2(\alpha - 1)}\ln\left[\left(1 + \dfrac{1}{h}\right)\alpha\right]$.

Обозначим $A_2(t_{max}) = \overline{A_2}$. Тогда

$$\overline{A_2} = e^{-\beta_2 t_{max}} = \left(\frac{\beta_2 - \beta_1}{\alpha\beta_2 - \beta_1}\right)^{1/(\alpha - 1)}. \qquad (5)$$

Максимальное значение y находим после простых преобразований:

$$y^{max} = 1 + (\beta_2/\beta_1 - 1)\overline{A_2}. \qquad (6)$$

В качестве примера на рис. 1а приведена зависимость $y(\tau)$, где $\tau = t\beta_2$, для случая $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 1 : 11 : 22$, $\lambda = k_3c_3/c_1 = 1/30$. На рис. 1б для того же соотношения β_i показана зависимость y_{max} от величины λ, характеризующей количество a_3 в состоянии равновесия. Видно, что эффект немонотонного изменения a_3 может быть весьма зна-

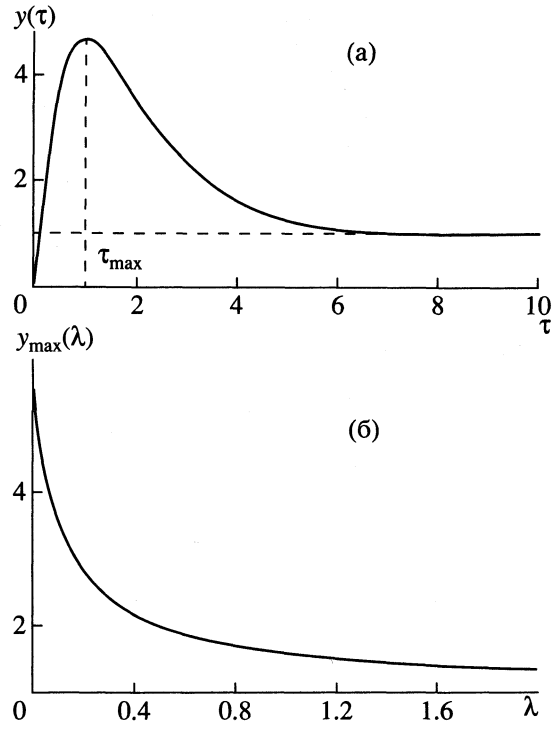


Рис. 1. Зависимости: а – $y(\tau)$ при $\lambda = 1/30$, б – $y_{max}(\lambda)$; расчет с помощью модели (1) для случая $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 1 : 11 : 22$.

чительным при малых концентрациях этого компонента.

Решение задачи (3). Рассмотрим решение задачи (3) при тех же условиях и значениях параметров, что и в предыдущем пункте:

$$a_2|_{t=0} = a_\Sigma, \quad a_1|_{t=0} = a_3|_{t=0} = 0, \quad \chi_2 = 0,$$
$$\chi_1 > 0, \quad \chi_3 > 0, \quad \beta_1 < \beta_2 < \beta_3, \quad k_1 = 1.$$

Исключая a_1 из уравнений задачи (3), получаем

$$da_2/dt = -\beta_2 a_2(1-E), \quad a_2|_{t=0} = a_\Sigma,$$
$$da_3/dt = \beta_3\{\chi_3 - a_3(1-E)\}, \quad a_3|_{t=0} = 0, \qquad (7)$$
$$1 - E = \frac{\chi_1\beta_1 + \chi_3\beta_3}{(\beta_2-\beta_1)a_2 + (\beta_3-\beta_1)a_3 + \beta_1 a_\Sigma}.$$

Обозначим $\chi_i/a_\Sigma = m_i$, $a_3/\chi_3 = y$. Как и прежде $a_2/a_\Sigma = A_2$. Рассматривая y как функцию A_2, получаем

$$\frac{dy}{dA_2} = \frac{\beta_3}{\beta_2}\left\{\frac{y}{A_2}\left[1 - \frac{m_3}{m_1\beta_1 + m_3\beta_3}(\beta_3-\beta_1)\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{m_1\beta_1 + m_3\beta_3}\left[(\beta_2-\beta_1) + \frac{\beta_1}{A_2}\right]\right\}, \quad y|_{A_2=1} = 0.$$

Решая эту задачу, находим, что зависимость y от A_2 дается выражением (4), где α и h имеют прежний смысл. Таким образом, для моделей (1) и (3) соотношение между a_3 от a_2 одинаково на всех стадиях рассматриваемого процесса. Максимальное значение y достигается при

$$A_2 = \overline{A_2} = \left[\frac{\beta_2-\beta_1}{\beta_3-\beta_1}\frac{\beta_1 + m_3(\beta_3-\beta_1)}{\beta_1 m_1}\right]^{1/(\alpha-1)}. \qquad (8)$$

Это максимальное значение y_{max} определяется уравнением (6).

При $\alpha = 1$ имеем особый случай: решение имеет вид

$$y = 1 - A_2 + (\beta_2/\beta_1 - 1)A_2 \ln A_2.$$

Нетрудно проследить, что дальнейшие рассуждения остаются в силе и для этого случая, хотя явные аналитические выражения соответствующим образом видоизменяются. Чтобы не перегружать текст, мы в дальнейшем не будем обращаться к этому особому случаю и будем считать $\alpha \neq 1$.

Из определения h следует, что при $\beta_2 > \beta_1$ выполнено: либо $0 < \alpha < 1$ и $h < -1$, либо $\alpha > 1$ и $h > 0$. В обоих случаях

$$\min_{A_2 \subset [0,1]}\{1 + hA_2 - (1+h)A_2^\alpha\} = 0.$$

Найдем теперь зависимость $A_2(t)$. Возвращаемся к первому уравнению системы (7), используя (4). Получаем

$$\frac{dA_2}{dt} = -\beta A_2(m_1\beta_1 + m_3\beta_3)/\{(\beta_2-\beta_1)A_2 +$$
$$+ (\beta_3-\beta_1)m_3[1 + hA_2 - (1+h)A_2^\alpha] + \beta_1\},$$
$$A_2|_{t=0} = 1.$$

Видно, что знаменатель правой части уравнения положителен, и A_2 – монотонно убывающая положительная функция t.

Решая задачу для $A_2(t)$, находим

$$(A_2-1)[\beta_2 - \beta_1 + (\beta_3-\beta_1)m_3 h] -$$
$$- (\beta_3-\beta_1)m_3\frac{h+1}{\alpha}(A_2^\alpha - 1) +$$
$$+ [(\beta_3-\beta_1)m_3 + \beta_1]\ln A_2 = \qquad (9)$$
$$= -\beta_2(m_1\beta_1 + m_3\beta_3)t.$$

В случае, когда a_3 – микрокомпонент и $m_3 \ll 1$, выражение для $A_2(t)$ становится проще:

$$(A_2-1)(\beta_2/\beta_1 - 1) + \ln A_2 = -\beta_2 t.$$

В этом случае при малых t функция y убывает как $e^{-\beta_1 t}$, а при больших t – как $e^{-\beta_2 t}$.

Отметим следующий, замечательный, на наш взгляд, момент. Выражения, связывающие y и A_2; выражения, определяющие A_2, и выражения, связывающие A_2 и A_3^{max}, для разных моделей совпадают. Значение же t_{max} при решении задач (1) и (3) различно – в случае модели (3) t_{max} больше.

Обратимся к численному примеру. Пусть $\chi_3 \ll a_\Sigma$, а соотношение значений β_i такое же, как для кривых на рис. 1 ($\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 1 : 11 : 22$). Тогда получаем оценки:

по обеим моделям

$$y_{max} = 5.75\,\chi_3, \quad \overline{A_2} = 0.48,$$

по моделям (1)

$$t_{max} \approx \frac{1}{\beta_3 - \beta_2} \ln \frac{\beta_3 - \beta_1}{\beta_2 - \beta_1} \approx \frac{0.74}{\beta_2},$$

по моделям (3)

$$t_{max} \approx \frac{1}{\beta_3 - \beta_2} \ln \frac{\beta_3 - \beta_1}{\beta_2 - \beta_1} + \left(\frac{1}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_2}\right)(1 - \overline{A_2}) \approx \frac{5.5}{\beta_2}$$

Таким образом, по обеим моделям y_{max} и $\overline{A_2}$ одинаковы, а времена достижения пика на кривой $y(t)$ различаются более, чем в 7 раз. Время достижения максимума y является тем критерием, по которому можно отдать предпочтение модели (1) или (3), если описывать ими экспериментально полученные кривые.

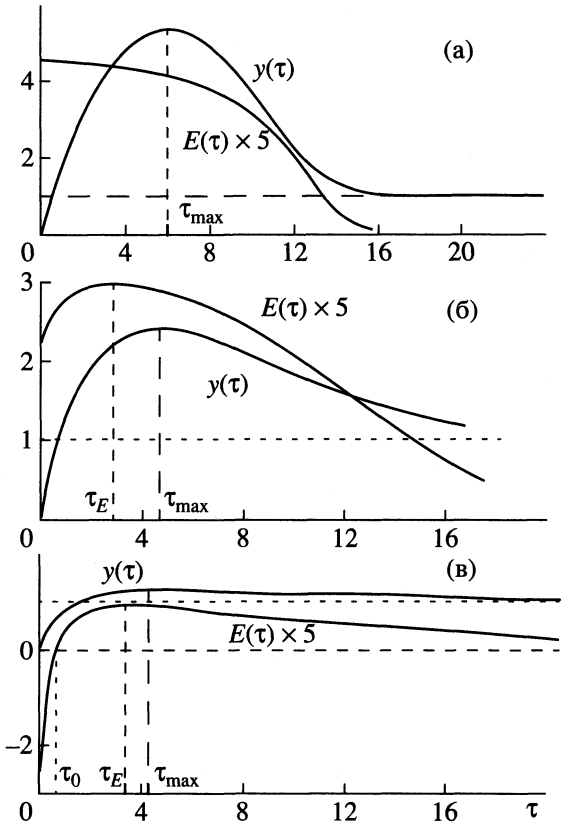


Рис. 2. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$, рассчитанные с помощью модели (3), для случаев $\chi_3 = a_\Sigma/80$ (а), $a_\Sigma/4$ (б) и $a_\Sigma \times 0.75$ (в).

ЗАВИСИМОСТЬ "ПОЛЯ" E ОТ ВРЕМЕНИ

Обозначим $m_3(\beta_3 - \beta_1)/(\beta_2 - \beta_1) = \theta$, $R = A_2 + \theta(A_3/m_3 - 1)$, $v = \beta_1/(\beta_2 - \beta_1)$. Используя выражение для E из (7) и соотношение (4), имеем

$$E = \frac{R}{R + \theta + v}, \quad \frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt}\frac{\theta + v}{(R + \theta + v)^2},$$

$$R = A_2\{1 + \theta[h - (h+1)A_2^{\alpha-1}]\}, \qquad (10)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dA_2}{dt}\{1 + \theta[h - \alpha(h+1)A_2^{\alpha-1}]\}.$$

Функция $A_2(t) \le 1$ и согласно (9) монотонно убывает. Отсюда видно, что возможны три случая.

1. $\theta < 1/[\alpha(h+1) - h]$. Данное неравенство имеет место при "малых" концентрациях a_3, а именно

$$\chi_3 < M = a_\Sigma \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_3 - \beta_1}\frac{\beta_1}{\beta_3 - \beta_2 + \beta_1}.$$

В этом случае $E > 0$ и $dE/dt < 0$. Максимальное значение E достигается при $t = 0$ и равно $(1 - \theta)/(1 + v)$. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$, где $\tau = t\beta_2$, приведены на рис. 2а для случая $\chi_3 = a_\Sigma/80$, $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 1 : 11 : 22$. (Для выразительности изображения на этом и последующих рисунках значения E умножены на 5).

2. $1/[a(h+1) - h] < \theta < 1$. Указанное неравенство имеет место, если $M < \chi_3 < \overline{M} = a_\Sigma(\beta_2 - \beta_1)/(\beta_3 - \beta_1)$. В этом случае $R > 0$ и $E > 0$, а производная $dE/dt > 0$ при малых t и меняет знак с плюса на минус в момент t_2, когда $A_2(t_2) = [(1 + h\theta)/\theta\alpha(1 + h)]^{1/(\alpha-1)}$. С точки зрения физики процесса, этот случай можно интерпретировать следующим образом. На начальной стадии процесса из сорбента выходит поток a_2 и входит сумма потоков a_1 и a_3. Компонент a_3 наиболее подвижен, однако, его недостаточно, чтобы компенсировать разность потоков a_2 и a_1. Поэтому возникает поле, усиливающее входящие потоки. (В уравнении (7) знак перед E выбран так, что поле, увеличивающее входящие потоки, положительно). По мере заполнения ионита подвижным элементом a_3 входящий поток a_3 падает, и для выравнивания потоков a_2 и a_1 возрастает поле E. Все это происходит на начальном этапе процесса, когда важную роль играет быстрый вход и быстрое ослабление потока a_3. В последующем определять процесс начинает ослабление потоков a_2 и a_1, по мере обмена этих эле-

ментов. В момент t_E поле достигает своего максимума, а затем падает. Из последнего соотношения (10) имеем

$$A_2(t_E) = \left[\frac{h}{(h+1)\alpha} + \frac{1}{\theta(h+1)\alpha}\right]^{1/(\alpha-1)}.$$

Максимальное количество a_3 достигается в момент t_{max}, когда, как следует из (4), $A_2(t_{max}) = [h/(h+1)]^{1/(\alpha-1)}$. Поскольку $A_2(t_{max}) < A_2(t_E)$, то $t_{max} > t_E$. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$ для этого случая при $\chi_3 = a_\Sigma/4$ приведены на рис. 2б. Соотношение значений β_i, такое же, как на предыдущих рисунках.

3. $\theta > 1$. Это неравенство имеет место, если $\overline{M} < \chi_3 < a_\Sigma$. В таком случае на начальной стадии процесса $E < 0$, а $dE/dt > 0$. Из (10) получаем, что при значении t_0, таком, что $A_2(t_0) = (1 + h\theta)/(1 + h)\theta$, поле меняет знак. Оно достигает своего максимума при $t = t_E$ и после этого убывает, оставаясь положительным.

Физическая картина здесь следующая. Элемент a_3 в рассматриваемом случае является уже макрокомпонентом. На начальной стадии процесса он играет доминирующую роль во входящем потоке. Поле E тормозит его вход. После заполнения ионита компонентом a_3 и уменьшения его потока основным действующим фактором является обмен a_2 и a_1. Поле E становится положительным и остается таковым далее. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$ для этого случая при $\chi_3 = a_\Sigma 0.75$ приведены на рис. 2в. Соотношение значений β_i – такое же, как в предыдущих случаях.

НЕМОНОТОННОСТЬ РЕШЕНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ

Выше мы рассматривали задачи кинетики для случая обмена ионов, имеющих одинаковую величину заряда. Для доказательства немонотонности кривой $a_3(t)$ и наличия на ней максимума указанное условие необязательно – оно выбиралось для явного и простого представления решения. Продемонстрируем это на двух примерах. В качестве первого примера рассмотрим в рамках модели (1) ту же физическую задачу, что и в предыдущих пунктах, считая заряд иона a_3 равным единице, а иона a_1 – двум. Второй пример – задача в рамках модели (3) для обратного соотношения валентностей – однозарядных ионов a_2, a_1 и двухзарядных a_3.

Итак, обратимся к первому примеру. Запишем закон действующих масс в модели (1) соответственно зарядам ионов и явно укажем дополнительные условия, соответствующие физической задаче. Получаем

$$da_i/dt = \beta_i(\chi_i - a_i), \quad i = 1,2,3, \quad \sum_i a_i = a_\Sigma,$$

$$\frac{c_1}{\chi_1} = \left(k_3\frac{c_3}{\chi_3}\right)^2, \quad a_i|_{t=0} = a_i^0, \quad a_2^0 = a_\Sigma, \tag{11}$$

$$a_1^0 = a_3^0 = 0, \quad \chi_2 \equiv 0,$$

$$c_1 = \text{const} > 0, \quad c_3 = \text{const} > 0.$$

Исключаем из уравнений a_1, χ_1, χ_3, учитывая, что $a_2 = a_\Sigma e^{-\beta_2 t}$. Обозначаем

$$\frac{\beta_3}{\beta_1} = \gamma, \quad \frac{\beta_1^2}{\beta_3^2}\times\frac{4c_1a_\Sigma}{(c_3k_3)^2} = p.$$

Получаем для $A_3 = a_3/a_\Sigma$ задачу:

$$\frac{dA_3}{dt} = \beta_3\left\{\frac{2}{p\gamma}\left[\left[1 + p\left(1 + \left(\frac{\beta_3}{\beta_1} - 1\right)A_3 + \right.\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.\left. + \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} - 1\right)e^{-\beta_2 t}\right)\right]^{1/2} - 1\right] - A_3\right\}, \quad A_3|_{t=0} = 0.$$

Введем обозначения:

$$[2(1+p)^{1/2}/\gamma](\beta_3/\beta_1 - 1) = \psi, \quad p(\beta_2/\beta_1 - 1) = \Delta,$$

$$A_3\gamma p/2(1+p)^{1/2} = y.$$

С помощью функции Коши сводим задачу к интегральному уравнению:

$$y = 1 - e^{-\beta_3 t} + \int_0^t e^{-\beta_3(t-\tau)}\{[1 + \Delta e^{-\beta_2 t} + \psi y(\tau)]^{1/2} - 1\}d\tau. \tag{12}$$

Выражение в фигурных скобках в (12) представим как $e^{-\beta_2 t}\Phi(t)$, где

$$\Phi(t) = e^{\beta_2 t}([1 + \Delta e^{-\beta t} + \psi y(t)]^{1/2} - 1) \geq$$

$$\geq e^{\beta_2 t}((1 + \Delta e^{-\beta t})^{1/2} - 1) \geq (1 + \Delta)^{1/2} - 1.$$

Применяем формулу среднего значения для вычисления интеграла в (12). Вынося из-под знака интеграла выражение в фигурных скобках в "средней точке" $\bar{t}$, вычисляя после этого интеграл, получаем

$$y = 1 - e^{-\beta_3 t}(1 + h) + e^{-\beta_2 t}h, \tag{13}$$

где $h = \Phi(\bar{t}(t))/(\beta_3 - \beta_2)$. Из (13) и из оценки снизу для $\Phi(t)$ следует, что при

$$t_1 = \max \frac{1}{\beta_3 - \beta_2} \ln\left(\frac{1+h}{h}\right) =$$

$$= \frac{1}{\beta_3 - \beta_2} \ln\left(1 + \frac{\beta_3 - \beta_2}{(1+\Delta)^{1/2} - 1}\right)$$

выполнено условие

$$y(t_1) \geq 1 + e^{-\beta_2 t_1}(1+\Delta)^{1/2}/(\beta_3 - \beta_2).$$

Получаем, что $\max\limits_t y(t) \geq y(t_1) > 1$. Из (13) следует, что $y \longrightarrow 1$ при $t \longrightarrow \infty$. По условию задачи (11), $y = 0$ при $t = 0$. Следовательно, изменение функции $y(t)$ носит немонотонный характер, что и требовалось доказать.

Обратимся ко второму примеру. Рассмотрим задачу для случая однозарядных ионов a_2, a_1 и двухзарядных a_3 в рамках модели, учитывающей наличие электрического поля. Считаем, что ионит в начальном состоянии заполнен компонентом a_2, а на границе его концентрация равна нулю. Имеем задачу:

$$da_i/dt = \beta_i(\chi_i - a_i + a_i n_i E), \quad i = 1, 2, 3,$$

$$\sum_i a_i = a_\Sigma, \quad \chi_2 = 0, \quad \chi_1 + \chi_3 = a_\Sigma, \quad a_2|_{t=0} = a_\Sigma,$$

$$a_1|_{t=0} = a_3|_{t=0} = 0, \quad n_1 = n_3 = 1, \quad n_2 = 2.$$

Исключаем из соотношений этой задачи функции a_1, χ_1 и E. Вводим обозначения: $a_2/a_\Sigma = A$, $\chi_3/a_\Sigma = m$, $a_3/\chi_3 = y$, $\beta_3/\beta_1 = \alpha$, $\alpha m/(2m\alpha - m + 1) = \gamma$, $\gamma(\beta_2/\beta_1 - 1) = \sigma$. После соответствующих преобразований получаем задачу, определяющую y как функцию A:

$$dy/dA = \gamma(y-1)/A - \sigma(y+1) - \delta(y, A), \quad y|_{A=1} = 0,$$

$$\delta(y, A) = \frac{\gamma m(1-y)}{ym\alpha + (\alpha - 1)m + 1} \times$$

$$\times\left[\frac{\alpha(1-y) + y(2m\alpha - m + 1)}{A} + (y+1)\alpha\left(\frac{\beta_2}{\beta_1} - 1\right)\right].$$

Сводим эту задачу к интегральному уравнению:

$$y(A) = 1 - A^\alpha e^{-\sigma A}\left(1 - \int_A^1 e^{\sigma\eta} \frac{2\sigma + \delta(y(\eta), \eta)}{\eta^\alpha} d\eta\right).$$

Докажем, что при некотором $A \subset (0, 1)$ значение $y(A) > 1$. Поскольку $y(0) = 1$ и $y(1) = 0$, это будет означать, что изменение $y(A)$ носит немонотонный характер. Доказательство проведем от противного. Допустим, что $y(A) \leq 1$ для всех $A \subset [0, 1]$. При этом $\delta(y, A) > 0$, и интеграл в уравнении ограничен снизу величиной

$$I(A) = 2\sigma \int_A^1 e^{\sigma\eta} \frac{d\eta}{\eta^\alpha}.$$

Последнее выражение является монотонно убывающей функцией A. Очевидно $I(1) = 0$, а при $A \longrightarrow 0$ значение I неограниченно возрастает: справедлива оценка $I(A) = O(A^{1-\alpha})$, где $\alpha > 1$. Поэтому найдется промежуточная точка интервала изменения A – значение $A_0 \subset (0, 1)$, такое, что $I(A_0) = 2$. При этом будет выполнено: $y(A_0) = 1 + \sigma A_0^\alpha e^{-\sigma A_0} > 1$. Получаем противоречие с предположением $y(A) \leq 1$. Противоречие доказывает немонотонный характер изменения $y(A)$, что в свою очередь означает немонотонность функции $a_3(t)$.

Таким образом, в рамках двух различных моделей рассмотрена задача кинетики трехкомпонентного ионного обмена. Показано, что эта задача может быть решена и исследована аналитически. В частности, показано аналитически, что для обеих моделей количество наиболее подвижного компонента в сорбированной фазе может немонотонно зависеть от времени при постоянных граничных условиях. Рассмотренные модели базируются на разных физических представлениях. Несмотря на это, некоторые важные характеристики их решений совпадают. Например, в точности совпадают для обеих моделей отношения концентраций компонентов на любой стадии процесса, а также значения максимумов на кривых количества подвижного компонента от времени. Время достижения максимумов на упомянутых кривых существенно различается для рассмотренных моделей. Это может быть критерием, позволяющим отдать предпочтение определенной модели при описании конкретного эксперимента. Характер изменения во времени радиального электрического поля в зерне сорбента зависит от соотношения между равновесными значениями концентрации компонентов и кинетическими параметрами. В рассмотренной задаче сорбции подвижного компонента имеются три диапазона условий и соответствующего им характера изменения поля. Определены границы этих диапазонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. *Hwang Y.-L., Helfferich F.* // React. Polym. 1978. V. 5. P. 237.
3. *Bajpai R.K., Gupta A.K., Rao M.G.* // AlChE J. 1974. V. 20. P. 989.
4. *Тихонов Н.А., Поезд А.Д., Хамизов Р.Х.* // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 4. С. 464.
5. *Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovsky A.G.* // React. & Func. Polym. 1995. V. 28. P. 21.
6. *Muraviev D.N., Gonzalo A., Tikhonov N.A., Valiente M.* // J. Chromatogr. 1998. V. 802. P. 351.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1874–1883

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.3

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОСИСТЕМЫ II ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

© 2000 г. Г. В. Лебедева*, Н. Е. Беляева*, Г. Ю. Ризниченко*, А. Б. Рубин*, О. В. Дёмин**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Биологический факультет*

***Институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского*

Поступила в редакцию 26.07.99 г.

На основе новейших физико-химических данных построена детальная кинетическая модель каталитического цикла фотосистемы II (ФСII) высших растений. В соответствии с иерархией времен отдельных фотосинтетических стадий проведена редукция модели с целью описания процессов миллисекундного диапазона. В рамках полученной системы осуществлен теоретический расчет кривых индукции флуоресценции хлорофилла при разных значениях параметров модели. Для расчета интенсивности флуоресценции предложено соотношение, включающее концентрации флуоресцирующих состояний ФС II и их зависимость от компонентов электрохимического потенциала на мембране тилакоида. Показано, что в рамках модели, ограничивающейся рассмотрением процессов в пределах ФС II, не могут быть описаны некоторые экспериментально наблюдаемые паттерны нарастающей части кривой индукции флуоресценции хлорофилла. Найдено, что стационарное значение интенсивности флуоресценции может зависеть от трансмембранного электрического потенциала немонотонным образом.

Согласно современным представлениям, первичные (световые) стадии фотосинтеза зеленых растений представляют собой сложную систему процессов электронного транспорта, происходящих на фотосинтетических мембранах хлоропластов и осуществляемых рядом высокоспециализированных интегральных мембранных белков (фотосистемы I и II, цитохром b6/f-комплекс) и подвижных переносчиков электрона. Так, в комплексе фотосистемы II (ФСII) последовательность переноса электрона и характерные времена основных стадий могут быть представлены следующим образом:

$$H_2O \xrightarrow{200\ нс} Chl \xrightarrow{3\ пс} \longrightarrow Phe \xrightarrow{200\ пс} Q_A \xrightarrow{200\ мкс} Q_B \xrightarrow{500\ мкс} \ldots.$$

От первичного донора (H_2O) электроны поступают на пигмент реакционного центра P680 (Chl) и далее на феофитин (Phe), первичный и вторичный хинонные акцепторы электронов (Q_A и Q_B). Перенос электрона по электрон-транспортной цепи сопровождается генерацией трансмембранного электрохимического потенциала $\Delta\mu_H$, который может расходоваться на синтез АТФ и электрогенные утечки ионов H^+, K^+, Cl^- и др. через мембрану тилакоида. Для исследования кинетических механизмов регуляции такого рода процессов традиционно применяются методы математического моделирования. К настоящему времени в литературе широко представлены модели, описывающие перенос электрона в отдельных фрагментах сложной системы первичных фотосинтетических реакций. Так, имеются модели сверхбыстрых (10^{-12}–10^{-9} с) процессов поглощения света, миграции электронных возбужденных состояний и первичного разделения зарядов [1–3]; модели, описывающие более медленные (миллисекундные) процессы транспорта электрона с участием вторичного хинонного акцептора ФС II (Q_B) [4]. Имеются работы, в которых сделана попытка объединить в одной модели процессы, протекающие в этих двух временных шкалах [5]. Существуют модели, рассматривающие взаимодействие двух фотосистем [6], и модели, описывающие транспорт протонов через мембрану тилакоида [7]. Во всех этих моделях детально описываются фотосинтетические процессы определенного временного диапазона. При описании остальных стадий используются различные упрощения. В большинстве имеющихся моделей не учитывается зависимость отдельных стадий первичных фотосинтетических реакций от трансмембранного электрического потенциала, а также не рассматривается роль ионных потоков (K^+, Cl^- и др.) через мембрану тилакоида, которые могут оказывать существенное влияние на параметры первичных фотореакций [2, 8, 9].

Для верификации построенной модели первичных фотосинтетических процессов обычно исследуется ее способность к описанию экспериментально наблюдаемых эффектов. Одним из известных количественных критериев адекватности модели является адекватность описания индукционных эффектов фотосинтеза, в частности, кривой индукции флуоресценции хлорофилла (рис. 1).

Эта кривая представляет собой изменение интенсивности флуоресценции объекта в ответ на включение освещения после периода темновой адаптации. Наиболее хорошо изученным участком индукционной кривой является так называемая быстрая фаза (*OIDP*-участок) – увеличение выхода флуоресценции до максимального значения за времена порядка нескольких секунд. Согласно современным представлениям, ее отдельные кинетические компоненты соответствуют протеканию различных процессов в фотосинтетическом аппарате растения [8], в частности, увеличению концентрации восстановленного хинонного акцептора Q_A, возрастанию электрического потенциала на мембране тилакоида, изменению редокс–состояния пластохинонового пула. Моделированию кинетики *OIDP*-участка посвящено большое количество работ [3–6], в рамках которых авторам удалось объяснить двухфазность этого участка индукционной кривой.

Мы предлагаем подход к моделированию первичных фотосинтетических процессов в хлоропластах высших растений, основанный на детальном кинетическом описании каталитических циклов основных пигмент-белковых комплексов, входящих в систему световых реакций фотосинтеза, с учетом зависимости ряда стадий электронного транспорта от разности электрических потенциалов и градиента pH на мембране тилакоида.

В настоящей работе мы представляем один из блоков модели, содержащий описание каталитического цикла ФС II. В нашей модели мы вывели функцию, описывающую зависимость интенсивности флуоресценции хлорофилла от концентрации ряда состояний комплекса ФС II и от компонентов электрохимического потенциала $\Delta\mu_H$ на мембране тилакоида. В данной модели мы не описывали процесс формирования $\Delta\mu_H$, а задавали его компоненты (трансмембранный электрический потенциал $\Delta\Psi$ и протонный градиент ΔpH) в виде параметров. Подобное упрощение позволило изучить внутренние регуляторные свойства комплекса ФСII. Адекватное описание процесса генерации $\Delta\mu_H$ требует, помимо ФСII, рассмотрения полной системы первичных фотосинтетических процессов. Была исследована форма кривой индукции флуоресценции при разных значениях разности электрического потенциала и градиента pH на мембране тилакоида. Кроме того, была поставлена задача изучения зависимости стационарного значения флуоресценции от $\Delta\Psi$ и ΔpH.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Полная математическая модель. В нашей модели мы рассматриваем ФСII как мембранный фермент, который под действием света катализирует восстановление пластохинона до пластохинола, а также создает трансмембранный градиент

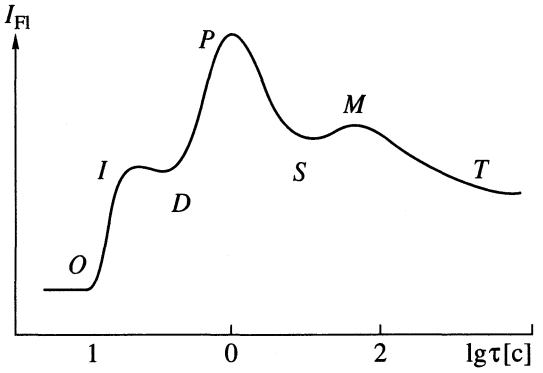


Рис. 1. Схема типичной кривой индукции флуоресценции хлорофилла высших растений с общепринятыми обозначениями ее кинетических фаз. Участок *OIDP* соответствует так называемой быстрой фазе, *PSMT* – медленной фазе индукционной кривой. По оси ординат показана интенсивность флуоресценции объекта. Стрелкой показан момент включения освещения.

электрохимического потенциала протонов, $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ (рис. 2). Математическая модель, построенная в этой работе, представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений следующего вида:

$$d[\mathrm{PSII}_i]/dt = \sum_j v_{\mathrm{p}j} - \sum_k v_{\mathrm{u}k}, \qquad (1)$$

где $[\mathrm{PSII}_i]$ – концентрация одного из состояний ФСII, v_{pj} – скорость производства ФСII в j-й реакции, v_{uk} – скорость потребления ФСII в k-й реакции каталитического цикла ФСII. Здесь PSII_i определяется состоянием четырех входящих в ее состав переносчиков электрона, а именно хлорофилла P680, феофитина (Phe), первичного одноэлектронного ковалентно связанного хинонного акцептора (Q_A) и центра связывания вторичного акцептора пластохинона (Q_B). В рамках нашей модели мы предполагаем, что энергия возбуждения, исходно локализованная на одном из пигментов антенны быстро (за времена порядка пикосекунд) уравновешивается по всему пулу молекул пигментов антенны ФСII, включая пигмент реакционного центра P680 [1, 10]. Поэтому в дальнейшем под обозначением Chl мы будем подразумевать весь комплекс этих пигментов.

Согласно современным представлениям о механизмах переноса электрона, каждый из переносчиков, входящих в состав ФСII, может находиться в нескольких различных состояниях: P680 – в трех: восстановленное – Chl, возбужденное – Chl* и окисленное – Chl^+ (в данной работе мы не учитываем возможность формирования триплетного состояния); феофитин и Q_A – двух состояниях (окисленное – Phe и Q_A, восстановленное – Phe^-

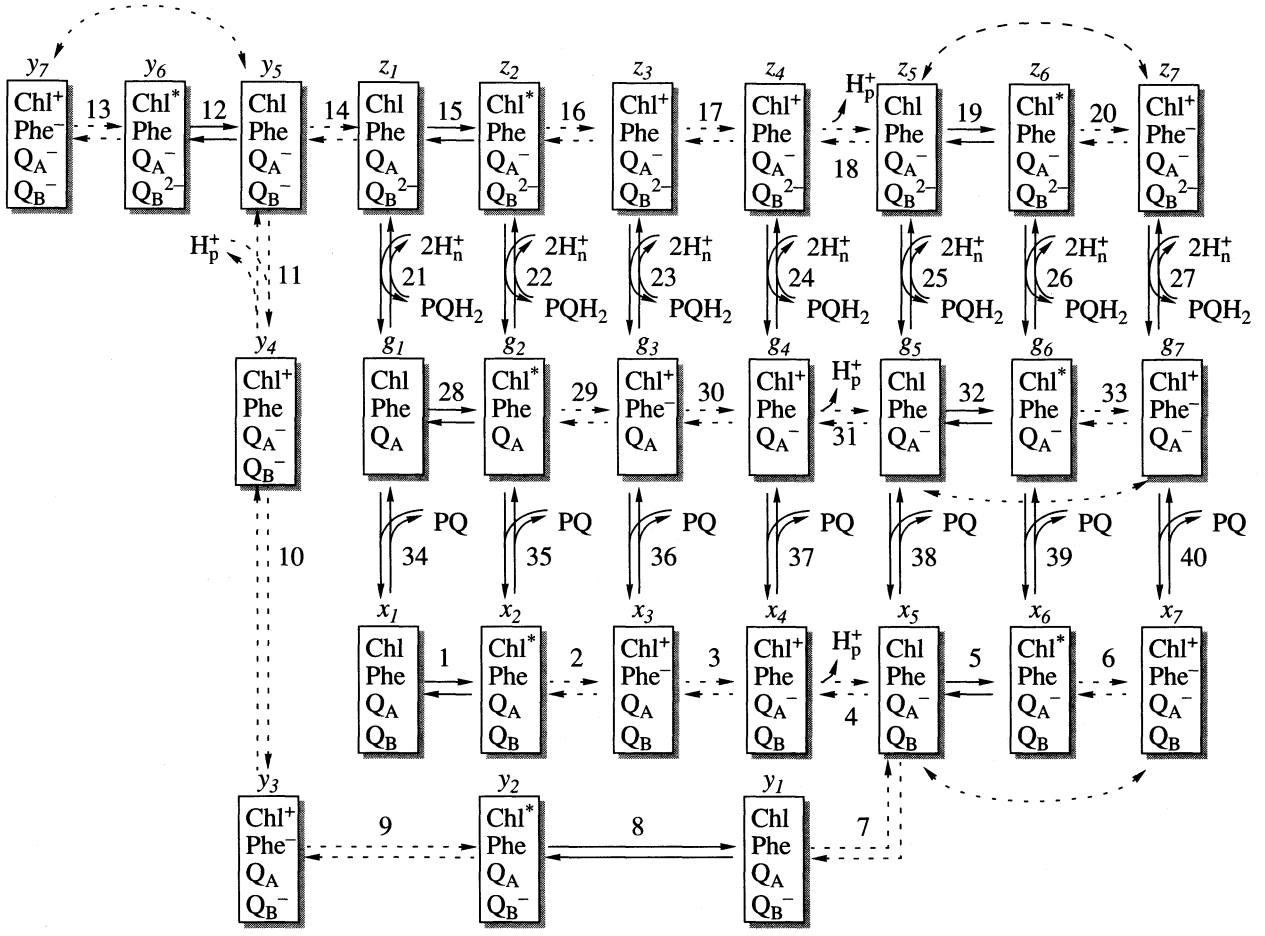


Рис. 2. Схема полного каталитического цикла ФСII. Каждый прямоугольник представляет собой одно из состояний комплекса ФСII, определяемое редокс-состоянием входящих в него переносчиков электрона: Chl – комплекс пигментов антенны ФСII, включая пигмент реакционного центра P680; Phe – первичный акцептор электронов феофитин; Q_A и Q_B – первичный и вторичный хинонные акцепторы электронов. Буквы над прямоугольниками (x_i, y_i, z_i, g_i, i = 1, ..., 7) соответствуют обозначениям переменных модели. Пунктирными стрелками показаны быстрые (с характерным временем менее 0.1 мс) стадии цикла, сплошными стрелками – медленные (с характерным временем не менее 1 мс) стадии. Цифры рядом со стрелками соответствуют номерам стадий; PQ – пластохинон, PQH_2 – пластохинол; H_p^+ – протоны, выделяемые во внутритилакоидное пространство, H_n^+ – протоны, поглощаемые из стромы тилакоида.

и Q_A^- соответственно); центр связывания пластихинона (Q_B) – в четырех состояниях (в комплексе с пластохиноном – Q_B, с семихиноном – Q_B^-, с депротонированным пластохинолом – Q_B^{2-} и незаполненное состояние, когда центр не связан ни с одной из форм Q_B). Таким образом, всего в нашей модели должно фигурировать $3 \times 2 \times 2 \times 4 = 48$ различных кинетических состояний ФСII. Однако, учитывая современные данные о скоростях и последовательности протекания первичных процессов фотосинтеза [10, 11], можно исключить из рассмотрения некоторые из гипотетических возможных состояний комплекса ФСII. Известно [8, 10], что окисленный P680 восстанавливается системой расщепления воды (СРВ) гораздо быстрее (20–300 нс), чем происходит перенос электрона с Q_A на Q_B (200–400 мкс). Поэтому из модели можно исключить четыре состояния, содержащие фрагмент $[Chl^+ \cdot Phe \cdot Q_A]$. Кроме того, электрон, приходящий на феофитин в результате первичного разделения зарядов, не может на нем стабилизироваться и либо возвращается на P680 (репопуляция возбужденного состояния), либо передается на первичный хинонный акцептор Q_A. Поэтому из рассмотрения можно исключить такие состояния комплекса ФСII, в которых встречаются сочетания $[Chl \cdot Phe^-]$ и $[Chl^* \cdot Phe^-]$ – всего 16 состояний. Таким образом, число возможных кинетических состояний ФСII сокращается до 28. Все эти состояния и возможные переходы между ними представлены на схеме полного каталитического цикла ФСII (рис. 2).

После длительной темновой адаптации P680 полностью восстанавливается, а феофитин и Q_A, напротив, переходят в окисленное состояние. Следовательно, перед началом освещения ФСII может находиться только в двух состояниях (x_1 и g_1), между которыми устанавливается равновесие (реакция 34). Равновесные концентрации этих состояний полностью определяются константой связывания и суммарной концентрацией пластихинона (PQ), в мембране. После включения освещения P680 переходит в возбужденное состояние (x_2 и g_2, реакции 1 и 28 соответственно), с последующей передачей электрона на феофитин (реакции 2 и 29), т.е. происходит первичное разделение зарядов. Так как электрон не может стабилизироваться на феофитине, то происходит его дальнейшая передача на Q_A (реакции 3 и 30). Далее система расщепления воды (СРВ) донирует электрон окисленному пигменту, приводя его в первоначальное (т.е. восстановленное и невозбужденное) состояние (x_5 и g_5). Каждые четыре акта восстановления окисленного P680 системой расщепления воды сопровождаются расщеплением двух молекул H_2O, выделением одной молекулы молекулярного кислорода и четырех протонов H_p^+ во внутритилакоидное пространство, которое при этом заряжается положительно. В нашей модели мы не рассматривали молекулярный механизм функционирования СРВ, а предположили, что на каждый электрон, переданный от СРВ на окисленный p680, во внутритилакоидное пространство выделяется один протон (реакции 4 и 31).

Таким образом, последовательность стадий (1–4) или (28–31) приводит к образованию так называемых "закрытых" реакционных центров с восстановленным Q_A (состояния x_5 и g_5). Дальнейшее освещение закрытых РЦ может приводить к повторному возбуждению пигмента (реакции 5 и 32) и первичному разделению зарядов (реакции 6 и 33). В результате этих процессов образуются состояния ФСII с окисленным пигментом и восстановленными феофитином и Q_A, т.е. x_7 и g_7. В настоящее время существует несколько мнений относительно дальнейшей судьбы этих состояний. Нестабильный заряд на феофитине Phe^- может рекомбинировать с электронной дыркой на $P680^+$ двумя способами: либо вновь приводя к заселению возбужденных состояний P680* (переход состояний с индексом 7 в состояния с индексом 6), либо непосредственно в основное состояние путем безызлучательной рекомбинации первичной пары (переход состояний с индексом 7 в состояния с индексом 5 – изображен на схеме пунктирными стрелками без номера). В любом из состояний g_i (i =1, …, 7) может происходить связывание пластохинона PQ с Q_B центром ФСII (реакции 34–40) с образованием соответствующих состояний x_i (i = 1, …, 7). Связанный пластохинон является двухэлектронным переносчиком и, следовательно, может последовательно акцептировать два электрона от Q_A^- (перенос первого электрона с Q_A^- на Q_B описывается реакцией 7).

При дальнейшем освещении события развиваются по уже описанному выше сценарию: возбуждение пигмента (реакция 8), первичное разделение зарядов (реакция 9), стабилизация электрона на Q_A (реакция 10), восстановление окисленного P680 системой расщепления воды (реакция 11), а также возбуждение закрытого РЦ ФСII с восстановленным Q_A (реакция 12), первичное разделение зарядов (реакция 13) с возможной рекомбинацией первичной радикальной пары (обратная реакция 13 и стадия без номера, обозначенная пунктиром). Реакция 14 соответствует переносу электрона с Q_A^- на семихинон, расположенный в сайте Q_B-центре с образованием полностью депротонированного пластохинола Q_B^{2-}. Далее под действием света в ФСII, в Q_B-центре которой связан депротонированный пластохинол (соответствующие состояния ФСII обозначены буквами z_i, (i = 1, …, 7)) может происходить уже дважды описанная выше последовательность событий, приводящая к восстановлению Q_A (реакции 15–20). Наряду с этим в каждом из состояний z_i, (i = 1, …, 7) может происходить высвобождение пластохинола PQH_2 с предварительным поглощением двух протонов H_n^+ из стромы хлоропласта (которая при этом заряжается отрицательно) и образованием первоначальных состояний g_i, (i = 1, …, 7) с пустым Q_B центром (реакции 21–27), что и замыкает каталитический цикл фотосистемы II.

Величины x_i, y_i, z_i, g_i, (i = 1, …, 7) являются переменными модели, т.е. определяются системой дифференциальных уравнений типа (1), соответствующей схеме каталитического цикла ФСII, изображенной на рис. 2. Концентрации протонов во внутритилакоидном пространстве (H_p^+), строме хлоропласта (H_n^+), разность электрических потенциалов на мембране тилакоида ($\Delta\Psi$), а также внутримембранные концентрации пластохинона и пластохинола являются параметрами модели. Скорости всех реакций задаются с помощью закона действующих масс и являются функциями переменных и параметров модели. Для полного описания каждой реакции достаточно знать ее константу равновесия и одну из констант скорости – прямой или обратной реакции:

$$K_i = k_i/k_{-i}. \qquad (2)$$

Известно, что при освещении вследствие изменения окислительно-восстановительного состояния переносчиков электрона меняется их конформа-

ция и, возможно, константы скорости переноса электрона [12]. В настоящей работе мы этот эффект не учитываем. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций определяются из экспериментально полученных данных по среднеточечным редокс-потенциалам:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta E_m}{RT/nF}\right). \quad (3)$$

Здесь ΔE_m – это разность среднеточечных редокс-потенциалов, измеренных относительно стандартного водородного электрода, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, перенесенных в процессе окислительно-восстановительной реакции.

Стадии 1, 5, 8, 12, 15, 19, 28 и 32 являются световыми и описывают процесс перехода Chl в возбужденное состояние Chl* (константы k_{Li}, i = 1, 5, 8, 12, 15, 19, 28, 32) и обратный ему процесс дезактивации возбужденного состояния (константы χ_i, i = 1, 5, 8, 12, 15, 19, 28, 32). Константы k_{Li} пропорциональны интенсивности света [13, 14]: $k_{Li} \sim I\sigma$, где I – интенсивность света, σ – эффективное сечение поглощения ФСII. В частности, при отсутствии освещения все эти константы равны нулю, а при интенсивности света, равной 1000 Вт/м^2 (полный солнечный свет в зените) $k_{Li} \sim 10^3$ с$^{-1}$.

Дезактивация возбужденных состояний Chl* с переходом в основное состояние сопровождается излучением флуоресценции (хотя возможны и другие, менее эффективные пути дезактивации Chl*). В рамках нашей модели функция для расчета интенсивности флуоресценции была представлена в виде суммы концентраций флуоресцирующих состояний ФСII (т.е. состояний с возбужденным Chl*), умноженных на соответствующие им константы флуоресценции χ_i:

$$I_{Fl} = \chi_1\chi_2 + \chi_8 y_2 + \chi_{15} z_2 + \chi_{28} g_2 + \chi_5 x_6 + \\ + \chi_{12} y_6 + \chi_{19} z_6 + \chi_{32} g_6. \quad (4)$$

Рассматриваемая кинетическая схема включает в себя циклы, в которых начальное и конечное состояния одинаковы, например цикл ($z_1 - z_2 - g_2 - g_1 - z_1$). Согласно условиям детального баланса [15] произведение констант равновесия вдоль координаты реакций такого цикла должно быть равно 1. Таким образом, существует следующее ограничение на возможные величины констант скорости равновесия входящих в него реакций:

$$\chi_{28} = \frac{k_{L28}}{k_{L15}}\chi_{15} \quad (5)$$

Кинетическая схема (рис. 2) содержит 12 таких циклов. Следовательно, существуют еще 11 соотношений детального баланса.

Любая стадия, включающая перенос электрического заряда через мембрану, продуцирует мембранный потенциал ($\Delta\Psi$), который, в свою очередь, влияет на константу равновесия и константы скоростей всех электрогенных стадий [16–18]:

$$K_{eq}(\Delta\Psi) = \exp[-\alpha\Delta\Psi/(RT/F)]K_{eq},$$
$$k_+(\Delta\Psi) = \exp[-\delta\alpha\Delta\Psi/(RT/F)]k_+, \quad (6)$$
$$k_-(\Delta\Psi) = \exp[(1-\delta)\alpha\Delta\Psi/(RT/F)]k_-.$$

Здесь $\alpha\Delta\Psi$ – тот мембранный потенциал, который генерируется рассматриваемой стадией при переносе заряда через мембрану, δ – та часть мембранного потенциала ($\alpha\Delta\Psi$), которая влияет на константу скорости прямой реакции.

Редуцированная математическая модель. Согласно современным представлениям о скоростях протекания отдельных стадий каталитического цикла ФСII все процессы, изображенные на рис. 1, могут быть условно разделены на быстрые (с характерным временем менее 0.1 мс) и медленные (с характерным временем не менее 1 мс). К медленным реакциям относятся все световые стадии попадания квантов света в Chl и перехода P680 в возбужденное состояние (реакции 1, 5, 8, 12, 15, 19, 28, 32), а также связывание пластохинона (реакции 34–40) и диссоциации пластохинола (реакции 21–27). Все остальные реакции являются быстрыми. Рассматривая в соответствии с теоремой Тихонова [19] все быстрые процессы как квазистационарные, мы редуцировали систему из 28 уравнений, описывающую каталитический цикл фотосистемы II, к системе из 10 уравнений. При проведении редукции мы не учитывали стадии, описывающие безызлучательную рекомбинацию зарядов в первичной радикальной паре (стадии, изображенные на рис. 2 пунктирными стрелками без номера), т.к. предполагали, что их эффективность существенно ниже излучательной рекомбинации.

Переходя к пределу по константам скорости быстрых реакций и делая замену переменных:

$$PSII_0 = g_1, \quad PSII_1 = x_1, \quad PSII_2 = \sum_{i=2}^{5} x_i + y_1,$$
$$PSII_3 = \sum_{i=2}^{5} y_i + z_1, \quad PSII_4 = \sum_{i=2}^{5} z_i, \quad (7)$$
$$PSII_5 = \sum_{i=2}^{5} g_i, \quad PSII_6 = x_6 + x_7,$$
$$PSII_7 = y_6 + y_7, \quad PSII_8 = z_6 + z_7, \quad PSII_9 = g_6 + g_7,$$

мы приходим к системе уравнений относительно новых переменных $PSII_i$ (i = 0, ..., 9), которая соответствует кинетической схеме, изображенной на рис. 3. Эффективные константы скоростей реакций редуцированный модели $\rho_{\pm i}$, (i = 1, ..., 14)

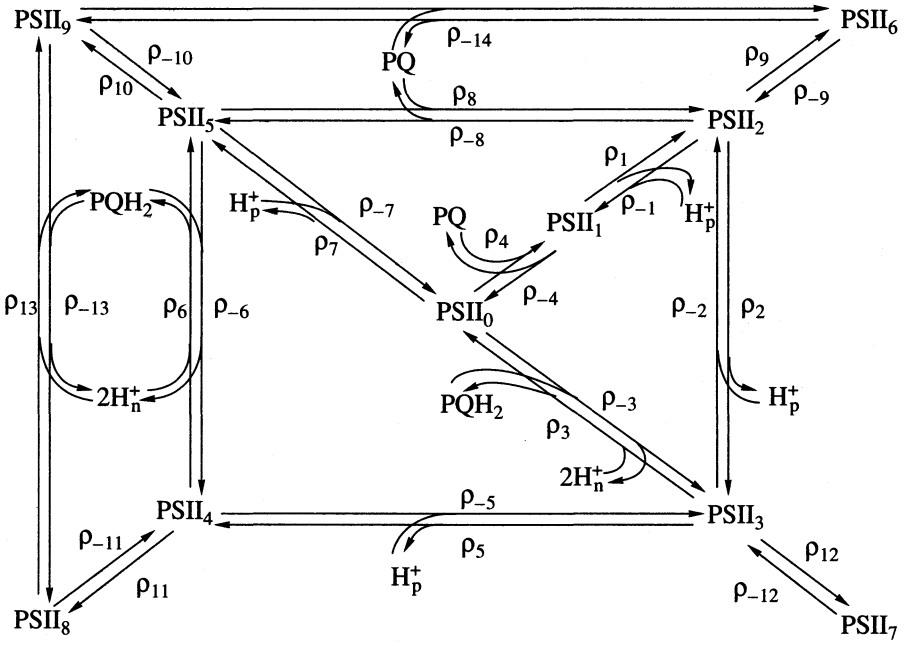


Рис. 3. Редуцированная схема каталитического цикла ФСII. Обозначения $PSII_i$, ($i = 0, 1, \ldots, 9$) соответствуют переменным модели, полученной из полной модели каталитического цикла ФСII путем редукции быстрых процессов; $\rho_{\pm i}$, ($i = 1, \ldots, 14$) – эффективные константы скорости, являющиеся функциями констант скорости полного каталитического цикла. Выражения для $PSII_i$ и $\rho_{\pm i}$ приведены в тексте. Остальные обозначения соответствуют таковым на рис. 2.

являются функциями световых констант, констант скорости флуоресценции, присоединения пластохинона, диссоциации пластохинола, констант равновесия быстрых реакций полной модели, разности электрических потенциалов и концентрации протонов внутри тилакоида. Преобразуя выражения для $\rho_{\pm i}$ так, чтобы числитель имел прядок k_L, и пренебрегая в знаменателе членами меньше 10^{-3}, приходим к следующим выражениям:

$$\rho_1 = k_{L1};$$

$$\rho_{-1} = (10^4\chi_{15}k_{L1}/k_{L15})/(K_2^0K_3^0K_4^0(K_7+1)\times$$
$$\times\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2+\delta_{II}^3)\varphi] +$$
$$+[H_p^+]\times 10^4K_2^0K_3^0\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2)\varphi]),$$

$$\rho_2 = k_{L8}/\left(1+\frac{1}{K_7}+[H_p^+]\times 10^4\frac{\exp(\delta_{II}^3\varphi)}{K_4^0K_7}\right),$$

$$\rho_{-2} = (10^4\chi_8)/(K_9^0K_{10}^0K_{11}^0(K_{14}+1)\times$$
$$\times\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2+\delta_{II}^3)\varphi] +$$
$$+[H_p^+]\times 10^4K_9^0K_{10}^0\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2)\varphi]),$$

$$\rho_3 = \frac{\chi_H^0\exp(-\delta_{II}^4d\varphi)}{1+1/K_{14}+[H_p^+]\times 10^4\exp(\delta_{II}^3\varphi)/K_{11}^0K_{14}},$$

$$\rho_{-3} = \chi_{-H}^0\exp[\delta_{II}^4(1-d)\varphi],\quad 0\le d\le 1;$$

$$\rho_4 = \chi_Q,\quad \rho_{-4} = \chi_{-Q},$$

$$\rho_5 = k_{L15}/\left(1+\frac{1}{K_{14}}+[H_p^+]\times 10^4\frac{\exp(\delta_{II}^3\varphi)}{K_{11}^0K_{14}}\right);$$

$$\rho_{-5} = (10^4\chi_{15})/(K_2^0K_3^0K_4^0(K_7+1)\times$$
$$\times\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2+\delta_{II}^3)\varphi]+[H_p^+]\times$$
$$\times 10^4K_2^0K_3^0\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2)\varphi]);$$

$$\rho_6 = \chi_H^0\exp(-\delta_{II}^4d\varphi),$$

$$\rho_{-6} = \chi_{-H}^0\exp(\delta_{II}^4(1-d)\varphi),\quad 0\le d\le 1;$$

$$\rho_7 = k_{L28},$$

$$\rho_{-7} = (10^4\chi_{15}k_{L28}/k_{L15})/(K_2^0K_3^0K_4^0(K_7+1)\times$$
$$\times\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2+\delta_{II}^3)\varphi] +$$
$$+[H_p^+]\times 10^4K_2^0K_3^0\exp[-(\delta_{II}^1+\delta_{II}^2)\varphi]);$$

$$\rho_8 = \chi_Q,$$

$$\rho_{-8} = \frac{\chi_{-Q}[1/K_7+[H_p^+]\times 10^4\exp(\delta_{II}^3\varphi)/K_4^0K_7]}{1+1/K_7+[H_p^+]\times 10^4\exp(\delta_{II}^3\varphi)/K_4^0K_7};$$

$$\rho_9 = \frac{k_{L5}}{1 + K_7 + [H_p^+] \times 10^4 \exp(\delta_{II}^3 \varphi)/K_4^0},$$

$$\rho_{-9} = \frac{\chi_{19} k_{L5}/k_{L19}}{K_6^0 \exp(-\delta_{II}^1 \varphi)};$$

$$\rho_{10} = \frac{k_{L32}}{1 + [H_p^+] \times 10^4 \exp(\delta_{II}^3 \varphi)/K_4^0},$$

$$\rho_{-10} = \frac{\chi_{19} k_{L32}/k_{L19}}{K_6^0 \exp(-\delta_{II}^1 \varphi)};$$

$$\rho_{11} = \frac{k_{L19}}{1 + [H_p^+] \times 10^4 \exp(\delta_{II}^3 \varphi)/K_4^0},$$

$$\rho_{-11} = \frac{\chi_{19}}{K_6^0 \exp(-\delta_{II}^1 \varphi)};$$

$$\rho_{12} = \frac{k_{L12}}{1 + K_{14} + [H_p^+] \times 10^4 \exp(\delta_{II}^3 \varphi)/K_{11}^0},$$

$$\rho_{-12} = \frac{\chi_{12}}{K_{13}^0 \exp(-\delta_{II}^1 \varphi)};$$

$$\rho_{13} = \chi_H^0 \exp(-\delta_{II}^4 d\varphi),$$

$$\rho_{-13} = \chi_{-H}^0 \exp[\delta_{II}^4 (1-d)\varphi];$$

$$\rho_{14} = \chi_Q, \quad \rho_{-14} = \chi_{-Q}.$$

Формула для вычисления интенсивности флуоресценции получается при подстановке в (4) соотношений, выражающих старые переменные (x_i, y_i, z_i, g_i, i = 1, ..., 6) через новые переменные ($PSII_i$, i = 2, ..., 9).

Все представленные в следующем разделе результаты были получены путем численного решения системы уравнений, соответствующей кинетической схеме, изображенной на рис. 3 (редуцированная модель). Эта система описывает кинетическое поведение ФСII, в которой отсутствуют стадии, отвечающие за безызлучательную рекомбинацию зарядов, с миллисекундным разрешением. Для определения стационарных значений переменных модели решалась соответствующая система алгебраических уравнений, полученная приравниванием нулю правых частей каждого уравнения. Численное решение производилось с помощью пакета программ SCAMP.

При оценке параметров модели некоторые из них выбирались в соответствии с известными литературными данными (константы равновесия, константы скорости) [11, 13, 14], другие являлись "свободными" параметрами модели и при расчетах варьировались (световые константы k_{Li}, концентрация протонов в люмене (H_p^+) и в строме (H_n^+), разность электрических потенциалов $\Delta\Psi$). Полный перечень параметров модели приведен ниже.

Константы равновесия первичного разделения зарядов $K_2^0 = K_6^0 = K_9^0 = K_{13}^0 = K_{16}^0 = K_{20}^0 = K_{29}^0 = K_{33}^0 = 3 \times 10^6$; (здесь и далее номера констант соответствуют номерам стадий на рис. 2); константы равновесия переноса электрона с Phe^- на Q_A: $K_3^0 = K_{10}^0 = K_{17}^0 = K_{30}^0 = 5 \times 10^7$; константы равновесия восстановления $P680^+$ системой расщеплений воды: $K_4^0 = K_{11}^0 = K_{18}^0 = K_{31}^0 = 50$; константа равновесия переноса первого электрона с Q_A^- на Q_B: $K_7^0 = 20$; константа равновесия переноса второго электрона с Q_A^-) на Q_B^-: $K_{14}^0 = 10$. Константы флуоресценции: $\chi_i = 10^9$ с$^{-1}$, i = 1, 5, 8, 12, 15, константы связывания пластохинона с Q_B-центром ФСII (реакции 34–40): $\chi_{-Q} = 50$, $\chi_Q = 500$; константы высвобождения протонированного пластохинона из Q_B-центра ФСII и константы соответствующих обратных реакций (стадии 21–27): $\chi_H^0 = 10^{10}$, $\chi_{-H}^0 = 0.4$; доли трансмембранного электрического потенциала $\Delta\Psi$, создаваемые различными стадиями каталитического цикла ФСII: при первичном разделении зарядов $\delta_{II}^{(1)} = 0.6$; при переносе электрона на хинонный акцептор Q_A значение $\delta_{II}^{(2)} = 0.2$; при восстановлении пигмента реакционного центра $\delta_{II}^{(3)} = 0.1$; при протонировании вторичного хинонного акцептора Q_B^{2-} значение $\delta_{II}^{(4)} = 0.1$, часть мембранного потенциала, влияющая на константу скорости прямой реакции: $d = 0.5$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе, используя экспериментальные данные по характерным временам и среднеточечным потенциалам соответствующих окислительно-восстановительных пар отдельных стадий переноса электрона мы построили полную и редуцированную модели функционирования ФСII (т.е. индуцированного светом переноса электрона от системы расщепления воды на пластохинон с восстановлением его до пластохинола). В редуцированной модели ФСII изучались только процессы с характерным временем не менее сотен микросекунд. К медленным реакциям

были отнесены все световые стадии перехода P680 в возбужденное состояние (реакции 1, 5, 8, 12, 15, 19, 28, 32), а также связывание пластохинона (реакции 34–40) и диссоциация пластохинола (реакции 21–27). Все остальные реакции рассматривались как быстрые. При построении модели была учтена зависимость электрогенных стадий (перенос электрона или протона) от электрического потенциала. В то же время, так как в данной работе мы не рассматривали процессы потребления $\Delta\mu_H$, компоненты электрохимического потенциала протонов ($\Delta\Psi$ и ΔpH) полагались параметрами модели, т.е. не изменялись со временем. Такой подход позволил изучить такие регуляторные свойства комплекса ФСII, которые не вызываются изменением $\Delta\Psi$ или ΔpH и поэтому могут быть названы внутренними регуляторными свойствами.

Полная модель, учитывающая как быстрые, так и медленные стадии каталитического цикла ФСII, может быть использована для корректного описания экспериментов по регистрации "быстрой флуоресценции" и предсказания состояния фотосинтетического аппарата при различных видах воздействий на основании исследования параметров такого типа флуоресценции (например, F_0 и F_{max}). Кроме того, полная модель, может быть адаптирована для описания экспериментов по импульсной флуорометрии и изучения кинетических характеристик функционирования ФСII. Редуцированную модель мы применили к описанию одного из широко известных экспериментальных феноменов – быстрой фазы кривой индукции флуоресценции хлорофилла, которая представляет собой увеличение интенсивности флуоресценции объекта в ответ на включение освещения после периода темновой адаптации за времена порядка нескольких секунд (см. рис. 1). Большинство моделей, построенных для описания этого феномена, ограничиваются рассмотрением процессов в ФСII [3–5]. Подобное упрощение авторы аргументируют тем, что флуоресценция, измеряемая при регистрации индукционных кривых, практически полностью происходит из ФСII.

Одной из главных целей нашей работы была проверка гипотезы о том, можно ли объяснить наблюдаемую в экспериментах двухфазность *OIDP*-кинетики, опираясь исключительно на регуляторные свойства самой фотосистемы II. Мы попытались выяснить, может ли кривая индукции флуоресценции, построенная на основе нашей модели, иметь в диапазоне 50–500 мс характерную немонотонность (локальный минимум *D* на рис. 1) или, по крайней мере, "плато" *OID*, которые наблюдаются на экспериментально полученных кривых. Для этого мы исследовали модельные кривые индукции флуоресценции при разных значениях параметров модели. Каждая кривая индукции флуоресценции рассчитывалась как зависимость выхода флуоресценции ФСII (см. формулу (4)) от времени под действием света постоянной интенсивности после темновой адаптации.

Начальные условия задавались исходя из предположения темновой адаптации объекта: $[PSII_1] = 1.612$ мМ, $[PSII_0] = 0.008$ мМ; $[PSII_i] = 0$, $i = 2, 3, \ldots, 9$; концентрация пластохинона [PQ] = 19 мМ; протонированного пластохинола PQH_2 1 мМ, концентрации протонов в люмене и строме, а также разность электрических потенциалов $\Delta\Psi$ варьировались: H_p^+ и H_n^+ от 10^{-5} до 10^{-8} М; $\Delta\Psi$ – от 0 до 200 мВ.

Результаты моделирования показали, что при различных значениях параметров модели кривая индукции флуоресценции всегда имеет характерную S-образную форму. Двухфазности быстрого возрастания флуоресценции не наблюдается. Варьирование параметров модели ведет лишь к изменению стационарного уровня флуоресценции и, в ряде случаев, к изменению скорости его достижения. Так, увеличение световой константы k_L увеличивает стационарное значение интенсивности флуоресценции и сокращает время, за которое оно достигается (рис. 4а). Напротив, закисление стромы и внутритилакоидного пространства, которое приводит к отклонению от нормальной разности протонного градиента ΔpH, равного 2 ($pH_n = 8$, $pH_p = 6$), обусловливает снижение стационарного уровня флуоресценции. Наконец, увеличение электрического потенциала на мембране тилакоида $\Delta\Psi$ дает в результате лишь небольшое изменение стационарного значения флуоресценции. Как следует из рис. 4б, эта зависимость является "колоколообразной", т.е. при неизменных параметрах модели существует оптимальное значение $\Delta\Psi$, которое соответствует максимальному значению интенсивности флуоресценции. Отклонение $\Delta\Psi$ от оптимального значения приводит к снижению флуоресценции. Немонотонная зависимость стационарной флуоресценции от $\Delta\Psi$ объясняется тем, что при интенсивностях света, близких к насыщающим ($10 << k_L < 100$), основным источником флуоресценции ФСII является состояние z_6 (см. рис. 2), т.е. состояние с восстановленными Q_A и пластохинолом в Q_B центре. Зависимость стационарной концентрации этой формы от $\Delta\Psi$ обусловливается тем, что реакции, ведущие к ее образованию (стадии 16–18), и реакция потребления z_6 (стадия 26) зависят от $\Delta\Psi$. Так как реакции 16–18 описывают путь заряда практически через всю мембрану, а реакция 26 – всего лишь перенос заряда (протона) из стромы в Q_B-центр, то процессы производства z_6 более под-

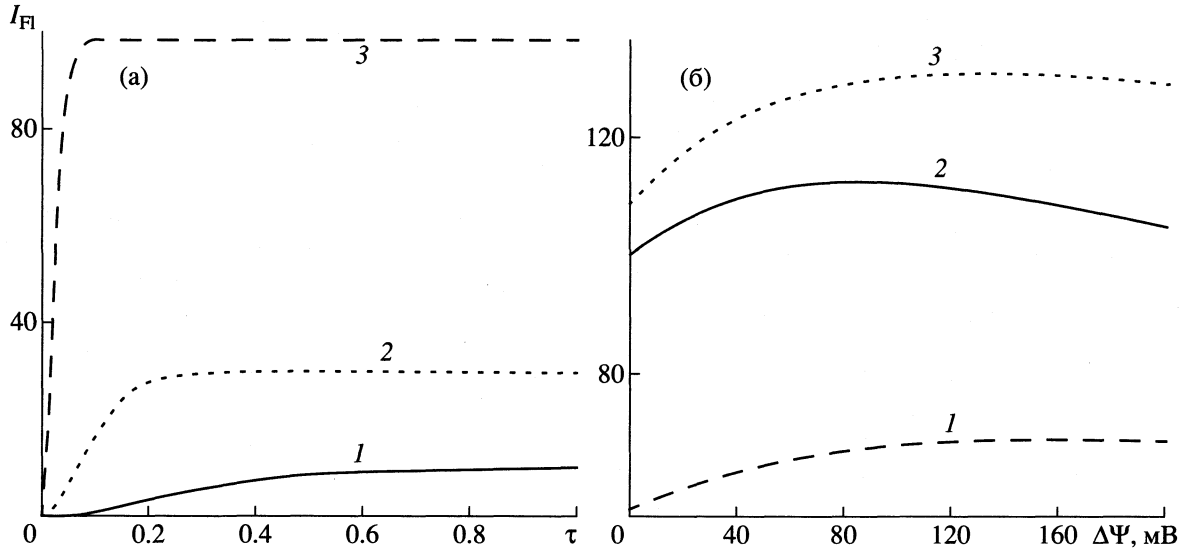


Рис. 4. Результаты моделирования индукции флуоресценции хлорофилла с использованием редуцированной модели каталитического цикла ФСII; а – кривые индукции флуоресценции, рассчитанные для различных условий освещения, значение световой константы k_L = 10(*1*), 30(*2*) и 100(*3*); б – зависимости стационарного уровня флуоресценции от разности электрических потенциалов на мембране тилакоида, рассчитанные для различных значений трансмембранного градиента протонов ΔpH, значения pH в люмене (pH_p = 6(*1*, *2*) и 6.5(*3*)) и строме (pH_n = 6.5(*1*) и 8(*2*, *3*)) тилакоида; значения остальных параметров модели приведены в тексте.

вержены влиянию ΔΨ. Учитывая тот факт, что эта зависимость экспоненциальна, можно предположить, что малые ΔΨ тормозят реакцию 26 больше, чем реакции 16–18 и, наоборот, большие ΔΨ ингибируют реакции 16–18 в большей степени. Данные рис. 4б также демонстрируют, что закисление внутритилакоидного пространства (уменьшение pH_p) сдвигает максимум флуоресценции влево, а закисление стромы (уменьшение pH_n) – вправо.

Монотонность кривых индукции флуоресценции, полученных в рамках представленной выше модели, является следствием сделанных нами упрощений. Действительно, мы не описывали процесс формирования трансмембранного потенциала $\Delta\mu_H$, а задавали его компоненты (ΔΨ и ΔpH) в виде параметров. Причины немонотонности флуоресценции на участке *OIDP*, по всей видимости, следует искать во взаимодействии ФСII с рядом других первичных процессов фотосинтеза – генерацией электрохимического потенциала на мембране тилакоида и трансмембранными ионными потоками. Имеются данные, что мембранный потенциал может влиять на выход флуоресценции за счет изменения энергетических уровней промежуточных состояний ФСII, что, в свою очередь, приводит к изменению констант скорости быстрых реакций электронного транспорта [2, 20]. Результаты моделирования кинетики генерации трансмембранного электрохимического потенциала и изучение его роли в формировании описанных особенностей начального участка кривой индукции флуоресценции будут опубликованы в следующей работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-04-48868, № 98-07-90097, № 00-04-48919), а также Программы INTAS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schatz G.H., Brock H., Holzwarth A.R.* // Biophys. J. 1988. V. 54. P. 397.
2. *Leibl W., Breton J., Deprez J., Trissl H.W.* // Photosynth. Res. 1989. V. 22. P. 257.
3. *Trissl H.-W., Gao Y., Wulf K.* // Biophys. J. 1993. V. 64. P. 974.
4. *Renger G., Shulze A.* // Photobiochem. Ptotobiophys. 1985. V. 9. P. 79.
5. *Baake E., Shloeder J.P.* // Bull. Math. Biol. 1992. V. 54. P. 999.
6. *Кукушкин А.К., Тихонов А.Н.* Лекции по биофизике фотосинтеза высших растений. М.: Изд-во МГУ, 1988.
7. *Дубинский А.Ю., Тихонов А.Н.* // Биофизика. 1994. Т. 39. № 4. С. 652.
8. *Dau H.* // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. 1994. V. 26. P. 3.
9. *Van Kooten O., Snel J.F.H., Vredenberg W.J.* // Photosynth. Res. 1986. V. 9. P. 211.
10. *Dau H.* // Photochem. Photobiol. 1994. V. 60. P. 1.
11. *Hall D.O., Rao K.K.* Photosynthesis. Fifth edition. Studies in Biology. Cambrige University press, 1994.

12. *Рубин А.Б., Кононенко А.А., Шайтан К.В. и др.* // Биофизика. 1994. Т. 39. № 2. С. 213.
13. Молекулярные механизмы трансформации энергии в первичных процессах фотосинтеза // Итоги науки и техники. Сер. Биофизика. М.: ВИНИТИ, 1987. Т. 20.
14. Принципы регуляции и модельные системы первичных процессов фотосинтеза // Итоги науки и техники. Сер. Биофизика. М.: ВИНИТИ, 1987. Т. 22.
15. *Westerhoff H.V., Van Dam K.* Thermodynamics and Control of Biological Free-Energy Transduction. Amsterdam: Elsevier, 1987.
16. *Скулачёв В.П., Козлов И.А.* Протонные аденозинтрифосфатазы: молекулярные биологические генераторы тока. М.: Наука, 1977.
17. *Reynolds I.A., Johnson E.A., Tanford C.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. P. 6869.
18. *Демин О.В., Вестерхофф Х.В., Холоденко В.Н.* // Биохимия. 1998. Т. 63. С. 755.
19. *Тихонов А.Н.* // Мат. сб. 1952. Т. 31. № 3. С. 575.
20. *Dau H., Windecker R., Hansen U.P.* // Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1057. P. 337.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1884–1888

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.199;541.64;547.421

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИАМИННОЙ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

© 2000 г. Г. Ф. Новиков, Т. Л. Елизарова, А. В. Чукалин, Б. А. Розенберг

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка

Поступила в редакцию 10.09.99 г.

Изучены изменения диэлектрических свойств и проводимости в процессе отверждения (70°С) высокопроводящей в исходном состоянии полимерной смеси (ПС) – диглицидилового эфира *бис*-фенола А с диметилбензиламином (ДМБА, концентрации 1–6 мас. %, анионная полимеризация). На основании анализа зависимостей действительной и мнимой частей комплексного электрического модуля от времени и частоты электрического поля выявлено сильное перекрывание областей "ионной проводимости" и "электрической дипольной релаксации" в ходе отверждения ПС. Экстраполяцией начальных (до перекрывания) участков ионной проводимости по "степенному" и "экспоненциальному" законам определены критические моменты, когда проводимость падает до нуля. Установлено, что в области "перекрывания" ионная проводимость обусловливает дополнительные электрические потери, свойственные ПС с разделением фаз при отверждении. Результаты интерпретированы в предположении, что при больших концентрациях ДМБА (3–6 мас. %) падение ионной проводимости связано с образованием химического макрогеля, при низких концентрациях ДМБА (<2.5 мас. %) падение ионной проводимости и конкурирующий вклад дипольной релаксации в общую проводимость связаны с формированием микрогетерогенных структур, которые являются предшественниками макрогеля.

В работах [1, 2] и [3] (соответственно для прогнозирования гелеобразования и детектирования микрофазоразделения, инициированного химической реакцией) были продемонстрированы возможности метода диэлектрометрии для изучения нескольких модельных эпоксиаминных смесей (ПС), отверждающихся по механизму поликонденсации [4, 5]. Было показано, что для таких ПС гель-точке отвечает экстраполяция к нулю ионной проводимости, а фазовое разделение находит отклик в диэлектрических измерениях как дополнительные электрические потери. В то же время, как отмечено в [6], интерпретация данных диэлектрических измерений для ПС, отверждающихся по механизму анионной полимеризации [7, 8] существенно осложнена вследствие их высокой начальной ионной проводимости и постоянным (вплоть до гелеобразования) присутствием в ПС мономерной фазы и микрофазы золя.

С целью выяснения возможностей метода диэлектрометрии для исследования особенностей анионной полимеризации в данной работе изучена одна из высокопроводящих в исходном состоянии ПС – диглицидиловый эфир *бис*-фенола А (ДГЭБА) с диметилбензиламином (ДМБА) в качестве отвердителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены в диапазоне концентраций 1–6 мас. % ДМБА. Полимеризация проводилась в изотермических условиях при 70°С. Перед измерениями ПС обезгаживались в течение 5 мин при ≈40°С. Начальная конверсия на этапе подготовки не превышала 0.05. Методики диэлектрических измерений и учета реальной конверсии смесей на начальном участке разогрева ($\tau_m \approx 15$ мин), необходимого при сравнении данных различных методик (определение "приведенного" времени начала реакции), детально описаны в [1, 2]. Как и в [1, 2], для разделения областей "ионной проводимости" и "дипольной релаксации" использован анализ зависимостей действительной $M' = \mathrm{Re}(1/\varepsilon^*)$ и мнимой $M'' = \mathrm{Im}(1/\varepsilon^*)$ частей комплексного электрического модуля $M^* = 1/\varepsilon^*$ от времени реакции (ε^* – комплексная диэлектрическая проницаемость) [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны зависимости действительной части ε' диэлектрической проницаемости от времени t для ПС с различными концентрациями ДМБА (частота 1 кГц). Видно, что положение перегиба на кривых смещается в сторону меньших времен отверждения (700, 250, 140, 120, 80 мин соответственно) при увеличении концентрации катализатора.

Проводимость σ ДГЭБА без добавки ДМБА существенно (в 5 раз) ниже, чем при добавлении отвердителя, когда ее величина достигает 2×10^{-5} Ом$^{-1}$ м$^{-1}$ (см. рис. 2). Ожидаемая зависи-

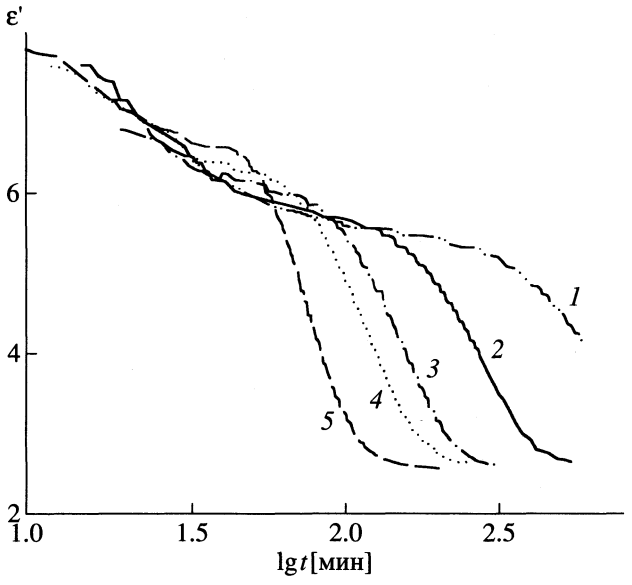


Рис. 1. Зависимости ε' от времени для смеси ДГЭБА–ДМБА при различных концентрациях ДМБА: *1* – 1, *2* – 1.63, *3* – 2.3, *4* – 3, *5* – 5.7 мас. %; частота 1 кГц.

мость максимальной величины σ от концентрации катализатора вследствие большого значения τ_m слабо выражена в диапазоне 1–6 мас. %. Но даже малые концентрации ДМБА существенно увеличивают скорость спада σ(*t*). Характерно, что при всех использованных концентрациях ДМБА кривые также, как ε'(*t*), имеют перегиб, положение которого на оси времени зависит от концентрации добавки. Значения σ не зависят от частоты электрического поля (ω – угловая частота) на начальных участках (до перегиба), но зависят от ω после точек перегиба. Этот результат свидетельствует об изменении природы электрической проводимости во время полимеризации вследствие появления активных растущих центров анионной [7, 8] природы. Такой вывод подтверждается формой графиков *M*''(*M*') (рис. 3), рассчитанных по данным рис. 1 и 2.

Из рис. 3 можно видеть, что с достаточной точностью для всех концентраций ДМБА кривые состоят из полуокружностей при $Re(1/\varepsilon^*) < 0.15$ (области ионной проводимости) и искаженных дуг (области дипольной релаксации). Зависимости в

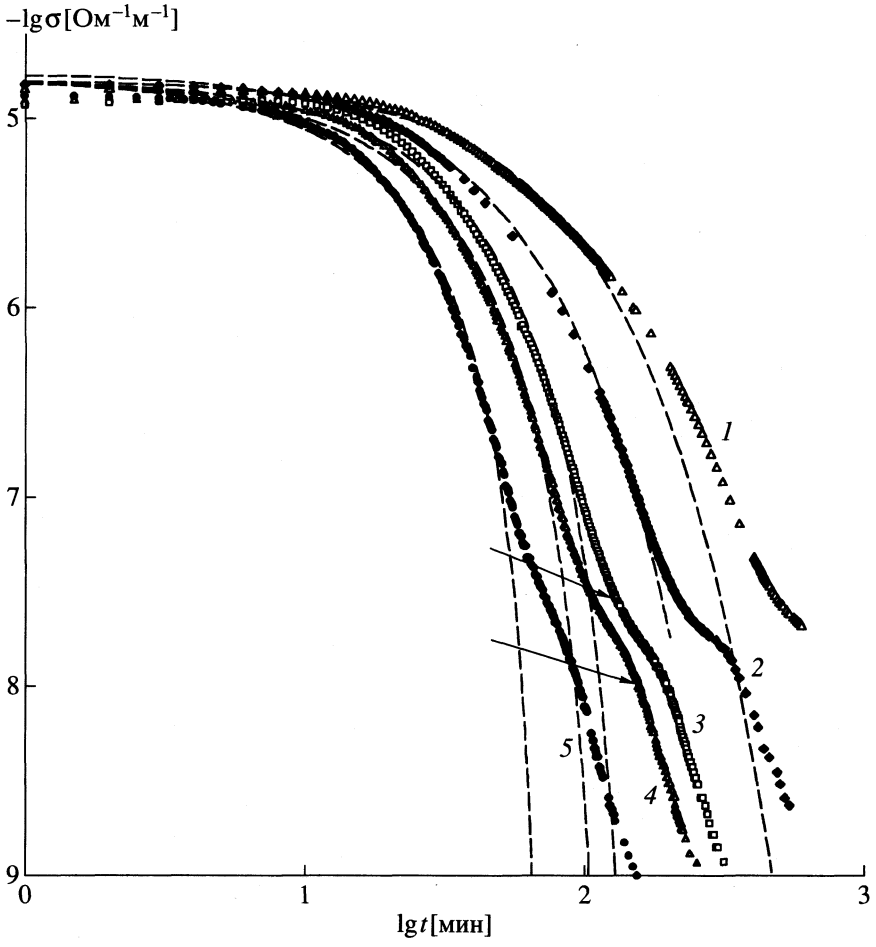


Рис. 2. Зависимости проводимости от времени. Частота 1 кГц, пунктир – расчет по степенному закону, *1*–*5* – см. рис. 1.

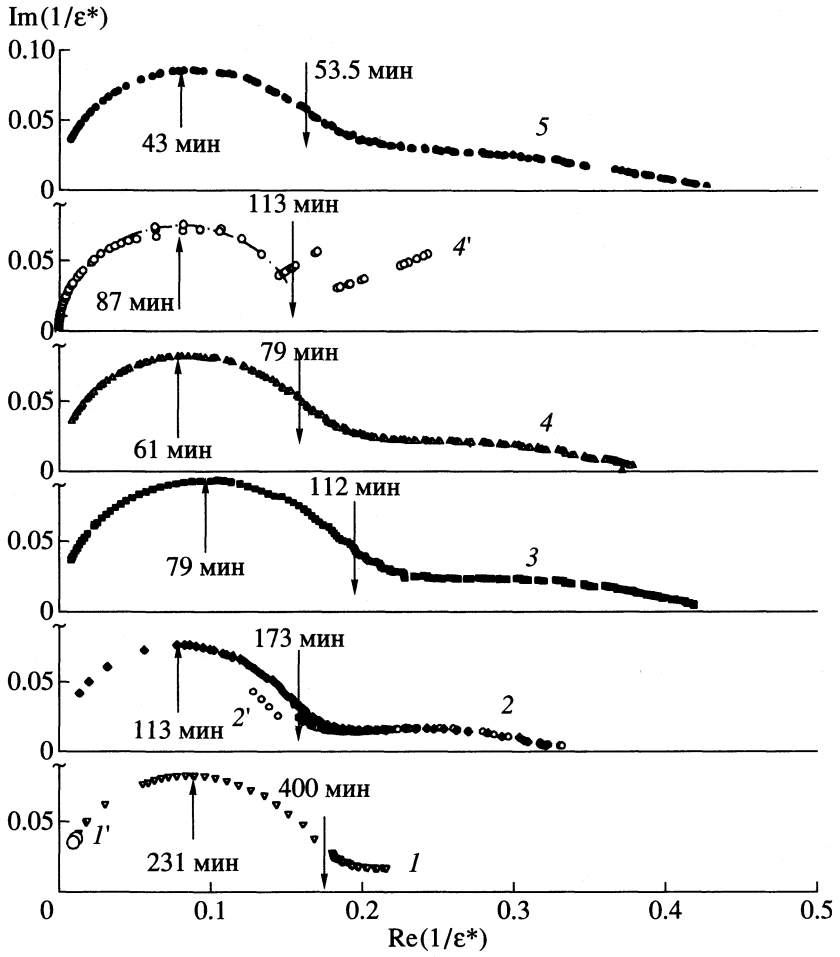


Рис. 3. Зависимости Im (1/ε*) от Re (1/ε*) при разных концентрациях ДМБА в смеси (*1*–5 – см. рис. 1; *1'*–0, *4'*–3.3 мас. %). Частота 1 кГц (*1*–5), 10 кГц (*2'*) и 50 Гц (*4'*). Стрелками показаны максимумы полуокружностей и время реакции. Штрихпунктир *4'* – аппроксимирующая полуокружность (образец не вакуумирован перед измерениями); 70°С.

виде полуокружности (независимо от частоты) свидетельствуют о том, что в этой области проводимость в переменном электрическом поле равна проводимости в постоянном поле, и в каждый момент времени существует единственное время дебаевской релаксации [9]. На рис. 3 стрелками отмечены максимумы и диаметры аппроксимирующих полуокружностей и приведенные времена реакции, которым эти точки соответствуют.

Легко заметить отличие в форме графиков $M''(M')$, показанных на рис. 3, и графиков для поликонденсационных систем [1–3]: полуокружности и дуги существенно перекрываются, так что величина M'' на стыке областей заметно отличается от нуля. Этот результат свидетельствует о том, что вклад электрической дипольной релаксации в проводимость становится заметным на временах отверждения, когда ионная проводимость еще существенно отлична от нуля. Если условно, с целью сравнения с поликонденсирующимися ПС, за меру времени принять характеристики спада ионной проводимости, то можно заключить, что электрические диполи в ПС с анионным механизмом полимеризации проявляются в диэлектрических измерениях заметно раньше. Из факта своеобразного "опережения" нарастания вклада дипольной релаксации по сравнению со спадом ионной проводимости, наблюдаемого при всех концентрациях ДМБА (рис. 3), вероятно, следует, что за эти явления ответственны разные области образца.

Данные рис. 3 позволяют выделить диапазон экспериментальных результатов, где можно, как и в [1], предполагать справедливость известных моделей для ионной проводимости при отверждении смеси. На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости $\sigma(t)$ для разного состава ПС в логарифмических координатах. Для подгонки спадов (см. детали обработки в [1]) экспериментальных кривых с момента, где заведомо достигалась стационарная температура у образца, к нулевой проводимости использовали степенной закон [10] –

пунктирные кривые (t_g – экстраполированные значения), и сингулярную функцию [11] (кривые не показаны, t_0 – экстраполированные значения). Приближения делались в области времен $t > 5$ мин, верхние значения времен t^* ограничивались областями чисто ионной проводимости, определяемыми графиками рис. 3. При расчетах область времен $t < t^*$ дополнительно сужалась на основании контрольных расчетов до тех значений t^*, при которых результаты экстраполяции (t_g и t_0) не зависели от t^*. Обе функции, степенная и сингулярная, дали удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, и в пределах погрешностей эксперимента и расчетов t_g и t_0 не зависели от частоты электрического поля. Однако рассчитанные значения t_g и t_0 оказались разными: $t_g < t_0$, но этот факт не противоречит анализу моделей в работе [9], где отмечено, что степенной закон лучше удовлетворяет эксперименту и предсказывает положение гель-перехода. Зависимость значений t_g в обратных единицах от концентрации ДМБА представлена на рис. 4 (кривая t_{cal}^{-1}). Как видно из рис. 4, кривая $t_{cal}^{-1}(t)$ явно не проходит через начало координат, что, вероятно, отражает недостижимость перехода при низких концентрациях отвердителя.

Несмотря на удовлетворительное согласие степенного закона с экспериментом, необходимо отметить следующее. Оказалось, что из длинных (почти на четыре порядка величины) спадов проводимости для экстраполяции можно было использовать лишь существенно более узкие области $t < t^*$. Эти области, оказалось, сильнее сужались для меньших концентраций ДМБА, что можно видеть из рис. 2, сравнивая моменты времени, когда теоретические кривые отклоняются от экспериментальных, т.е. электрическая дипольная релаксация при малых концентрациях ДМБА существенно раньше эффективно конкурирует с ионной проводимостью, чем при высоких. Этот результат свидетельствует, что в процессе отверждения ПС диполи возникают уже при низких уровнях конверсии смеси, но они плохо проявляются экспериментально при высоких концентрациях ДМБА. Данный вывод соответствует сделанному выше предположению о микрогетерогенности системы.

На рис. 4 представлены данные по t_g (кривая t_{cal}^{-1}) вместе с предварительными[1] данными о временах достижения критической вязкости t_η (кривая t_η^{-1}) и результаты пересчета данных по t_g и t_η на конверсию смеси – α_{cal} и α_η^* (детальное изложение результатов кинетических и вискозиметрических экспериментов будет дано в работе [12]). Из рис. 4 видно, что кривые t_{cal}^{-1} и t_η^{-1} в пределах точности эксперимента близки между собой, т.е. рассчитанные значения t_g отвечают критической вязкости. При высоких концентрациях ДМБА (2.9–5.7 мас. %) конверсии составляют ≈0.6 и не зависят от концентрации ДМБА. В области низких концентраций (≤2.3 мас. %) точность определения конверсий невысока, но они существенно ниже 0.4 (рис. 4), а для концентрации ДМБА 1 мас. % при экстраполяции можно ожидать величину ≈0.1.

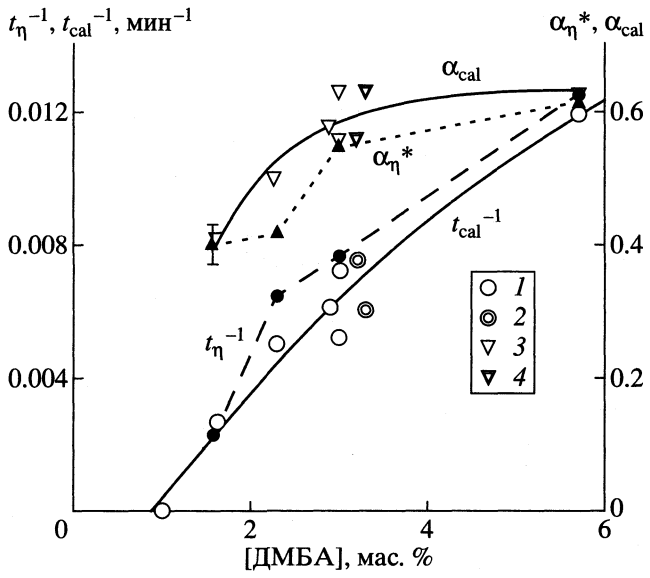


Рис. 4. Зависимости от концентрации ДМБА: кривая t_{cal}^{-1} – экстраполированное время перехода (*1* – линейная регрессия второго порядка по вычисленным значениям, *2* – частота электрического поля 50 Гц); t_η^{-1} – экстраполированные значения из данных вискозиметрии [12]; α_{cal} – пересчитанные значения конверсии по вычисленным моментам t_{cal} (*3* – нелинейная регрессия растущей экспоненциальной функцией, *4* – частота 50 Гц); α_η^* – критическая конверсия по данным вискозиметрии [12].

Сравнение положений существенно дальше отстоящих точек перегиба зависимостей $\varepsilon'(t)$ и данных по экстраполяции ионной проводимости, по-видимому, дает все основания отнести область высоких концентраций с "постоянным" уровнем конверсии к гелеобразованию. Однако для определения природы геля необходим золь–гель-анализ в связи с тем, что в ходе реакции отверждения имеет место интенсивная передача цепи на мономер с образованием гидроксильных групп, а их участие может приводить к формированию физической сетки, т.е. образование "физического", а не "химического" геля. Результат же экстрапо-

[1] Предварительные вискозиметрические и кинетические эксперименты проведены Э.А. Джавадян и Л.М. Богдановой.

ляции ионной проводимости не "чувствует" природу геля [13].

В области низких концентраций пересчитанные значения конверсий слишком низки (≈0.4, рис. 4), чтобы предположить образование химического макрогеля. Поэтому, в принципе, можно себе представить два объяснения полученных данных: 1) либо, как и в случае поликонденсации [1, 2, 4–6], область низких конверсий соответствует переходу "жидкость ⟶ физический гель" (принимая, что в области высоких концентраций (и постоянного уровня конверсий) формируется химический макрогель); 2) либо в области высоких концентраций формируется химический макрогель, а в области низких концентраций наблюдается своеобразное фазовое разделение вследствие постоянного присутствия мономерной фазы и микрофазы золя.

Прежде, чем обсуждать сделанные предположения, заметим, что для перехода "жидкость ⟶ ⟶ гель", независимо от природы геля, при низких частотах следовало бы ожидать выполнения соотношения $\mathrm{tg}\delta = M''/M' = \varepsilon''/\varepsilon' \approx 1$ [13] и существенно более низкие наблюдаемые значения $\mathrm{tg}\delta$ в точках t_g: $M''/M' \approx 0.08 \ll 1$. Но это не противоречит предположениям – точки, где диаграммы $M''(M')$ достигают минимума (рис. 3) между полуокружностями и искаженными дугами, смещаются к бóльшим временам с уменьшением частоты электрического поля. Экстраполяция к низким частотам показывает, что с понижением частоты поля время, соответствующее максимуму диаграмм, будет приближаться к вычисленным t_g, когда будет выполняться соотношение: $\mathrm{tg}\delta \approx 1$. Однако в отличие от случая поликонденсационной ПС, для которой наблюдалось образование физического геля [1], при использованных частотах на t_g "накладывается" искаженная дуга диаграмм (рис. 3), свидетельствующая не только о наличии широкого распределения времен дипольной релаксации [14] (что естественно для не сильно отвержденной ПС при непрерывно растущей конверсии), но и о значительной ионной проводимости ПС, обусловливающей "дополнительные" электрические потери. Эти дополнительные потери подобны наблюдаемым в случае поликонденсационной ПС с добавками бутадиенакрилонитрильного каучука с концевыми аминогруппами – Hycar-16 [3, 6], вызывающего фазовое разделение.

Наблюдаемая аналогия с фазоразделяющимися системами делает второе предположение более вероятным. При таком предположении высокую ионную проводимость можно связать с высокой подвижностью ионов в микрофазе золя, а ответственными за электрическую дипольную релаксацию (рис. 3) считать формирующиеся микрогетерогенные структуры зарождающегося макрогеля [15]. По-видимому, образованию микрогеля соответствует экстраполированное значение конверсии ≈0.1, найденное для концентрации ДМБА 1 мас. %.

Авторы глубоко признательны Э.А. Джавадян и Л.М. Богдановой за подготовку образцов и проведение предварительных кинетических и вискозиметрических экспериментов, а также Г.В. Королеву – за многочисленные полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 358-96) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32397).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новиков Г.Ф., Чукалин А.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1707.
2. *Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
3. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Розенберг Б.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
4. *Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 624.
5. *Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Irzhak V.I.* // Wiley Polymer Networks Group Review. 1999. V. 2.
6. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др.* // Структура и динамика молекулярных систем / Матер. VI Всерос. конф. "Яльчик-99", Казань–Москва–Йошкар-Ола, 1999. С. 206.
7. *Rozenberg B.A.* // Adv. Polymer. Sci. 1985. V. 75. P. 113.
8. *Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1997. Т. 32. С. 591.
9. *Johari G.P.* // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by B. Ellis. L.: Blackie and Sons, 1993. P. 175.
10. *Mangion M.B.M., Johari G.P.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1990. V. 28. P. 1621.
11. *Parthun M.G., Johari G.P.* // Ibid. 1992. V. 30. P. 655.
12. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
13. *Alili L., van Turnout J., te Nijenhuis K.* The Wiley Polymer Networks Group Series. Volume One. Chemical and Physical Networks. Formation and Control of Properties / Ed. by K. Te Nijenhuis and W.J. Mijs. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1998. P. 255.
14. *Лущейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. С. 160.
15. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В.* Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995. 275 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1889–1891

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.021.2+661.643+546.48

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ АРСЕНАТОВ КАДМИЯ

© 2000 г. Б. К. Касенов, Г. Ж. Макитова, Е. С. Мустафин

Министерство науки, Академия наук Республика Казахстан,
Химико-металлургический институт, Караганда

Поступила в редакцию 08.02.99 г.

Сравнительными методами рассчитаны термодинамические характеристики термической диссоциации мета-, пиро- и ортоарсената кадмия.

Термодинамические свойства арсенатов кадмия в отличие от арсенатов других *d*-элементов практически не исследованы. Цель данной работы – оценка термодинамических характеристики термической диссоциации арсенатов кадмия, а именно $Cd(AsO_3)_2$, $Cd_2As_2O_7$ и $Cd_3(AsO_4)_2$. Для этого нами проделан критический анализ экспериментальных и расчетных характеристик для арсенатов однотипных металлов. Для сравнительного расчета термодинамических характеристик арсенатов кадмия нами были рассмотрены аналогичные свойства арсенатов кальция, стронция и цинка. Арсенаты цинка выбраны благодаря сходству структур и электронной конфигурации Zn и Cd: $Zn(3d^{10}4s^2)$ и $Cd(4d^{10}5s^2)$. Арсенаты Ca и Sr взяты по соображениям сходства *s*-конфигураций этих четырех элементов, хотя Zn и Cd относятся к *d*-элементам, а Ca и Sr – к *s*-элементам. Исследуемые соединения однотипны [1], имеют аналогичные формулы и отличаются лишь одним элементом, элементы принадлежат к одной подгруппе Периодической системы и в указанных соединениях имеют одинаковые степени окисления. Использованная нами методика согласуется с методом сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца [2], если принять во внимание, что вторичная периодичность в ряду Mg–Ca–Sr–Ba и Zn–Cd–Hg отсутствует. Следует также отметить, что $Ca(AsO_3)_2$ и $Sr(AsO_3)_2$ кристаллизуются в одной, гексагональной сингонии [3].

Учитывая изложенное, оценку $\Delta H^\circ_{дис}$ и $\Delta S^\circ_{дис}$ метаарсената кадмия $Cd(AsO_3)_2$ можно проводить по следующим соотношениям:

$$\frac{\Delta H^\circ_{дис}(Ca(AsO_3)_2)}{\Delta H^\circ_{дис}(Sr(AsO_3)_2)} = \frac{\Delta H^\circ_{дис}(Zn(AsO_3)_2)}{\Delta H^\circ_{дис}(Cd(AsO_3)_2)}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta S^\circ_{дис}(Ca(AsO_3)_2)}{\Delta S^\circ_{дис}(Sr(AsO_3)_2)} = \frac{\Delta S^\circ_{дис}(Zn(AsO_3)_2)}{\Delta S^\circ_{дис}(Cd(AsO_3)_2)}. \quad (2)$$

Для расчета по соотношениям (1), (2) нами использованы термодинамические характеристики термической диссоциации $Ca(AsO_3)_2$ ($\Delta H^\circ_{дис}$ = = 388.1 кДж/моль, $\Delta S^\circ_{дис}$ = 359.8 Дж/(моль K) при $T_{дис}$ = 1067 K) и $Sr(AsO_3)_2$ ($\Delta H^\circ_{дис}$ = 215.1 кДж/моль, $\Delta S^\circ_{дис}$ = 184.0 Дж/(моль K) при $T_{дис}$ = 1145 K), заимствованные из [4, 5]. Значения $\Delta H^\circ_{дис}$ и $\Delta S^\circ_{дис}$ для $Zn(AsO_3)_2$ при $T_{дис}$ = 1103 K (280.2 кДж/моль и 248.6 Дж/(моль K) соответственно [3]) нами пересчитаны. Это связано с тем, что согласно [3], $Zn(AsO_3)_2$ разлагается по схеме

$$3Zn(AsO_3)_2(тв) \rightleftharpoons Zn_3(AsO_4)_2(тв) + As_4O_6(г) + 2O_2(г). \quad (3)$$

а по результатам более поздних исследований (*T–x*-диаграмма) [6] данное соединение плавится инконгруэнтно и далее термически диссоциирует по уравнению:

$$2Zn(AsO_3)_2(тв) \rightleftharpoons Zn_2As_2O_7(тв) + (1/2)As_4O_6(г) + O_2(г). \quad (4)$$

Поэтому изменяется значение K_p реакции и полученные на основании этих исправленных значений величины $\Delta H^\circ_{дис}$ и $\Delta S^\circ_{дис}$ $Zn(AsO_3)_2$ соответственно равны 210.1 кДж/моль и 186.4 Дж/(моль K). С учетом сделанных поправок с использованием соотношений (1), (2) вычислены $\Delta H^\circ_{дис}$ и $\Delta S^\circ_{дис}$ для $Cd(AsO_3)_2$, равные соответственно 116.4 кДж/моль и 95.3 Дж/(моль K). Обоснованность выбора соотношений (1), (2) подтверждает также тот факт, что метаарсенаты Ca, Sr термически диссоциируют по однотипной схеме, аналогично уравнению (4).

Учитывая сходство и однотипность $Zn(AsO_3)_2$ и $Cd(AsO_3)_2$, можно предположить, что метаарсенат кадмия термически диссоциирует по схеме

$$2Cd(AsO_3)_2(тв) \rightleftharpoons Cd_2AsO_7(тв) + (1/2)As_4O_6(г) + O_2(г). \quad (5)$$

Так как коэффициенты A и B в уравнении $\lg K_p = -A/T + B$ представляют собой энтальпию и энтропию диссоциации, находим

$$\lg K_p = -12159/T + 9.95. \quad (6)$$

Переход от $\lg K_p$ к $\lg p$ для реакции (5) осуществляли следующим образом [7]:

$$K_p = p^{1/2}_{As_4O_6} p_{O_2}, \quad p_{O_2} = 2p_{As_4O_6},$$
$$K_p = p^{1/2} 2p_{As_4O_6} = 2p^{3/2}_{As_4O_6}, \quad (7)$$

таким образом,

$$\lg K_p = \lg 2 + (3/2)\lg p_{As_4O_6}. \quad (8)$$

На основании (8) для реакции (5) с учетом (6) находим

$$\lg p\ [мм\ рт.\ ст.\ As_4O_6] = -8106/T + 9.31. \quad (9)$$

На долю As_4O_6 приходится 1/3 от общего давления (760 мм рт. ст.), при котором происходит разложение арсената. Отсюда $T_{дис}(Cd(AsO_3)_2)$ при парциальном давлении As_4O_6 (760 : 3 = 253.3 мм рт. ст. или $\lg p$ = 2.4037) равна 1173 K. К этому значению следует отнести приведенные выше величины $\Delta H^\circ_{дис}$ и $\Delta S^\circ_{дис}$.

Далее вычисленные термодинамические функции $Cd(AsO_3)_2$ использованы с учетом соотношений (1), (2) для расчета термодинамических функций $Cd_2As_2O_7$ и $Cd_3(AsO_4)_2$:

$$\frac{\Delta H^\circ_{дис}(Cd(AsO_3)_2)}{\Delta H^\circ_{дис}(Zn(AsO_3)_2)} = \frac{\Delta H^\circ_{дис}(Cd_2As_2O_7)}{\Delta H^\circ_{дис}(Zn_2As_2O_7)}, \quad (10)$$

$$\frac{\Delta S^\circ_{дис}(Cd(AsO_3)_2)}{\Delta S^\circ_{дис}(Zn(AsO_3)_2)} = \frac{\Delta S^\circ_{дис}(Cd_2As_2O_7)}{\Delta S^\circ_{дис}(Zn_2As_2O_7)}, \quad (11)$$

$$\frac{\Delta H^\circ_{дис}(Cd(AsO_3)_2)}{\Delta H^\circ_{дис}(Cd_3(AsO_4)_2)} = \frac{\Delta H^\circ_{дис}(Zn(AsO_3)_2)}{\Delta H^\circ_{дис}(Zn_3(AsO_4)_2)}, \quad (12)$$

$$\frac{\Delta S^\circ_{дис}(Cd(AsO_3)_2)}{\Delta S^\circ_{дис}(Cd(AsO_4)_2)} = \frac{\Delta S^\circ_{дис}(Zn(AsO_3)_2)}{\Delta S^\circ_{дис}(Zn_3(AsO_4)_2)}. \quad (13)$$

Аналогично арсенатам цинка схемы диссоциации пиро- и ортоарсената кадмия описываются следующим образом:

$$3Cd_2As_2O_7(тв) \rightleftharpoons 2Cd_3(AsO_4)_2(тв) + (1/2)As_4O_6(г) + O_2(г), \quad (14)$$

$$Cd_3(AsO_4)_2(тв) \rightleftharpoons 3CdO(тв) + (1/2)As_4O_6(г) + O_2(г). \quad (15)$$

Из соотношений (10)–(13) вычислены термодинамические характеристики термической диссоциации $Cd_2As_2O_7$ ($\Delta H^\circ_{дис}$ = 429.7 кДж/моль, $\Delta S^\circ_{дис}$ = 353.3 Дж/(моль K) и $Cd_3(AsO_4)_2$ ($\Delta H^\circ_{дис}$ = = 242.1 кДж/моль, $\Delta S^\circ_{дис}$ = 164.8 Дж/(моль K)). Из этих данных с учетом стехиометрии реакций (14)–(15) вычислены K_p:

$$\lg K_p = -67326/T + 55.39 \text{ для } Cd_2As_2O_7, \quad (16)$$

$$\lg K_p = -12644/T + 8.61 \text{ для } Cd_3(AsO_4)_2. \quad (17)$$

Из соотношений (14), (15) получены зависимости $\lg p \sim f(1/T)$:

$$\lg p[\text{ мм рт. ст. } As_4O_6] = -44884/T + 39.61 \text{ для } Cd_2As_2O_7, \quad (18)$$

$$\lg p[\text{мм рт. ст } As_4O_6] = -8429/T + 8.42 \text{ для } Cd_3(AsO_4)_2, \quad (19)$$

решением которых вычислены $T_{дис}$ для $Cd_2As_2O_7$ и $Cd_3(AsO_4)_2$, равные соответственно 1206 и 1401 K, к ним относятся приведенные выше значения $\Delta H^\circ_{дис}$ и $\Delta S^\circ_{дис}$.

В связи с тем, что имеющиеся в литературе данные по зависимости $\lg p \sim f(1/T)$ для As_4O_6, As_2O_5, $Ca(AsO_3)_2$, $Sr(AsO_3)_2$, $Zn(AsO_3)_2$ [3–5, 7, 8] приведены в мм рт. ст. для единого представления данных, а также во избежание многочисленных перерасчетов, от которых суть представленных конечных результатов не меняется, эту внесистемную единицу измерения давления пара мы решили оставить.

Полученные термодинамические характеристики позволили рассчитать температуры диссоциации составов выше кривой ликвидуса для систем As_2O_5–$Cd(AsO_3)_2$, $Cd(AsO_3)_2$–$Cd_2As_2O_7$, $Cd_2As_2O_7$–$Cd_3(AsO_4)_2$, которые приведены в таблице.

Наряду с указанными данными в расчетах использовано уравнение зависимости давления диссоциации As_2O_5, заимствованное из [3]. Величины $T_{дис}$ составов системы рассчитаны из следующих соображений. Как было отмечено выше, арсенат (или отдельно взятый любой состав фазовой T–x-диаграммы арсенатных систем) пол-

Температуры диссоциации составов систем As_2O_5–$Cd(AsO_3)_2$ (I), $Cd(AsO_3)_2$–$Cd_2As_2O_7$ (II) и $Cd_2As_2O_7$–$Cd_3(AsO_4)_2$ (III) и коэффициенты уравнения lgp [мм рт. ст. As_4O_6] = $-A/T + B$

x_1, мол. %	A	B	$T_{дис}$, K	A	B	$T_{дис}$, K	A	B	$T_{дис}$, K
		I			II			III	
0	8106	9.31	1173	44884	39.61	1206	8429	8.42	1401
10	8308	9.63	1150	41206	36.58	1206	12075	11.54	1322
20	8672	9.95	1149	37528	33.55	1205	15720	14.66	1283
30	8712	10.27	1108	33851	30.52	1204	19366	17.78	1260
40	8914	10.59	1089	30173	27.49	1203	23011	20.90	1244
50	9117	10.91	1073	26495	24.46	1201	26657	24.02	1233
60	9319	11.22	1057	22817	21.43	1199	30302	27.13	1225
70	9521	11.54	1042	19139	18.40	1196	33948	30.25	1219
80	9723	11.86	1028	15462	15.37	1192	37593	33.37	1214
90	9925	12.18	1015	11784	12.34	1186	41239	36.49	1210
100	10127	12.50	1003	8106	9.31	1173	44884	39.61	1206

ностью термически диссоциируют при общем давлении 1 атм или 760 мм рт. ст., создаваемых газообразными O_2 и As_4O_6, из которых доля последнего 253.5 (lg2.4037) мм рт. ст. Например, рассмотрим состав 20 мол. % As_2O_5 и 80 мол. % $Cd(AsO_3)_2$. Общее давление в данной точке создают газообразные продукты диссоциации 20 мол. % As_2O_5 (As_4O_6 и O_2) и 80 мол. % $Cd(AsO_3)_2$ (тоже As_4O_6 и O_2). Поскольку уравнение зависимости $\lg p \sim f(1/T)$ для As_2O_5 и $Cd(AsO_3)_2$ описывает крайние составы, то давление пара в промежуточных точках определяем суммированием давления диссоциации исходных веществ с учетом их содержания. Как отмечено выше, после суммирования давления диссоциации для состава 20 мол. % As_2O_5 и 80 мол. % $Cd(AsO_3)_2$ зависимость $\lg p \sim f(1/T)$ для As_4O_6 описывается уравнением (p, мм рт. ст.)

$$\lg p = -8672/T + 9.95. \qquad (20)$$

Подставляя вместо $\lg p$ величину 2.4037, получаем для указанного состава $T_{дис} = 1149$ K.

Таким образом, впервые вычислены термодинамические характеристики термической диссоциации арсенатов кадмия и составов систем As_2O_5–$Cd(AsO_3)_2$, $Cd(AsO_3)_2$–$Cd_2As_2O_7$, $Cd_2As_2O_7$–$Cd_3(AsO_4)_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 536 с.
2. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.
3. *Махметов М.Ж., Горохова Л.Г.* Термическая устойчивость и растворимость арсенатов. Алма-Ата: Наука, 1988. 110 с.
4. *Ашляева И.В., Касенов Б.К.* // Комплексное использование минерального сырья. 1990. № 2. С. 11.
5. *Касенов Б.К., Ашляева И.В.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 2. С. 424.
6. *Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Саркулов Ж.Х.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 867.
7. *Касенов Б.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1706.
8. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1892–1894

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 664.1.038.22:546.4.04

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2000 г. В. М. Перелыгин, Н. М. Подгорнова, А. И. Ситников

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 18.05.99 г.

На основе опытных данных о составе и pH насыщенных водных растворов $Ca(OH)_2$ определены константа диссоциации гидроксида кальция по второй ступени и произведение активностей: $L_a = a_{CaOH^+}^{1-\alpha} a_{Ca^{2+}}^{\alpha} a_{OH^-}^{1+\alpha}$, где a_{CaOH^+}, a_{Ca^+} и a_{OH^-} – активности соответственно ионов $CaOH^+$, Ca^{2+} и OH^-, α – степень диссоциации $Ca(OH)_2$. Получены уравнения для температурных зависимостей K_a и L_a в интервале $298.15 \le T \le 353.15$ K. Величины K_a и L_a использованы для расчетов растворимости и ионного состава насыщенных растворов гидроксида кальция в воде и водных растворах некоторых солей.

Известно [1], что в водных растворах гидроксид кальция полностью диссоциирует на ионы по первой ступени и частично – по второй. Однако имеющиеся данные [2–6] о его константе диссоциации по второй ступени, растворимости в воде и произведении активностей ионов в насыщенных растворах весьма противоречивы. В связи с этим в настоящей работе экспериментально изучена растворимость $Ca(OH)_2$ в воде в интервале 298.15–353.15 K и измерены величины pH насыщенных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления насыщенных растворов гидроксида кальция использовали свежепрокаленный CaO квалификации "х.ч.", который вносили в термостатируемую ячейку, помещенную в изолированный бокс 6БП1-НЖ, заполненный инертным газом (азотом). Оксид кальция гасили дважды дистиллированной водой при 353.15–358.15 K, охлаждали до заданной температуры и осуществляли насыщение в течение 3 ч. После достижения равновесия осуществляли отбор проб жидкой фазы отсасыванием вакуумным насосом через фильтр Шотта. Фильтрат использовали в качестве электролита цепи, включающей стеклянный электрод ЭСЛ 6307 и хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1. ЭДС цепи измеряли с помощью иономера И-130 с точностью ±0.1 мВ. Значения ЭДС использовали для определения pH по калибровочным зависимостям, полученным для стандартных буферных растворов [7]. Содержание $Ca(OH)_2$ в отобранной, охлажденной и взвешенной пробе фильтрата определяли комплексонометрическим титрованием с помощью 0.01 н. раствора трилона Б [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по растворимости $Ca(OH)_2$ и pH насыщенных растворов, приведенные в табл. 1, использованы для анализа ионных равновесий:

$$\begin{array}{ccc} Ca(OH)_2(\text{тв.}) & \rightleftharpoons & CaOH^+ + OH^- \\ & & \downarrow\uparrow \\ & & Ca^{2+} + OH^- \end{array} \qquad (1)$$

Как видно, гидроксид кальция является сильным электролитом с переменным числом ионов, зависящим от степени диссоциации $CaOH^+$. Если m – моляльная концентрация $Ca(OH)_2$ в насыщенном растворе, а α – степень диссоциации $CaOH^+$, то

$$\begin{aligned} m &= m_{Ca^{2+}} + m_{CaOH^+}, \\ m_{OH^-} &= m + m_{Ca^{2+}} = m(1+\alpha), \\ m_{Ca^{2+}} &= m\alpha, \\ m_{CaOH^+} &= m(1-\alpha), \end{aligned} \qquad (2)$$

где m_i – моляльность ионов i-го сорта в насыщенном растворе.

С учетом уравнений материального баланса (2) константа диссоциации гидроксида кальция по второй ступени равна

$$K_a = m\alpha(1+\alpha)\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{OH^-}/(1-\alpha)\gamma_{CaOH^+}, \qquad (3)$$

где γ_i – коэффициент активности ионов i-го сорта в растворе. Для расчета коэффициентов активности ионов применяли уравнение Дэвиса [8] с учетом ионной силы насыщенного раствора $Ca(OH)_2$:

$$I = m(1+2\alpha) + m_{H^+}. \qquad (4)$$

Таблица 1. Состав и pH насыщенных растворов $Ca(OH)_2$ в воде и растворе NaCl (I – экспериментальные, II – расчетные значения)

T, K	$m \times 10^2$		pH		$m \times 10^2$		pH	
	I	II	I	II	I	II	I	II
	вода				0.2 моляльный раствор NaCl			
298.15	2.13	2.13	12.405	12.405	2.64	2.73	12.461	12.464
313.15	1.89	1.89	11.885	11.885	2.43	2.47	11.939	11.947
333.15	1.57	1.57	11.292	11.292	1.99	2.12	11.372	11.360
343.15	1.41	1.41	11.027	11.027	1.93	1.95	11.099	11.099
353.15	1.25	1.25	10.769	10.769	1.72	1.77	10.849	10.847

Из ионного произведения воды [9] с учетом (2) будем иметь

$$m_{H^+} = K_{H_2O}/\gamma_{OH^-}\gamma_{H^+}[m(1+\alpha) + m_{H^+}]. \quad (5)$$

Систему уравнений (3) и (5) решали на основе данных табл. 1 относительно m_{H^+} и α численным итерационным методом Флэтчера [10].

Полученные данные (табл. 2) показывают, что в интервале 298.15–353.15 K константа диссоциации $CaOH^+$ существенно возрастает с увеличением температуры, чем пренебрегалось в работе [1]. Температурная зависимость K_a в интервале $298.15 \le T \le 353.15$ описана уравнением

$$\ln K_a = 3.263 - 1.596 \times 10^3/T. \quad (6)$$

В соответствии с равенством химических потенциалов $Ca(OH)_2$ в твердом состоянии $\mu^*_{Ca(OH)_2}$ и в его насыщенном растворе с учетом (1) запишем

$$\mu^*_{Ca(OH)_2} = \alpha\mu_{Ca^{2+}} + (1-\alpha)\mu_{CaOH^+} + (1+\alpha)\mu_{OH^-}, \quad (7)$$

где μ_i – химический потенциал i-х ионов в насыщенном растворе. Поскольку [11]

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i, \quad (8)$$

Таблица 2. Константа диссоциации K_a, степень диссоциации α и произведение активностей L_a $Ca(OH)_2$ в насыщенных растворах

T, K	K_a	α, %	$L_a \times 10^6$
298.15	0.124	88.1	10.56
313.15	0.160	91.3	7.29
333.15	0.218	94.4	4.21
343.15	0.246	95.4	3.10
353.15	0.288	96.4	2.20

где μ_i° и a_i – стандартный химический потенциал и термодинамическая активность i-х ионов, то из (7), (8) следует

$$\exp\left(\frac{\mu^*_{Ca(OH)_2} - \mu^\circ_{Ca(OH)_2}}{RT}\right) = L_a = a^{1-\alpha}_{CaOH^+}a^{\alpha}_{Ca^{2+}}a^{1+\alpha}_{OH^-}, \quad (9)$$

где L_a – произведение активностей $Ca(OH)_2$ в насыщенном растворе. Уравнение (9) преобразуем к виду

$$L_a = m^{2+\alpha}\alpha^\alpha(1-\alpha)^{1-\alpha}(1+\alpha)^{1+\alpha} \times \gamma^\alpha_{Ca^{2+}}\gamma^{1-\alpha}_{CaOH^+}\gamma^{1+\alpha}_{OH^-}. \quad (10)$$

Численные значения L_a, представленные в табл. 2 для интервала 298.15–353.15 K, рассчитаны на основе полученных опытных данных табл. 1 и могут быть описаны уравнением

$$L_a = 10.56 \times 10^{-6} - 2.35 \times 10^{-7}(T - 298.15) + 1.52 \times 10^{-9}(T - 298.15)^2. \quad (11)$$

Полученные значения L_a существенно отличаются от приведенных в [6, 12], так как в расчетах учтена частичная диссоциация $Ca(OH)_2$ по второй ступени. Совместным решением уравнений (3) и (9) рассчитаны растворимость, степень диссоциации и ионный состав насыщенных растворов гидроксида кальция в воде и водных растворах хлорида натрия, которые удовлетворительно совпали с результатами эксперимента (табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Штерман В.С., Шаховцева И., Бугаенко И.Ф., Сапронов А.Р.* // Изв. вузов. Пищевая технология. 1982. № 6. С. 55.
2. *Бойнтон Р.С.* Химия и технология извести. М.: Стройиздат, 1972. 240 с.

3. *Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н.* Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Стройиздат, 1965. 350 с.
4. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. 2-е изд., испр. и доп. М.: Химия, 1978. 392 с.
5. Справочник химика. 2-е изд., перер. и доп. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.
6. *Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
7. *Добжицкий Я.* Химический анализ в сахарном производстве / Пер. с польск. М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.
8. *Батлер Дж.Н.* Ионные равновесия / Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. 448 с.
9. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряг Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974. 985 с.
10. *Шур Т.* Решение инженерных задач на ЭВМ / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 238 с.
11. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
12. *Комарь Н.П., Вовк С.И., Синюта Т.И.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2403.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1895–1898

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.631

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАБОРИДОВ ТЯЖЕЛЫХ РЗЭ ПО ДАННЫМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ 5–300 K

© 2000 г. Н. Н. Сирота*, В. В. Новиков, В. А. Винокуров****

** Московский государственный университет природообустройства*

*** Брянский государственный педагогический университет им. акад. И.Г. Петровского*

Поступила в редакцию 11.10.99 г.

Экспериментально изучена теплоемкость гексаборидов гадолиния, тербия и диспрозия в области 5–300 K. Рассчитаны температурные изменения и стандартные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса с учетом ядерного вклада в теплоемкость.

При изучении низкотемпературных свойств гексаборидов тяжелых РЗЭ необходимо учитывать вклад в теплоемкость, обусловленный сверхтонким расщеплением ядерных энергетических уровней в магнитном поле упорядоченных магнитных моментов [1, 2]. Анализ низкотемпературных данных о теплоемкости EuB_6 [1] и металлического европия [3] свидетельствует о том, что ядерные вклады в теплоемкость этих веществ близки. Поэтому при подсчете абсолютных значений термодинамических характеристик гексаборидов РЗЭ для учета ядерного вклада можно использовать соответствующие значения для чистых металлов.

В настоящей работе экспериментально исследована температурная зависимость теплоемкости и характеристических термодинамических функций гексаборидов гадолиния, тербия и диспрозия в области 5–300 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошкообразные образцы для исследования получали высокотемпературным отжигом в вакууме стехиометрической смеси аморфного бора и оксида металла с 5%-ным избытком бора. Рентгенографический анализ синтезированных образцов не показал наличия посторонних фаз. Плотность GdB_6, TbB_6 и DyB_6, определенная пикнометрически, составила 5.30×10^3, 5.36×10^3 и 5.45×10^3 кг/м^3.

Теплоемкость измеряли в адиабатическом калориметре с периодическим нагревом [4]. В интервале температур до 20–30 K погрешность измерений составляла ~1%, с повышением температуры до комнатной она снижалась до 0.3%. В области скачков теплоемкости погрешность может быть большей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены низкотемпературные части полученных зависимостей молярной теплоемкости вместе с данными [2] для монокристаллов TbB_6 и DyB_6.

Видно, что наши данные и результаты [2] близки при температурах ниже максимума аномалии. В области пика теплоемкости, обусловленного антиферромагнитным упорядочением, различие заметно больше. Оно наблюдается и при более высоких температурах. Причиной такого расхождения может быть различие теплоемкости моно- и поликристалла, а также влияние примесей.

Экспериментальные значения $C_p(T) \approx C_V(T)$ для гексаборидов гадолиния, тербия и диспрозия при температурах ниже магнитного перехода можно аппроксимировать выражением

$$C_p = aT + bT^{-2} + cT^3.$$

Таблица 1. Энтальпия (ΔH_1°, Дж/моль), энтропия (S_1°, Дж/(моль K)) и энергия Гиббса (ΔG_1°, Дж/моль) гексаборидов тербия и диспрозия при T = 1 K, обусловленные сверхтонким взаимодействием

Соединение	ΔH_1°	S_1°	ΔG_1°
TbB_6	1.70	12.56	63.15
DyB_6	0.513	6.58	32.58

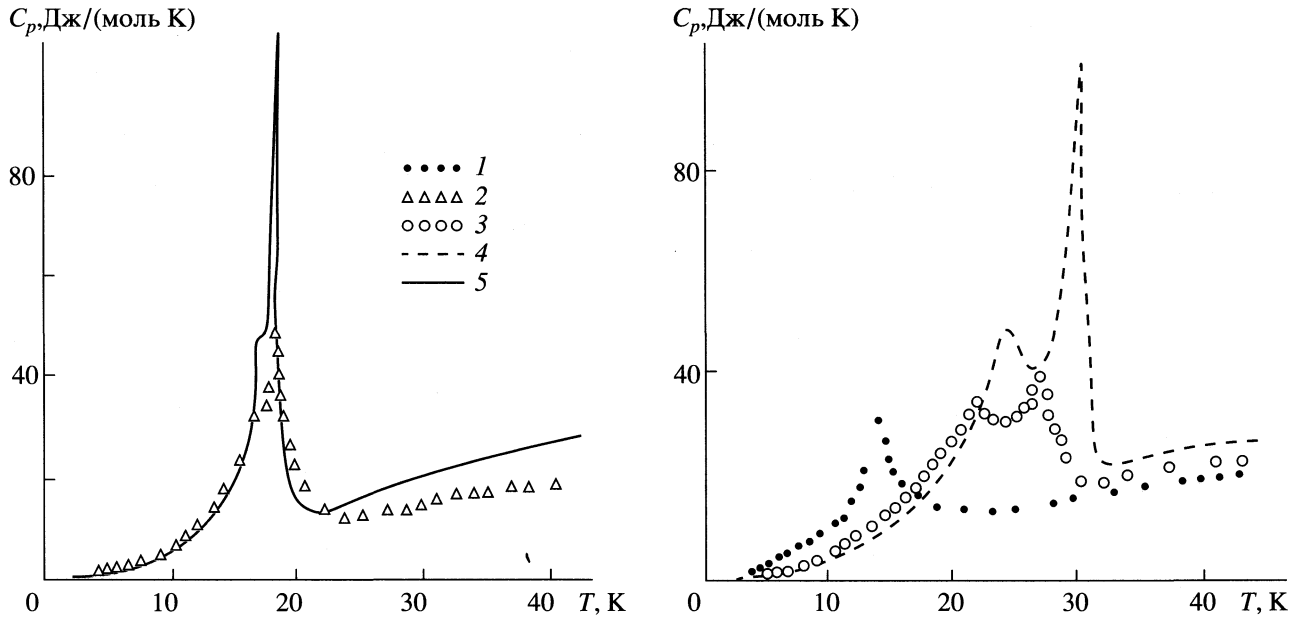


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости гексаборидов гадолиния (*1*), тербия (*2*) и диспрозия (*3*), *4* и *5* – данные [2] для TbB_6 и DyB_6 соответственно.

Здесь первое слагаемое представляет собой вклад свободных электронов, второе – шоттковская аномалия теплоемкости, связанная с расщеплением энергетических уровней ядер металла во внутреннем магнитном поле упорядоченных магнитных моментов [5], третье слагаемое – суммарный антиферромагнитный вклад и вклад решетки.

Величины b (Дж K/моль) коэффициентов ядерного вклада в теплоемкость гексаборидов

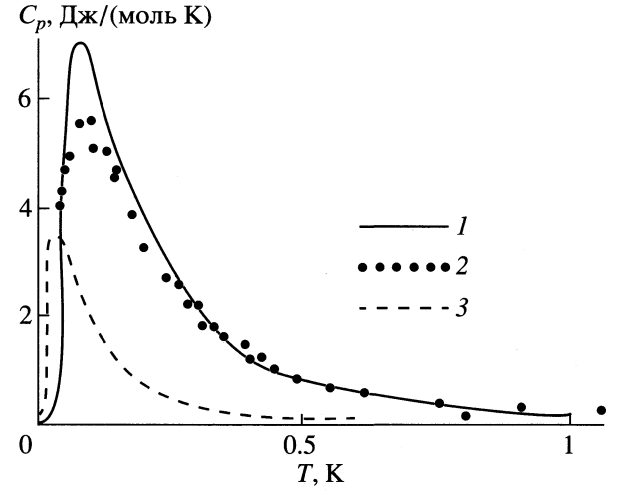


Рис. 2. Ядерные составляющие теплоемкости гексаборидов тербия (*1* – [3], *2* – [6]) и диспрозия [3] (*3*).

приняты равными соответствующим значениям для чистых металлов [3]: $b_{GdB_6} = b_{Gd} = 1.7 \times 10^{-5}$,

$$b_{TbB_6} = b_{Tb} = 2.41 \times 10^{-1};$$

$$b_{DyB_6} = b_{Dy} = 2.66 \times 10^{-2}.$$

Как видно, ядерный вклад в теплоемкость гексаборида гадолиния мал, при дальнейшем рассмотрении им можно пренебречь.

Наилучшее соответствие экспериментальным данным настоящей работы достигнуто при следующих значениях коэффициентов электронного a и суммарного магнитного и решеточного вкладов c : $a = 0.48$, 0.37 и 0.04 Дж (моль K^2), $c = 5.10 \times 10^{-3}$, 2.31×10^{-3} и 3.81×10^{-3} Дж/(моль K^4) для GdB_6, TbB_6 и DyB_6 соответственно.

Кривые температурной зависимости ядерной теплоемкости TbB_6 и DyB_6 по данным [3, 6] представлены на рис. 2. Рассчитанные по этим кривым энтальпия, энтропия и энергия Гиббса при $T = 1$ K, обусловленные ядерной составляющей, приведены в табл. 1. При более высоких температурах изменение указанных величин составляет доли процента, и им можно пренебречь.

В табл. 2 приведены значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса изучаемых гексаборидов в интервале 0–300 K, рассчитанные по данным настоящей работы интегрированием графически сглаженных зависимостей $C_p(T)$ и $C_p(T)/T$ с учетом ядерного вклада. Экстраполяция экспериментальных

Таблица 2. Сглаженные значения теплоемкости ($C_p(T)$, Дж/(моль K), энтальпии $\Delta H_T^\circ = H_T^\circ - H_0^\circ$, Дж/моль, энтропии S_T°, Дж/(моль K), энергии Гиббса $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - TS_T^\circ$, Дж/(моль K), гексаборидов гадолиния, тербия и диспрозия в интервале 0–300 K

T, K	GdB_6				TbB_6				DyB_6			
	C_p	ΔH_T°	S_T°	$-\Delta G_T^\circ$	C_p	ΔH_T°	S_T°	$-\Delta G_T^\circ$	C_p	ΔH_T°	S_T°	$-\Delta G_T^\circ$
1	0.48	0.24	0.24	0	0.58	1.89	12.75	10.85	0.070	0.54	6.60	6.07
2	0.97	0.965	0.72	0.48	0.81	2.48	13.13	23.79	0.125	0.61	6.65	12.69
3	1.47	2.18	1.21	1.45	1.19	3.47	13.53	37.12	0.23	0.78	6.72	19.38
4	1.98.	3.91	1.70	2.90	1.63	4.89	13.94	50.85	0.40	1.09	6.80	26.12
5	2.53	6.17	2.20	4.85	2.14	6.77	14.35	65.00	0.68	1.63	6.92	32.97
6	3.35	9.00	2.74	7.41	2.69	9.19	14.79	79.56	1.14	2.54	7.08	39.96
7	4.69	13.01	3.34	10.37	3.24	12.15	15.25	94.58	1.71	3.96	7.30	47.14
8	6.09	18.40	4.06	14.08	4.03	15.79	15.73	110.1	2.27	5.95	7.56	54.57
9	7.77	25.33	4.88	18.59	4.81	20.21	16.25	126.0	3.30	8.74	7.89	62.27
10	9.68	34.06	5.79	23.84	6.27	27.45	17.00	142.6	4.43	12.60	8.29	70.35
12	15.26	58.90	8.03	37.46	10.52	47.65	18.85	178.5	7.39	24.42	9.35	87.77
14	27.99	98.89	11.30	59.31	16.00	74.17	20.86	217.9	11.85	43.66	10.81	107.7
16	17.88	142.9	14.42	87.82	29.99	120.2	23.88	262.0	16.94	72.45	12.72	131.0
18	15.46	176.0	16.40	119.2	41.62	191.8	28.07	313.5	22.05	111.4	15.00	158.6
20	14.15	205.4	17.96	153.8	20.03	253.4	31.38	374.2	26.83	160.3	17.57	190.0
22	13.50	233.0	19.29	191.3	14.59	288.0	33.05	439.0	35.47	222.6	20.52	228.8
24	13.42	259.8	20.46	231.2	11.37	314.0	34.18	506.4	30.92	289.0	23.42	273.1
26	13.80	287.0	21.55	273.3	11.55	336.9	35.10	575.7	34.10	354.0	26.02	322.5
28	14.84	315.6	22.61	317.5	12.98	361.5	36.01	646.8	28.87	417.0	28.36	317.2
30	16.06	346.5	23.68	363.8	14.34	388.8	36.95	719.8	20.58	466.5	30.08	435.9
40	19.32	526.5	28.77	624.2	18.62	553.6	41.67	1113	22.51	681.9	36.32	771.1
60	23.65	954.6	37.54	1298	24.50	984.8	50.41	2040	27.51	1181	46.53	1611
80	28.76	1477	45.08	2129	30.32	1533	58.28	1329	33.19	1788	55.27	2633
100	34.65	2111	52.14	3103	37.37	2210	65.81	4371	39.67	2517	63.38	3821
120	40.76	2864	59.00	4216	44.09	3024	73.22	5762	45.81	3372	71.17	5168
140	46.64	3738	65.73	5464	51.02	3976	80.54	7299	51.95	4349	78.69	6668
160	52.75	4732	72.35	6845	58.30	5069	87.83	8983	58.32	5452	86.05	8316
180	59.08	5850	78.93	8358	65.57	6307	95.11	10810	64.34	6679	93.27	10110
200	65.52	7095	85.49	10000	73.18	7695	102.4	12790	73.66	8059	100.5	12050
220	71.96	8474	92.04	11770	80.12	9228	109.7	14906	80.14	9597	107.9	14130
240	78.18	9974	98.57	13680	86.63	10900	117.0	17170	88.90	11290	115.2	16360
260	84.51	11601	105.1	15720	93.68	12703	124.2	19580	94.26	13120	122.5	18740
280	90.07	13350	111.5	17880	100.70	14650	131.4	22140	101.06	15070	129.8	21260
298.15	94.81	15030	117.3	19940	106.80	16530	137.9	24580	107.36	16960	136.3	23680
300	95.29	15200	117.9	20180	107.42	16730	138.6	24850	108.00	17160	137.0	23930

зависимостей $C_p(T)$ к абсолютному нулю приведена по соотношению $C_p = aT + cT^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Degiorgi L., Felder E., Ott H.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 25. P. 5134.
2. *Segawa K., Tomita A., Iwashita K. et al.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1992. V. 104–107. P. 1233.
3. *Bleaney B.* // J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. Suppl. B-1. P. 435.
4. *Sirota N.N., Antjukhov A.M., Novikov V.V., Fjodorov V.A.* // Cryst. Res. and Technology. 1982. V. 17. № 36. P. 279.
5. *Белов К.П.* Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1990. 95 с.
6. *Van Kempen H., Miedema A.R., Huistkamp W.J.* // Physica. 1964. V. 30. P. 229.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1899–1900

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.722:547.979.733

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИОПОРФИРИНА-I

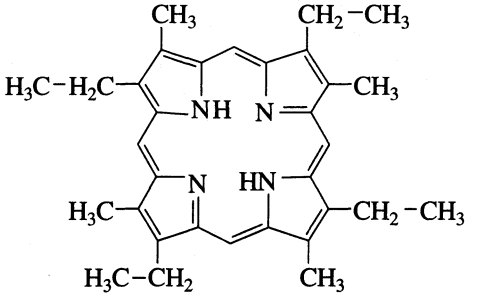
© 2000 г. Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин, В. В. Черников

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 12.11.99 г.

Экспериментально измерена теплота сгорания этиопорфирина-I. На основании полученных данных рассчитаны величины стандартных энтальпий сгорания и образования ($\Delta_c H°$ и $\Delta_f H°$) исследуемого соединения. Показано хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных.

Данная работа является продолжением исследований термодинамических характеристик порфириновых соединений [1] и посвящена определению стандартной энтальпии сгорания и образования этиопорфирина-I. Структурная формула соединения имеет вид



Теплоту сгорания исследуемого соединения определяли в калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой по методике [2]. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, аттестованной на содержание основного компонента 99.995 ± 0.001% теплотой сгорания 26460.4 ± ± 2.8 кДж/кг при взвешивании на воздухе, численное значение энергетического эквивалента составляло 8348.5 ± 2.8 кДж/В.

Этиопорфирин-I был получен по методике [3]. Препарат очищали на оксиде алюминия третьей степени активности по Брокману (элюент-хлороформ). Элюат упаривали и порфирин перекристаллизовывали из смеси хлороформ–метанол. Состав сухого безводного препарата этиопорфирина-I соответствовал формуле $C_{32}H_{38}N_4$.

Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе 2.9×10^6 Па. В калориметрическую бомбу вводили постоянный объем (1 мл) дистиллированной воды. Инициирование реакции горения осуществляли путем разряда конденсатора на медную проволоку, поправка на теплоту сгорания которой составляла 0.002 кДж (не более 0.023% от валового измеряемого теплового эффекта). Ввиду трудного сгорания этиопорфирина-I в платиновый тигель наряду с таблеткой исследуемого вещества помещали вспомогательное вещество, в качестве которого использовали бензойную кислоту. Навески препаратов ($m_{э.п}$ и $m_{б.к}$) приведены в таблице. Калориметрический сосуд заполняли постоянным количеством дистиллированной воды (2985.0 ± 0.1 г).

Результаты гравиметрического анализа на содержание оксида углерода(IV) в продуктах сгорания (выделившегося в результате сгорания исследуемого и вспомогательного веществ) по методике Россини [4] сопоставляли с расчетным значением m_{CO_2}. Как видно из таблицы, отношение этих величин лежит в пределах 0.9986–1.0011, что свидетельствует как о чистоте препарата, так и о полноте сгорания используемых соединений.

Теплота сгорания этиопорфирина-I

$m_{э.п}$, г	$m_{б.к}$, г	$\Delta T_{испр}$, мкВ	$q_{NO_3} \times \times 10^2$, кДж	α	$-\Delta cU^в$, кДж/моль
0.10195	0.19200	1019.3	1.601	1.0005	16704.73
0.10354	0.18351	1027.0	1.682	1.0011	16589.06
0.10980	0.17251	1025.0	1.704	0.9995	16655.62
0.10993	0.16396	1026.0	1.808	0.9986	16687.12
0.11096	0.16250	1032.0	1.875	1.0004	16722.15
0.11871	0.16592	1034.0	1.853	1.0001	16701.95

Обозначения: $m_{э.п}$ – масса навески этиопорфирина-I, $m_{б.к}$ – масса навески бензойной кислоты, $\Delta T_{испр}$ – исправленный подъем температуры, q_{HNO_3} – поправка на теплоту образования HNO_3(р-р), $\alpha = m^{эксп}_{CO_2}/m^{теор}_{CO_2}$.

Значение энергии сгорания этиопорфирина-I отнесено к реакции.

$$C_{32}H_{38}N_4(\text{тв}) + 41.5O_2(\text{г}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 32CO_2(\text{г}) + 19H_2O(\text{ж}) + 2N_2(\text{г}). \quad (1)$$

Поскольку небольшая часть азота, входящего в состав соединения, обнаруживается в конечных продуктах в виде раствора азотной кислоты, вводили поправку на теплоту образования HNO_3(р-р). Количество образовавшейся кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором гидроксида натрия. Величина поправки q_{HNO_3} не превышала 0.2% от измеряемого теплового эффекта. Поправка Уошберна [5], учитываемая при расчете величины $\Delta_c U°$, составила 2.5×10^{-4}%.

Стандартную энтальпию сгорания рассчитывали по уравнению

$$\Delta_c H° = \Delta_c U° + \Delta nRT, \quad (2)$$

где Δn – изменение количества молей газа в реакции (1). Для расчета стандартной энтальпии образования использовали справочные величины стандартных энтальпий образования углекислого газа и воды [6]. Численные значения полученных таким образом величин составили (в кДж/моль):

$$\Delta_c U^в = -16678.27 \pm 44.43,$$
$$\Delta_c U° = -16674.10 \pm 42.47,$$
$$\Delta_c H° = -16676.58 \pm 42.11,$$
$$\Delta_f H° = -773.80 \pm 41.54.$$

Погрешность среднего арифметического вычисляли по формуле:

$$s = t_{p,N}[\sum \Delta^2/N(N-1)]^{1/2},$$

где $t_{p,N}$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0.95, N – количество опытов ($N = 6$).

Величины энтальпий сгорания и образования этиопорфирина-I рассчитывали по методу Хендрика [7]. Данный метод не имеет ограничений по типам молекул и является наиболее общим для определения $\Delta_c H°$ и $\Delta_f H°$ сложных органических соединений в различных агрегатных состояниях. Погрешность данного метода обычно не превышает 2%.

Реакция горения в методе описана следующим образом:

$$C_mH_nN_p(\text{к}) + \frac{[2m + n/2]}{2}O_2(\text{г}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow mCO_2(\text{г}) + (n/2)H_2O(\text{ж}) + (p/2)N_2(\text{г}).$$

Метод основан на предположении, что теплоты сгорания являются линейной функцией числа атомов кислорода $x = 2m + n/2$;

$$-\Delta_c H = \sum a' + x\sum b',$$

где a' и b' – коэффициенты. Рассчитанная таким образом величина энтальпии сгорания этиопорфирина-I составила 16983.07 кДж/моль, а отклонение от экспериментальной величины, полученной в настоящей работе, составило 1.8%.

В настоящей работе в серии опытов получена величина энергии сгорания исследуемого порфирина, на основе которой рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования. Экспериментальные величины хорошо согласуются с рассчитанными по методу Хендрика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Закиров Д.Р., Соломин Д.Б., Волков А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2287.
2. *Васильев В.П., Бородин В.А., Волков А.В.* // Там же. 1995. Т. 69. № 2. С. 356.
3. *Rislove D.J., O'Brien A.T., Sugihara J.M.* // J. Chem. and Engng Data. 1968. V. 13. № 14. P. 588.
4. *Rossini F.D.* Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
5. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2.
6. Термические константы веществ. Спр. под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1.
7. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1981. С. 242–255.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1901–1903

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.12

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ИОНОВ В НАСЫЩЕННОМ ПАРЕ НАД ХЛОРИДОМ ЦЕЗИЯ

© 2000 г. А. М. Погребной, Л. С. Кудин, А. Ю. Кузнецов

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 25.11.99 г.

Эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения в интервале 832–917 K изучен ионный состав пара над хлоридом цезия. Определены константы равновесия ионно-молекулярных реакций и с использованием методики расчета по III закону термодинамики вычислены энтальпии образования газообразных ионов $\Delta_f H°$(0 K), кДж/моль: Cs_2Cl^+ (57 ± 6); $CsCl_2^-$ (–626 ± 6); $Cs_3Cl_2^+$ (–310 ± 15); $Cs_2Cl_3^-$ (–992 ± 15). Для ионов $Cs_4Cl_3^+$ и $Cs_5Cl_4^+$ выполнены оценки энтальпий образования $\Delta_f H°$(0 K): –670 ± 40 и –1050 ± 50 кДж/моль соответственно.

Состав насыщенного пара хлорида цезия изучен в работах [1, 2], в которых показано, что основными компонентами пара являются моно- и димерные молекулы. Экспериментальные исследования ионного состава пара над хлоридом цезия до сих пор не проводились. Цель настоящей работы состояла в установлении типов ионов, присутствующих в насыщенном паре над хлоридом цезия, и в определении их энтальпий образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Испарение химически чистого хлорида цезия производилось из молибденовой ячейки с отношением площади испарения к площади эффузионного отверстия ~400. Температура измерялась при помощи стандартной вольфрам-рениевой термопары ВР5/20, отградуированной по точке плавления CsCl. Методика эксперимента изложена ранее [3]. Исследования проводились в режимах электронного удара (ЭУ) и термической эмиссии (ТЭ).

В масс-спектре ЭУ при энергии ионизирующих электронов 80 эВ и T = 848 K зарегистрированы ионы Cs^+ (100), $CsCl^+$ (1.7) и Cs_2Cl^+ (14.2). В скобках здесь и ниже указаны относительные интенсивности ионных токов, пересчитанные на суммы изотопных разновидностей. Полученный нами масс-спектр согласуется с приведенным в [1].

В масс-спектрах ТЭ обнаружены как положительные, так и отрицательные ионы[1]: Cs^+ (34.4), Cs_2Cl^+ (100), $Cs_3Cl_2^+$ (0.9), $Cs_4Cl_3^+$ (0.07), $Cs_5Cl_4^+$ (0.003), Cl^- (0.038), $CsCl_2^-$ (0.18), $Cs_2Cl_3^-$ (0.0018), T = 917 K. Интенсивности токов положительных ионов оказались в среднем на 2–3 порядка выше интенсивностей отрицательных ионов. Наряду с ожидавшимися ионами (Cs^+, Cs_2Cl^+, $Cs_3Cl_2^+$, Cl^-, $CsCl_2^-$, $Cs_2Cl_3^-$), идентифицированы более сложные ионные ассоциаты $Cs_4Cl_3^+$ и $Cs_5Cl_4^+$. Кроме перечисленных были обнаружены ионы с уширенной формой пика и нецелым массовым числом, равным 106.4. Ионы такого типа регистрировались нами ранее и интерпретированы как метастабильные ионы $(Cs_5^+)^*$ [4], распадающиеся по реакции

$$(Cs_5^+)^* = Cs_2^+ + Cs_3.$$

Исследованы ионно-молекулярные реакции, приведенные в табл. 1. Определены константы равновесия и вычислены энтальпии реакций с использованием методики расчета по III закону термодинамики. Константы равновесия реакций определялись по соотношениям интенсивностей ионных токов с учетом следующего выражения:

$$p_i = kI_iM_i^{1/2}T^{1/2}/a_i\gamma,$$

где k – константа чувствительности в режиме ТЭ, p_i – парциальное давление ионов внутри эффузионной ячейки, I_i – интенсивность ионного тока i-го иона с природной распространенностью a_i, T – абсолютная температура, γ – коэффициент ионно-электронной эмиссии, который принимался одинаковым для ионов всех видов.

[1] Зарегистрированы также примесные ионы: Na^+ (0.06), K^+ (0.04), Rb^+ (0.006).

Таблица 1. Экспериментальные значения $\ln K_p^\circ$ и энтальпии реакций (кДж/моль)

№	Реакция	$\ln K_p^\circ$	$-\Delta_f H°(0\ K)$
1	$Cs_2Cl^+ = Cs^+ + [CsCl]$	−1.06 (885), −0.50 (848), −0.38 (832), −1.03 (894), −1.17 (915), −1.23 (916), −1.14 (910)	46 ± 8
2	$Cs_3Cl_2^+ = Cs^+ + 2[CsCl]$	3.43 (885), 4.10 (848), 3.88 (862), 3.35 (894), 3.02 (917)	121 ± 22
3	$CsCl_2^- = Cl^- + [CsCl]$	−1.47 (894), −1.30 (911), −1.19 (916)	44 ± 8
4	$Cs_2Cl_3^- = Cl^- + 2[CsCl]$	3.05 (917)	122 ± 22
5	$Cs_4Cl_3^+ = Cs^+ + 3[CsCl]$	6.02 (891), 6.72 (885), 6.82 (894), 7.13 (915)	–
6	$Cs_5Cl_4^+ = Cs^+ + 4[CsCl]$	8.45 (917)	–
7	$Cs_2Cl^+ + Cl^- = CsCl_2^- + Cs^+$	0.85 (894), 0.73 (916)	3 ± 8

Примечание. Квадратными скобками обозначено конденсированное состояние, в круглых скобках указана температура, K.

Таблица 2. Термодинамические функции ионов $-[G°(T)-H°(0)]/T$(I) и $[H°(T)-H°(0)]/T$(II), Дж/(моль K)

T, K	I	II	I	II	I	II	I	II
	Cs_2Cl^+		$CsCl_2^-$		$Cs_3Cl_2^+$		$Cs_2Cl_3^-$	
298.15	279.189	55.588	263.058	55.256	389.019	98.873	373.622	98.241
800	336.322	59.633	319.982	59.509	491.086	106.864	475.293	106.630
900	343.364	59.924	327.009	59.813	503.707	107.438	487.888	107.230
1000	349.690	60.159	333.324	60.059	515.051	107.901	499.212	107.714

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные (значения $\ln K_p^\circ$ при различных температурах) и результаты расчетов энтальпий реакций приведены в табл. 1. Термодинамические функции газообразных ионов Cl^- и Cs^+, а также хлорида цезия в конденсированном состоянии взяты из [5]. Термодинамические функции кластерных ионов Cs_2Cl^+, $CsCl_2^-$, $Cs_3Cl_2^+$ и $Cs_2Cl_3^-$ (табл. 2) вычислены в приближении "жесткий ротатор–гармонический осциллятор" по молекулярным постоянным из работы [6]. Межъядерные расстояния (нм) в ионах Cs_2Cl^+ и $CsCl_2^-$ равны r(Cs–Cl) = 0.304; в ионах $Cs_3Cl_2^+$: $r(Cs–Cl)_{внутр}$ = 0.310, $r(Cs–Cl)_{внеш}$ = 0.301; в ионах $Cs_2Cl_3^-$: $r(Cs–Cl)_{внутр}$ = 0.310, $r(Cs–Cl)_{внеш}$ = 0.301. Частоты колебаний ($см^{-1}$) равны: 210, 76, 47 (2) – Cs_2Cl^+; 173, 147, 39 (2) – $CsCl_2^-$; 209, 218, 88, 49, 41 (2), 39 (2), 14 (2) – $Cs_3Cl_2^+$; 174, 58, 200, 164, 28 (2), 43 (2), 22 (2) – $Cs_2Cl_3^-$. Для всех ионов наиболее устойчива линейная конфигурация (тип симметрии $D_{\infty h}$), статистический вес основного электронного состояния равен 1 [6].

Погрешности в приведенных энергиях Гиббса вычислены по методике, изложенной в [5], и составляют: ±8 (Cs_2Cl^+, $CsCl_2^-$), ±22 кДж/моль ($Cs_3Cl_2^+$, $Cs_2Cl_3^-$). Погрешности в энтальпиях реакций принимались равными погрешностям в термодинамических функциях ионов.

На основе энтальпий реакций определены энтальпии образования ионов (табл. 3). В расчетах использованы следующие величины, взятые из [5]: $\Delta_f H°(Cs^+, г, 0\ K)$ = 453.719, $\Delta_f H°(Cl^-, г, 0\ K)$ = = −229.080, $\Delta_f H°(CsCl, тв., 0\ K)$ = −442.459 кДж/моль. Какая-либо информация о структуре и молекулярных постоянных ионов $Cs_4Cl_3^+$ и $Cs_5Cl_4^+$ в литературе отсутствует, поэтому непосредственное вычисление энтальпий их образования в данной работе не было выполнено. Проведена оценка этих величин, основанная на линейной экстраполяции зависимости $\Delta_f H°(Cs_{n+1}Cl_n^+) = f(n)$ для n = = 0–5. В табл. 3 также приведены энтальпии образования ионов, полученные другими авторами [6–8]. Наши данные согласуются с литературными. Наилучшее согласие наблюдается с величи-

Таблица 3. Энтальпии образования ($\Delta_f H°$(0 K) кДж/моль) газообразных ионов

Ион	I	[6]	[7]	[8]
Cs_2Cl^+	57 ± 8	57 ± 20	54 ± 21	36 ± 14
$CsCl_2^-$	−628 ± 8	−625 ± 20	−632 ± 29	
$Cs_3Cl_2^+$	−310 ± 22	−312 ± 30	−332 ± 42	
$Cs_2Cl_3^-$	−992 ± 22	−994 ± 30	−1004 ± 42	
$Cs_4Cl_3^+$	(−670 ± 40)			
$Cs_5Cl_4^+$	(−1050 ± 50)			

Примечание. Данные авторов (I) рекомендованы как величины, полученные с наименьшей погрешностью. В скобках – результаты оценки.

нами, предсказанными в работе [6] на основе расчетов по ионной модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горохов Л.Н.* Развитие методов высокотемпературной масс-спектрометрии и термодинамические исследования соединений щелочных металлов: Дис. ... докт. хим. наук. наук. М.: ИВТАН, 1972. 418 с.
2. *Hilpert K.* // Structure and Bonding. V. 73. Noble Gas and High Temperature Chemistry / Ed. By M.J. Clark, J.B. Goodenough, J.A. Ibers et al. Berlin: 1990. 197 p.
3. *Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. и др.* // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731.
4. *Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю., Краснов К.С.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 10. С. 119.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. изд. В 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. 3-е изд., перераб. и расшир. М.: Наука, 1978–1984.
6. *Гусаров А.В.* Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ВНИИЦПВ, 1986. 399 с.
7. Термические константы веществ. Спр. изд. Вып. 10. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1981.
8. *Berkowitz J.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 8. P. 3503.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1904–1906

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.2

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЯКР ^{127}I В РЯДУ ICH_2R

© 2000 г. Г. К. Семин, С. И. Гущин, Е. В. Брюхова

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

Поступила в редакцию 25.11.99 г.

Показано, что между определенными по спектрам ЯКР ^{127}I константами квадрупольного взаимодействия и параметрами асимметрии существует однозначное соответствие, обусловленное дисперсией электронно-ядерных движений.

В [1, 2] показано, что между константами квадрупольного взаимодействия (e^2Qq_{zz}) и потенциалом ионизации неподеленной пары электронов атома кислорода (I) лиганда в ряду комплексов пятихлористой сурьмы с кислородсодержащими молекулами существует функциональная зависимость [2]. Поскольку любые энергетические изменения электронных состояний связаны с изменениями формы распределения электронной плотности, то это должно отражаться на спектральных параметрах ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

Экспериментально определяемыми спектральными параметрами ЯКР (см. например [3]) являются: 1) константа квадрупольного взаимодействия – e^2Qq_{zz} (где eQ – электрический квадрупольный момент атомного ядра (ядерная константа), eq_{zz} – градиент напряженности электрического поля (ГЭП) в месте расположения атомного ядра вдоль выделенного направления z (для одновалентных атомов направление z обычно совпадает с направлением химической связи (в нашем случае связи C–I)); e – заряд протона или электрона); 2) параметр асимметрии $\eta = |(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}|$, характеризующий отклонение формы электронного распределения в месте расположения атомного ядра от формы кругового цилиндра ($q_{xx} = q_{yy}$), если Oz – ось этого цилиндра.

Достаточно очевидно, что при изменении формы электронного распределения будут изменяться как абсолютные значения e^2Qq_{zz}, так и относительная характеристика формы распределения электронной плотности η, т.е. должно иметь место соответствие между изменениями потенциала ионизации I и изменениями параметра асимметрии η. Тогда, сопоставляя изменения $e^2Qq_{zz}(\delta e^2Qq_{zz})$ с изменениями $\eta(\delta\eta)$, можно получить сведения о поведении молекулярной системы, аналогичные получаемым при сопоставлении $e^2Qq_{zz}(I)$ [1, 2]. Действительно, в [4, 5] было показано, что если в поликонфигурационных системах комплексов могут происходить межконфигурационные электронные переходы туннельного типа, то при достаточно большом числе конфигураций может возникать ситуация, характерная для стохастической динамика нелинейных колебательных систем, т.е. ситуация, когда спектральная плотность возможных флуктуаций системы имеет прямоугольную форму [6]. В этом случае зависимость между наблюдаемыми в ЯКР

Спектральные параметры ЯКР ^{127}I в ряду ICH_2R

№	Соединение	ν, МГц		e^2Qq_{zzo}, МГц	η, %	$\tau \times 10^{14}$, с
		1/2–3/2	3/2–5/2			
1	IC_2H_5	247.374	494.486	1648.430	2.0	–
2	IC_3H_7-*н*	250.962	500.600	1669.366	4.5	–
3	IC_4H_9-*н*	249.390	498.200	1660.970	3.0	–
4	IC_5H_{11}-*н*	249.420	498.710	1662.440	(–)1.4	17.3
5		254.280	508.490	1695.000	(–)1.0	9.6
6	$ICH_2CH{=}CH_2$	256.100	511.140	1704.355	(–)4.0	–
7		260.960	521.820	1739.450	1.2	52.8
8	$ICH_2C_6H_5$	258.670	516.465	1721.587	1.0	33.8
9	$ICH_2Si(C_2H_5)_2(CH_3)$	262.920	525.770	1752.627	1.3	80.4
10	$I(CH_2)_4I$	253.622	507.204	1690.704	(–)0.77	5.6

градиентом электрического поля (ГЭП) и параметром асимметрии ГЭП имеет вид [4, 5]

$$e^2Qq_{zz} = e^2Qq_{zz0} + \frac{B\delta}{2\Delta\eta}\ln\left|\frac{\eta-(\eta_0+\Delta\eta)}{\eta-(\eta_0-\Delta\eta)}\right|, \quad (1)$$

где e^2Qq_{zz0} и η_0 – начало координат, а $\Delta\eta$ – глубина флуктуационных модуляций; B – константа пропорциональности для данной системы, $\delta = \pm 1$. В интервале $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$ имеем [5]:

$$\left|\frac{\eta-\eta_0}{\Delta\eta}\right| = \mathrm{th}\left|\frac{\Delta\eta}{B}(e^2Qq_{zz} - e^2Qq_{zz0})\right|. \quad (2)$$

Зависимость (1) совпадает по форме с полученной в [2] при замене обозначений I (потенциал ионизации) на η [4, 5].

В предлагаемой работе сделана попытка рассмотреть возможность использования соотношения (1) для описания поведения динамики конфигурационных искажений в ряду электронейтральных молекул ICH_2R, где R – электронодонорный заместитель с ключевым атомом углерода.

Действительно, используя значения спектральных параметров соединений, приведенных в таблице [3, 7], удается получить параметры уравнения (1): $e^2Qq_{zz0} = 1683.853$ МГц, $B = 67.73$ МГц%, $\eta_0 = -0.43916\%$ и $\Delta\eta = 1.8254\%$. При подстановке этих значений в (1) оказывается, что поведение $e^2Qq_{zz}(\eta)$ описывается выражением (1) с точностью $\Delta e^2Qq_{zz} = \pm 0.65$ МГц при коэффициенте корреляции между вычисленными и экспериментальными значениями e^2Qq_{zz}, равном $r = 0.999_7$, т.е. уравнение (1) с высокой достоверностью описывает поведение спектральных параметров ЯКР ^{127}I при 77 K в ряду ICH_2R (см. рис. 1). Формальная смена знака η означает, что компоненты q_{xx} и q_{yy} поменялись местами при фиксированном положении осей координат [4, 5] (см. рис. 2). То обстоятельство, что часть экспериментальных точек попала в область $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$, дает возможность оценить (хотя и весьма грубо) времена τ полного туннельного переноса электронов при межконфигурационных переходах [5]:

$$\frac{\eta-\eta_0}{\Delta\eta} \cong \frac{kT}{\delta E}\mathrm{th}\left(\frac{\delta E}{kT}\right). \quad (3)$$

Здесь δE – величина туннельного (инверсионного) расщепления электронного терма, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура (в нашем случае $T = 77$ K).

Определив δE из (3), можно легко оценить время полного туннельного перехода электронов [8]:

$$\tau = \pi\hbar/\delta E. \quad (4)$$

Значения τ, приведенные в таблице, составляют 10^{-14}–10^{-12} с, т.е. времена полного туннельного переноса электронов одного порядка с характеристическими временами ядерных движений, что и приводит к появлению кривой дисперсионного вида (см. рис. 1). Это происходит в результате появления гибридных электронно-ядерных состояний, приводящих к расщеплению электронных термов на величину $\sim kT$. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в рассмотрение принимались экспериментальные точки, относящиеся к различным кристаллографическим положениям химически эквивалентных атомов (см. № 4, 5 и 6, 7 в таблице). Различия, вносимые кристаллическим полем, приводят к тому, что изменяется

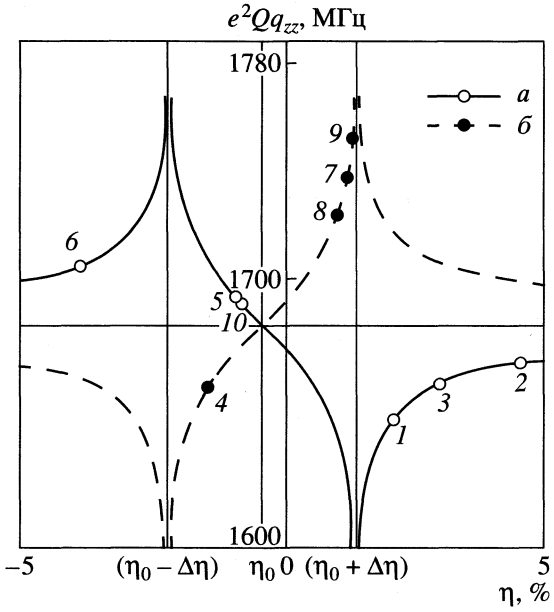


Рис. 1. Зависимость $e^2Qq_{zz}(\eta)$ в ряду ICH_2R согласно уравнению (1). Нумерацию точек см. таблицу; $\delta = +1$ (*а*) и -1 (*б*).

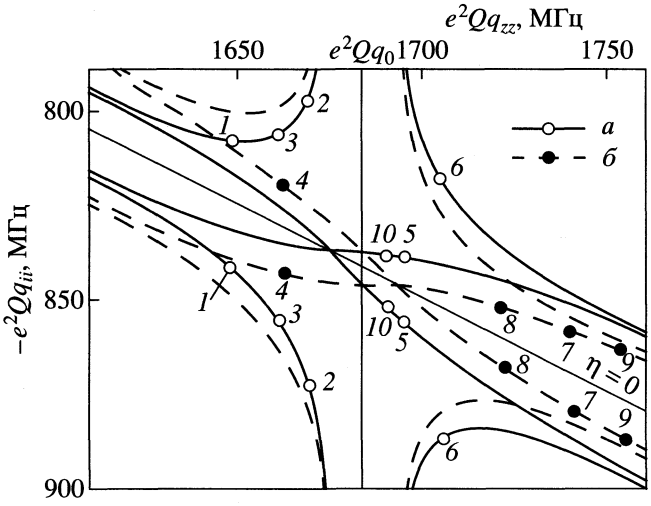


Рис. 2. Зависимость e^2Qq_{ii} ($i = x, y$) от e^2Qq_{zz} в ряду ICH_2R, обозначения см. рис. 1.

не только ГЭП, но и динамика электронно-ядерных движений. Однако эти возмущения происходят так, что точки тем не менее остаются на траектории зависимости (1) (см. рис. 1), т.е. внутренние свойства молекулярной системы ICH_2R в целом остаются неизменными.

Таким образом, можно считать установленным, что свойства ряда ICH_2R, определяемые ГЭП, включают в себя усреднение ГЭП, вызываемое "медленными" совместными электронно-ядерными движениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semin G.K.* // Abstr. Xth Intern. Symp. on NQR. Japan, Takayama, 1989. P. VP27.
2. *Semin G.K.* // Abstr. XIth Intern. Symp. on NQR. L., 1991. P. IIP32.
3. *Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г.* // Применение ЯКР в химии Л.: Химия, 1972.
4. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Bryukhova E.V., Khotsyanova T.L.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 508. P. 129.
5. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Burbelo V.M. et al.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 345. P. 65.
6. *Chirikov B.V.* // Phys. Rep. 1979. V. 52. P. 263.
7. *Гущин С.И.* // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1985.
8. *Kane E.O.* // Tunneling Phenomena in Solids. N.Y.: Plenum Press, 1969. P. 9–24.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1907–1910

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.192

ВЗАИМОСВЯЗЬ ОРБИТАЛЬНЫХ ЭКСПОНЕНТ И ХИМИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ АТОМОВ

© 2000 г. С. Г. Гагарин

Институт горючих ископаемых, Москва

Поступила в редакцию 10.12.99 г.

Установлены статистически значимые корреляции между химической жесткостью η атомов и орбитальными экспонентами ζ внешних электронных оболочек для непереходных элементов 2–6 периодов и переходных элементов 4 периода, что дает возможность при известных ζ находить неизвестные значения η и сродства к электрону либо оценивать неизвестные орбитальные экспоненты по данным о химической жесткости.

Одно из наиболее привлекательных квантовохимических направлений последних лет базируется на выдвинутых Пирсоном и Парром [1] представлениях о так называемой химической жесткости атомов и молекул, отражающей степень сопротивления электронно-ядерной системы к изменениям в распределении ее электронной плотности. По определению [2], жесткость η составляет половину второй производной полной энергии системы по числу электронов и в конечно-разностном приближении равна

$$\eta = (I - A)/2, \qquad (1)$$

где I и A – соответственно потенциал ионизации и сродство к электрону, эВ. Значения η коррелируют с энергией диссоциации химических связей [3], поляризуемостью [4], дипольным моментом [5]. Можно было ожидать, что в случае атомов параметр η непосредственно связан со степенью сжатости (диффузности) электронных волновых функций ψ, поскольку потенциалы ионизации и сродство к электрону определяются положением уровней энергии $E = \langle\psi^*|H|\psi\rangle$ [6].

В данной работе рассматривается взаимосвязь между химической жесткостью атомных орбиталей (АО) и их экспонентами ζ. Анализируются данные для внешних валентных np-АО (n = 2–6) непереходных элементов и 4s-АО переходных элементов 4 периода. В первом случае значения I и A, необходимые для оценки жесткости по (1), определяются как потенциалы ионизации для конфигурации s^2p^m и s^2p^{m+1} соответственно, во втором – для конфигураций $3d^m4s^1$ и $3d^m4s^2$. Орбитальные потенциалы ионизации приняты согласно работе [7], где приведены усредненные значения спектроскопических данных [8]. Значения I, A и η для np-АО непереходных элементов представлены в табл. 1, а аналогичные данные для 3d-элементов – в табл. 2. В табл. 1 приведены также значения слейтеровских экспонент этих АО (в данном приближении равных экспонентам ns-АО), рассчитанных по формуле [6]:

$$\zeta = Z_{\text{eff}}/n, \qquad (2)$$

где Z_{eff} – эффективный заряд ядра, n – главное квантовое число.

Как видно из рис. 1, при построении которого использованы все данные табл. 1, имеет место тенденция повышения химической жесткости атомов непереходных элементов при увеличении значений слейтеровских экспонент внешних np-АО. При этом ситуация не меняется существенно при замене в (2) значений $n > 3$ на "эффективные" квантовые числа n_{eff} (3.7, 4 и 4.2 для n = 4, 5 и 6 соответственно [9]).

Корреляция между химической жесткостью и орбитальными экспонентами становится количественной при объединении атомов по периодам и замене экспонент оптимизированными значе-

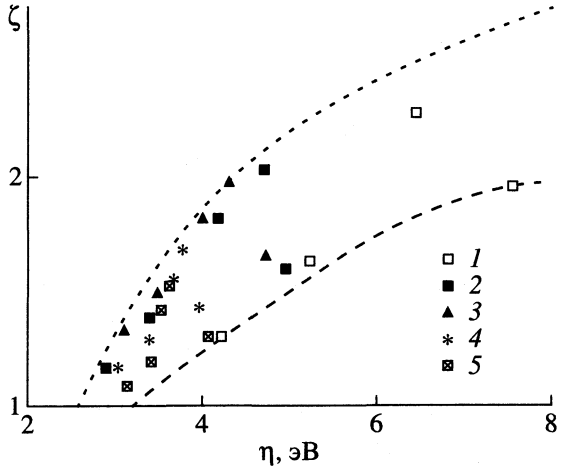


Рис. 1. Корреляция между химической жесткостью η np-АО непереходных элементов (n = 2(*1*), 3(*2*), 4(*3*), 5(*4*) и 6(*5*)) и слейтеровскими экспонентами ζ.

Таблица 1. Потенциалы ионизации I, сродство к электрону A, химическая жесткость η и экспоненты ζ внешних атомных орбиталей непереходных элементов 2–6 периодов

Элемент	I, эВ [7]	A, эВ [7]	η, эВ	ζ		n_{mod}
				по [6, 10]	по [11]	
			$n = 2$			
B	8.30	−0.12	4.21	1.30	1.2107	2.11
C	11.26	0.82	5.22	1.625	1.5679	2.07
N	14.54	−0.56	7.55	1.95	1.9170	2.03
O	13.60	0.70	6.455	2.275	2.2266	2.04
F	17.42	2.93	7.245	2.60	2.5500	2.03
			$n = 3$			
Al	5.98	0.17	2.905	1.167	1.3552	2.58
Si	8.15	1.35	3.40	1.383	1.4284	2.90
P	10.48	0.58	4.95	1.60	1.6288	2.95
S	10.36	1.98	4.19	1.817	1.8273	2.98
Cl	12.98	3.56	4.71	2.033	2.0387	2.99
			$n = 4$			
Ca	6.00	−0.25	3.125	1.325	1.5554	3.41
Ge	7.88	0.90	3.49	1.4875	1.6951	3.51
As	9.81	0.36	4.725	1.65	1.8623	3.54
Se	9.75	1.74	4.005	1.812	2.0718	3.50
Br	11.84	3.22	4.31	1.975	2.2570	3.50
			$n = 5$			
In	5.79	−0.29	3.04	1.16	1.55	3.735*
Sn	7.34	0.58	3.38	1.29	1.73	
Sb	8.64	0.71	3.965	1.775	2.38	
Te	9.01	1.65	3.68	1.55	2.07	
I	10.45	2.91	3.77	1.68	2.25	
			$n = 6$			
Tl	6.11	−0.18	3.145	1.083	1.67	3.902*
Pb	7.42	0.59	3.415	1.192	1.83	
Bi	8.73	0.58	4.075	1.86	2.86	
Po	7.46	1.40	3.53	1.408	2.17	
At	9.60	2.35	3.625	1.517	2.33	

* Среднее значение по формуле (5).

ниями ζ. Действительно, в общем случае форма орбиталей определяется не только экспонентой, но и предэкспоненциальным фактором [6, 10]. При фиксированном n он является константой, поэтому, строго говоря, ζ является мерой сжатости АО для *определенного ряда* элементов. Так, в [4] при рассмотрении взаимосвязи химической жесткости и поляризуемости α атомов получены отдельные корреляции между η и α для элементов разных рядов Периодической системы. С другой стороны, необходимость одновременной замены слейтеровских ζ на более приемлемую количественную меру сжатости АО обусловливается грубой приближенностью правил Слейтера [10]. Для элементов 2, 3 и 4 периодов в [11] при сопоставлении численных хартри-фоковских орбиталей и АО слейтеровского типа получены оптимизированные экспоненты ζ_{opt} (the best-single exponents), значения которых для *np*-АО также приведены в табл. 1.

Анализ показывает, что для получения удовлетворительных корреляций между η и ζ_{opt} (коэффициент линейной корреляции $r = 0.997$, 0.987 и 0.994 для элементов соответственно 2, 3 и 4 периодов) необходимо исключить данные для азота, фосфора и мышьяка соответственно. В случае N, P и As значения ζ_{opt} отвечают меньшей химической жесткости по сравнению с величиной η, оцененной для атомов в основном электронном состоянии. Между тем данные для N, P и As размещаются на соответствующих корреляционных линиях, если значения жесткости *np*-АО рассчитать для нижних дублетных состояний (^2D) тех же самых ns^2np^3-конфигураций. Можно полгать поэтому, что полученные в [11] заниженные значения ζ_{opt} для *p*-орбиталей N, P и As обусловливаются трудностью проведения строгого расчета по схеме Хартри–Фока для квартетных основных состояний ^4S этих атомов с тремя открытыми оболочками. Рассмотрим ситуацию более подробно на примере атома азота. Химическая жесткость в возбужденном состоянии $\eta_{e.s.}$ должна быть ниже, чем в основном $\eta_{g.s.}$ и составляет

$$\eta_{e.s.} = \eta_{g.s.} - (\Delta E + \Delta A)/2, \qquad (3)$$

где ΔE – энергия электронного возбуждения, ΔA – изменение сродства к электрону при электронном переходе. По данным [8], для азота ΔE = = 19223 см$^{-1}$ (2.383 эВ). Как теория, так и эксперимент показывают [12], что не существует устойчивого состояния аниона $N^-(^3P)$. Однако в синглетном возбужденном состоянии ^1D (с электронной конфигурацией $2s^22p^4$ основного состояния аниона ^3P) азот обладает положительным сродством по отношению к нижнему возбужденному состоянию ^2D нейтрального атома N [12]. При A = = −0.07 эВ для сродства к электрону атома $N(^4S)$ [12] (менее отрицательное значение по сравнению с A = −0.56 эВ по [7]; см. табл. 1) получаем $\eta_{g.s.}$ = (14.54 + 0.07)/2 = 7.305 эВ и $\Delta A \geq 0.07$ эВ. Следовательно, для 2*p*-АО азота в состоянии ^2D имеем

$$\eta_{e.s.} \leq 7.305 - (2.383 + 0.07)/2 \cong 6.078 \text{ эВ}.$$

Как видно из рис. 2а, при этом значении жесткости точка, отвечающая данным для азота, хорошо укладывается на линию для остальных элементов второго периода. Для фосфора и мы-

шьяка информация о ΔA отсутствует, поэтому проведем косвенную оценку $\eta_{e.s.}$, исходя из отношения $\eta_{e.s.}/\eta_{g.s.} = 0.832$ для азота. Для атомов P и As получаем $\eta_{e.s.} = 4.119$ и 3.931 эВ. Из рис. 2а следует, что при данных значениях жесткости соблюдаются общие корреляции для элементов 3 и 4 периодов соответственно. По-видимому, полученные в [11] экспоненты *np*-АО азота, фосфора и мышьяка отвечают возбужденным состояниям атомов.

Оптимизация экспонентов для валентных АО атомов 5 и 6 периодов не проводилась [11]. Для их оценки воспользуемся следующим приемом. По формуле (2) с использованием известных ζ_{opt} (для элементов 2, 3 и 4 периодов) определим модифицированные значения "эффективных" квантовых чисел:

$$n_{mod} = Z_{eff}/\zeta_{opt} = n(\zeta/\zeta_{opt}). \quad (4)$$

Результаты расчета приведены в табл. 1. Средние значения n_{mod} для $n = 2$, 3 и 4 составляют соответственно 2.06, 2.88 и 3.49. Они коррелируют с приведенными в литературе n_{eff} [9] (равными соответственно 2, 3 и 3.7), т.е.

$$n_{mod} = 0.375 + 0.84n_{eff}. \quad (5)$$

По уравнению (5) для элементов 5 ряда значение $n_{mod} = 3.735$, а для элементов 6 ряда – $n_{mod} = 3.902$. Экспоненты оцениваются по формуле

$$\zeta_{opt} = Z_{eff}/n_{mod} = \zeta(n/n_{mod}). \quad (6)$$

Как видно из рис. 2б, между ζ_{opt} и η имеет место тесная корреляции ($r = 0.984$ и 0.982 для элементов пятого и шестого периода соответственно). Интересно, что в случае сурьмы и висмута нет необходимости использовать данные по жесткости возбужденных состояний, что обусловливается, по-видимому, снижением энергии электронного возбуждения при увеличении номера элемента в группе. Например, для фосфора $\Delta E =$ = 1.409 эВ [8], т.е. в 1.7 раза меньше, чем для азота. Видимо, значения ΔA для Sb и Bi также невелики.

Таблица 2. Потенциалы ионизации I, сродство к электрону A, химическая жесткость η и оптимизированные экспоненты ζ_{opt} внешних 4*s*-АО переходных элементов 4 периода

Элемент	Конфигурация	I, эВ [7]	A, эВ [7]	η, эВ	ζ_{opt} [11]
Sc	d^2s^1	5.70	0.21	2.745	1.1581
Ti	d^3s^1	6.13	0.36	2.885	1.2042
V	d^4s^1	6.48	0.28	3.100	1.2453
Cr	d^5s^1	6.76	0.47	3.145	1.2833
Mn	d^6s^1	7.09	0.30	3.395	1.3208
Fe	d^7s^1	7.24	0.25	3.495	1.3585
Co	d^8s^1	7.43	0.08	3.675	1.3941
Ni	d^9s^1	7.60	0.01**	3.795	1.4277
Cu	$d^{10}s^1$	7.726*	–0.12***	3.923***	1.4606

* По данным [13], ** оценка по формуле (7), *** оценка по формуле (8).

Рассмотрим теперь по данным табл. 2 аналогичные корреляции для 4*s*-АО переходных элементов. Для двух из них (Ni и Cu) сродство к электрону оценено косвенно. На основе взаимосвязи между I и A в ряду Cr, Mn, Fe, Co:

$$A = 4.258 - 0.55863I \quad (r = 0.986) \quad (7)$$

получаем при $I = 7.60$ эВ для 4*s*-АО Ni оценку сродства $A = 0.01 \pm 0.03$ эВ и химической жестко-

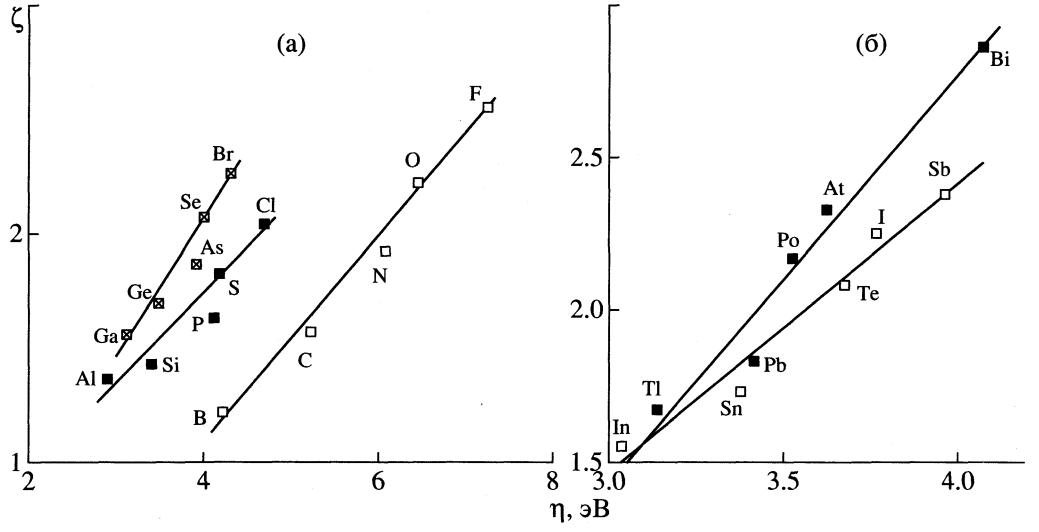


Рис. 2. Корреляция между химической жесткостью η *np*-АО и оптимизированными экспонентами ζ_{opt} для непереходных элементов периодов: 2–4 (а) и 5, 6 (б).

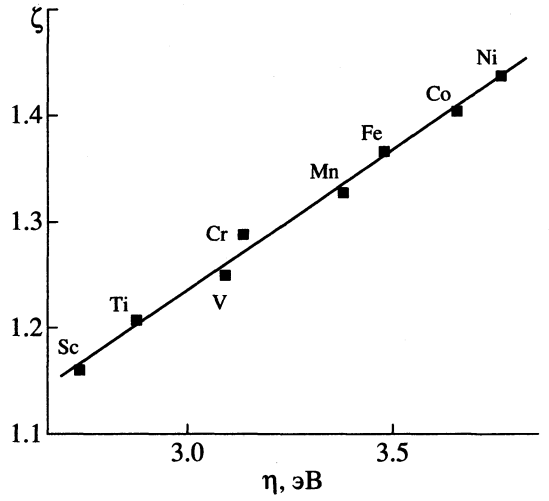


Рис. 3. Корреляция между химической жесткостью η 4*s*-АО переходных элементов и оптимизированными экспонентами ζ_{opt}.

сти η = 3.795 ± 0.021 эВ. Как видно из рис. 3, для восьми элементов (от Sc до Ni) характерна корреляция (r = 0.995) между жесткостью и оптимизированными экспонентами 4*s*-АО, которую можно представить выражением

$$\zeta_{opt} = 0.252\eta_{4s} + 0.474. \quad (8)$$

Расчет сродства к электрону для атома меди по (7) и (8) при I = 7.726 эВ, ζ_{opt} = 1.4606 дает близкие отрицательные значения A = −0.06 ± 0.03 и −0.12 ± 0.04 эВ соответственно. В связи с этим приведенное в справочнике [13] положительное сродство атома Cu (A = 1.226 эВ) можно поставить под сомнение.

Таким образом, для широкого ряда элементов имеют место достаточно тесные корреляции между химической жесткостью η и параметром сжатости орбиталей. Выражая этот параметр оптимизированными орбитальными экспонентами ζ, можно установить линейные взаимосвязи между η и ζ, что дает возможность при известных ζ (по данным квантово-химического расчета) находить неизвестные значения η и (с использованием данных по потенциалам ионизации) сродства к электрону, либо оценивать неизвестные орбитальные экспоненты по данным о химической жесткости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parr R.G., Pearson R.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 28. P. 7512.
2. *Parr R.G., Zhou Z.* // Acco. Chem.. Res. 1993. V. 26. № 5. P. 256.
3. *Pearson R.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 23. P. 7684.
4. *Politzer P.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 2. P. 1072.
5. *Pal S., Chandra A.K.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 38. P. 13865.
6. *Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. М.: Мир, 1977. 496 с.
7. *Чаркин О.П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980. 280 с.
8. *Moore C.E.* Atomic energy levels. As derived form the analysis of optical spectra. Washington: National Bureau of Standards, 1949. Circular No. 467.
9. *Бацанов С.С., Звягина Р.А.* Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск: Наука, 1966. 480 с.
10. *Коулсон Ч.* Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
11. *Clementi E., Raimondi D.L.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 4. P. 2686.
12. *Mazeau J., Cresteau F., Hall R.I., Huetz A.* // J. Phys. B: Atomic and Molec. Phys. 1978. V. 11. P. L557.
13. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 352 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1911–1917

ДИСКУССИИ

УДК 543.544

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ИМЕЮТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ ПРИРОДУ И НЕ ДОПУСКАЮТ ДВОЯКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

© 2000 г. В. А. Даванков

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

Поступила в редакцию 14.03.2000 г.

Приведено концентрированное изложение термодинамической сущности параметров удерживания в газовой хроматографии, так до конца и не выявленной с момента первоначального введения базовых понятий Джеймсом и Мартином в 1952 г. Показана несостоятельность трактования исправленного объема удерживания как величины, экстраполированной к нулевому перепаду давления в колонке, что С.А. Волков в своей дискуссионной статье справедливо называет "традиционным подходом". Доказаны бессмысленность и ошибочность приведения удельных величин удерживания к стандартной температуре (273 K), а также вычисления таких параметров как "исправленное время удерживания". Эти термины и соответствующие им вычисления должны быть искоренены в первую очередь. Право на существование имеют лишь термодинамические значимые параметры и термины, которые, наконец, должны обрести научные формулировки, не допускающие двоякой интерпретации.

В истории науки можно найти целый ряд примеров поразительной долговечности поверхностных, ошибочных или просто псевдонаучных теорий и представлений. Ретроспективно анализируя такие примеры, нельзя не удивляться тому, что составители учебников и монографий чаще всего ограничиваются простым пересказом оригинальных работ и изложением расхожих рассуждений, не утруждают себя задачей систематизации и критического осмысления физической сущности излагаемый понятий, формул и математических преобразований. Большинство специалистов, в свою очередь, склонны воспринимать заученный материал как истину последней инстанции и резко отвергают любые попытки его переосмысления и ревизии. Примечательно и то обстоятельство, что в подавляющем большинстве случаев источником ошибок оказываются не сами оригинальные работы классиков, а труды их многочисленных последователей и интерпретаторов, которые, не разобравшись в сущности новых представлений, возводят исходные посылки классиков в ранг закономерностей и догм, простые пояснения – в ранг определений. Именно последователи, "развивая" новые теории в ложном направлении, вносят в них массу ошибок, искажающих смысл и значение первоначальной идеи.

В газовой хроматографии (ГХ) – наиболее распространенном аналитическом методе конца XX столетия – такая искажающая физико-химический смысл трансформация произошла с самыми фундаментальными понятиями и терминами, которые лежат в основе расчета параметров удерживания анализируемых соединений в хроматографической колонке. Я не ставлю перед собой неблагородную и непродуктивную задачу поиска виновников сложившейся ситуации. Гораздо важнее вновь выявить, четко сформулировать и утвердить термодинамический смысл параметров удерживания, показать логику их расчета, доказать несостоятельность и вредность широко распространенных толкований. В 1996 г. в журнале Chromatographia я открыл дискуссию [1] с целью реанимировать истинный термодинамический смысл фактора коррекции на сжимаемость газовой подвижной фазы и связанного с ним исправленного объема удерживания – главного хроматографического параметра. Эти величины впервые появились в 1952 г. в ныне классической статье Джеймса и Мартина [2], посвященной применению газовой хроматографии в анализе летучих жирных кислот. Предлагая характеризовать каждый компонент смеси соответствующим "исправленным" объемом V_R^0 удерживания, авторы дали формулы расчета этих объемов из измеряемых в реальном эксперименте величин V_R.

Физический смысл предлагаемых математических преобразований был, вероятно, очевиден авторам-классикам, но они не дали развернутого изложения цели, логики и значения этих расчетов, не сформулировали научное определение впервые введенного ими понятия "исправленный объем удерживания". Краткие наброски вывода поправочного коэффициента, необходимого для получения этой (термодинамически значимой) величины из измеренного объема газа-носителя,

умещаются на одной странице, хотя вся статья занимает 12 стр. печатного текста. Сама поправка получила в дальнейшем название "фактора коррекции на сжимаемость подвижной газовой фазы" или просто "коэффициента j Джеймса–Мартина". Отсутствие научного определения и четкой трактовки физической сущности этого фактора привели вскоре к его неправомочному применению, вплоть до столь бессмысленного, как перемножение со временем удерживания.

В продолжение оживленно идущей по данному вопросу дискуссии и, в особенности, в ответ на недавно опубликованную попытку С.А. Волкова [3] сформулировать и примирить две интерпретации параметров удерживания в газовой хроматографии, настоящая работа призвана показать несостоятельность той интерпретации, которую С.А. Волков называет "традиционной". Работа также призывает очистить литературу по ГХ от многих наводнивших ее терминов, не имеющих физического смысла и представляющих собой либо полуфабрикаты в простейших арифметических вычислениях, либо бессмысленные конгломераты не связанных между собой величин.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Формулирование базовых понятий и терминов для описания любого физико-химического процесса всегда начинается с выбора идеальной системы. Идеальная газохроматографическая система состоит из идеального газа и "идеальной" неподвижной жидкой фазы. Первый подчиняется термодинамическому закону состояния идеального газа

$$pV/T = nR = \text{const}. \qquad (1)$$

Кроме того, принимается, что все компоненты газовой фазы ведут себя независимо друг от друга, не взаимодействуют друг с другом. Под идеальностью неподвижной фазы следует понимать ее несжимаемость, способность взаимодействовать только с анализируемым сорбатам, но не с газом-носителем. В такой идеальной системе распределение сорбата между двумя фазами определяется только сродством между сорбатом и неподвижной жидкостью (для распределительной ГХ) или его адсорбируемостью на поверхности адсорбента (для адсорбционной ГХ), т.е. термодинамическим коэффициентом K распределения, который для данной пары сорбент/сорбат зависит только от температуры. Следует подчеркнуть особо, что давление газа-носителя на распределение сорбата не влияет. В такой идеальной системе объем удерживания сорбата в хроматографической колонке становится термодинамически значимым параметром, характеристичным для каждого вещества на данном сорбенте и при данной температуре.

Несорбирующийся компонент целиком находится в газовой фазе и должен элюироваться с мертвым объемом V_M^0, равным объему газовой фазы в колонке V_G, т.е. объему свободного пространства в колонке. Сорбирующийся компонент, напротив, представлен и в неподвижной фазе, причем его доля там тем больше, чем выше значение термодинамического коэффициента K его распределения между неподвижной и подвижной фазами и чем меньше соотношение β объемов подвижной и стационарной фаз в колонке ($\beta = V_G/V_S$). Соответственно для элюирования сорбирующегося компонента из колонки требуется больший, чем V_M^0, объем подвижной фазы:

$$V_R^0 = V_M^0(1 + K/\beta). \qquad (2)$$

Соотношение (2) одинаково справедливо для жидкостной и газовой хроматографии. Оно отражает термодинамику хроматографического процесса. Задача экспериментатора в ГХ сводится к определению указанных объемов V_R^0 и V_M^0 подвижной фазы, требующихся для элюирования сорбирующегося и несорбирующегося компонентов соответственно, причем в *реальных условиях хроматографии*. Если в жидкостной хроматографии эта задача не сопряжена ни с какими осложнениями, то в ГХ нельзя не учитывать того обстоятельства, что измерения объема газа производятся на выходе из колонки при комнатной температуре T_0 и атмосферном давлении p_0, отличных от температуры T_c и давления p_c, существовавших в колонке. Для получения термодинамически значимых объемов удерживания в ГХ требуется пересчитать измеренные на выходе из колонки объемы газа V_M и V_R на реальные условия хроматографии в соответствии с (1) по уравнениям

$$V_M^0 = V_M(p_0/p_c)(T_c/T_0), \qquad (3а)$$

$$V_R^0 = V_R(p_0/p_c)(T_c/T_0). \qquad (3б)$$

Коррекция измеряемых объемов на различие в температурах (T_c/T_0) не вызывает никаких сомнений. Коррекция на различие в давлениях (p_0/p_c), напротив, осложнена тем, что давление газа-носителя в колонке не постоянно, а нелинейно падает от давления на входе p_i до величины давления p_0 на выходе из колонки. В работе Джеймса и Мартина [2] впервые появляется знаменитая формула для фактора, на который необходимо умно-

жить измеренный при атмосферном давлении p_0 объем:

$$\frac{3}{2}\frac{(p_i/p_0)^2-1}{(p_i/p_0)^3-1}. \quad (4)$$

Именно это выражение получило название "коэффициента j Джеймса–Мартина". К великому сожалению, классики не указали, что по своей сути расчет величины V_R^0 проводится в соответствии с соотношением (3б), в котором выражение (4) замещает отношение (p_0/p_c), причем в качестве фактического давления газа в колонке использована его эффективная средняя величина $p_c = \bar{p}_c$, полученная интегрированием переменного давления по всей длине колонки. Классики не оставили бы пищи для измышлений интерпретаторов, если бы представили результаты своих расчетов в более полном виде:

$$j_3^2 = \frac{3}{2}\frac{(p_i/p_0)^2-1}{(p_i/p_0)^3-1} = \frac{p_0}{\bar{p}_c}. \quad (5)$$

Из такого уравнения однозначно следовало бы научное определение коэффициента j_3^2 Джеймса–Мартина как *отношения давления газа-носителя на выходе из колонки к эффективной величине давления, усредненной по длине колонке.* Отсюда же следовало бы и научное определение исправленных *объемов удерживания как объемов подвижной фазы, необходимых для элюирования сорбата в реальных условиях хроматографии.*

При внимательном рассмотрении схемы вывода формулы (4) в работе Джеймса и Мартина нельзя не обратить внимания на два принципиально важных обстоятельства. Во-первых, авторы начинают свои математические выкладки с применением самоочевидной для них формы уравнения (1) состояния идеального газа, когда для объемной скорости потока газа-носителя через сечение x колонки (в котором господствует локальное давление p) они объемную скорость F, измеренную на выходе из колонки (т.е. при давлении p_0), сразу же "исправляют" на различие в давлениях и записывают $F(p_0/p)$. Иными словами, самое первое использованное классиками математическое выражение, основанное на фундаментальных закономерностях (1) и (3), характерных для идеального газа, уже включает в себя в качестве величины, зависящей от x, искомое соотношение (p_0/p), которое в итоге и превращается в формулу (4).

Во-вторых, нельзя не видеть, что основу дальнейших математических выкладок классиков составляют интегрирования по длине колонки. Именно интегрирование позволяет избавиться от переменного давления p и заметить его известными для входа и выхода из колонки величинами. Интуитивно чувствуя цель расчетов, авторы не могли не идти к ней этим единственно возможным путем. Иной путь и не мог бы привести к той же самой формуле (4). В обсуждаемом контексте газовой хроматографии рассчитанный по формуле Джеймса и Мартина (4) коэффициент не имеет иного физического смысла кроме $j_3^2 = p_0/\bar{p}_c$. (Данное выражение можно встретить в целом ряде статей и монографий, но никто, к сожалению, не настаивал, или, во всяком случае не преуспел в том, чтобы оно обрело статус научного *определения* коэффициента Джеймса–Мартина). Фактор j, по существу, показывает, до какой степени газноситель был сжат в колонке по сравнением с тем объемом, какой он принимает в условиях измерения. Полный вывод уравнения (5) можно найти, например, в работе [4].

Крайне распространено ошибочное мнение [5, 6], что тот же самый фактор j может быть с одинаковым успехом использован и для усреднения скорости потока газа-носителя в колонке. В работах [7, 8] мы разъяснили, что для расчета скорости потока, усредненной по длине колонки, требуется иной фактор коррекции, а именно $\bar{F}_x = F_0 j_2^1$.

Таким образом, простота и гениальность расчета величины V_R^0 по Джеймсу и Мартину заключается в реализации того самоочевидного обстоятельства, что *объем газовой подвижной фазы* только тогда может характеризовать термодинамику процесса, когда он *соответствует по температуре и давлению реальным условиям хроматографической колонки.*

НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ "ТРАДИЦИОННОГО" ПОДХОДА К ИСПРАВЛЕННОМУ ОБЪЕМУ УДЕРЖИВАНИЯ

Согласно "традиционному" определению, истоки которого С.А. Волков [3] не без основания находит у Джеймса и Мартина, "исправленный объем удерживания равен удерживаемому объему компонента при отсутствии градиента давления, т.е. при $p_i \longrightarrow p_0$". Классики, действительно, сделали подобное замечание, не возводя его, однако, в ранг определения. Оно в сущности иллюстрирует тот момент, что величина, рассчитанная по формуле (4), тем меньше единицы, чем больше падение давления в колонке. Поправка исчезает, т.е. приближается к единице, когда различие в давлении на выходе и выходе колонки снижается до нуля. Придание этому несущественному (чисто арифметическому, но никак не термодинамичес-

кому) моменту излишне большого значения привело к представлению о том, что при условии $p_i \longrightarrow p_0$ мы имеем дело с экстраполяцией в направлении некоей идеальной хроматографической системы [9]. К этой не осложненной сжимаемостью подвижной фазы системе нас приводит простое перемножение измеренных на выходе из колонки объемов газа с фактором j. Зададимся вопросом о том, чем же замечательна такая система? Она замечательна тем, что при отсутствии перепада давления между началом и концом колонки движение газа-носителя в ней прекращается, величина удерживаемого объема V_R резко растет и становится неопределяемой, а система перестает иметь какое бы то ни было отношение к хроматографии. Что моделирует такая "идеальная" система?...

С.А. Волков приводит традиционные для этой модели "экстраполяции" к указанной выше "идеальной системе" выкладки:

$$\lim_{p_i \to p_0} V_R \equiv V_R^0, \qquad (6)$$

$$\lim_{j \to 1} V_R(j) = V_R j. \qquad (7)$$

Из (6) следует, что исправленный объем удерживания есть предел, к которому стремится измеряемый объем при устранении различия между давлениями на входе и выходе колонки. Здесь нет математики, и тождество (6) можно было бы считать определением для V_R^0, если бы стремление к остановке хроматографического процесса наполняло искомую величину хоть каким-то смыслом. Выражение (7), хотя и оперирует "функцией" $V_R(j)$, также лишено и физического, и математического смысла, так как словами его нельзя пересказать иначе, как "нужда в коэффициенте j отпадает, если его величина стремится к 1". С.А. Волков рисует график линейного изменения функции $V_R(j)$ в зависимости от величины j, показывая как V_R стремится к V_R^0 при приближении величины j к единице. "Умножая V_R на j, мы каждый раз определяем этот единственный предел функции $V_R(j)$".

Автор даже не задается вопросом, что представляет собой функция $V_R(j)$, каково ее математическое выражение, почему V_R зависит от j, есть ли вообще логическая или физическая связь между этими двумя величинами? А надо бы спросить себя и о том, в чем магическая сила величины j, почему, перемножая с ней измеряемый в разных условиях объем, мы каждый раз получаем одну и ту же "предельную" величину? С точки зрения математики, о процедуре "экстраполяции" в случае простого перемножения двух величин вообще говорить неуместно.

В поисках ответа на простейшие перечисленные выше вопросы пытливый исследователь мог бы найти в ряде учебников выражение $j_3^2 = p_0/\bar{p}_c$, и тогда ему стало бы ясно, что мы не экстраполируем, а просто пересчитываем объем, измеренный при атмосферном давлении p_0, к объему при усредненному давлении в колонке $\bar{p}_c$. А еще пытливый ученый попытался бы представить себе, какими математическими путями Джеймс и Мартин могли бы прийти к своей замечательной формуле (4), если бы они стремились к той традиционной для сегодняшних учебников идеальной модели газовой хроматографии, для которой их поправочный коэффициент вообще не нужен?

МОЖНО ЛИ ПРИМИРИТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ И "ТРАДИЦИОННУЮ" ИНТЕРПРЕТАЦИЮ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ?

Чтобы оценить два изложенных выше принципиально различных подхода к интерпретации параметров удерживания в ГХ (условно назовем их подходами I и II), сравним, насколько убедительными будут ответы, которые каждая из этих версий может дать на следующие три важнейших вопроса.

Что есть исправленный объем удерживания V_R^0?

I. V_R^0 *есть объем* (газовой) *подвижной фазы, необходимый для элюирования* (удерживаемого или не удерживаемого) *соединения в реальных условиях хроматографии, т.е. при температуре колонки и эффективном* (интегрально усредненном по длине колонке) *давлении в колонке.*

II. V_R^0 есть объем удерживания соединения при отсутствии градиента давления в колонке.

2. Как рассчитать искомую величину V_R^0?

I. В соответствии с уравнением состояния идеального газа, измеренный при атмосферном давлении и комнатной температуре объем газа пересчитывается на соответствующие условия в колонке, причем давление газа интегрально усредняется по длине колонки (см. уравнения (3а), (3б) и (5)).

II. Путем умножения на величину j находится предел функции $V_R(j)$ при $j \longrightarrow 1$.

3. Что дает исследователю величина V_R^0 и что с ней можно делать?

I. Величина V_R^0, являясь параметром хроматографического удерживания, характеризует *термодинамику межфазового распределения* вещества для данной стационарной фазы и *при данной температуре*. При условии идеальности газовой и стационарной фаз значение V_R^0 не зависит от давления газа-носителя. После нормирования на количество стационарной фазы эта величина (удельная) становится характеристичной для данного вещества и данной температуры, не зависимой от параметров колонки и скорости потока и давления. Таким образом V_R^0 и удельное удерживание *являются термодинамически значимыми конечными величинами расчетов хроматографического эксперимента и не подлежат никаким дальнейшим преобразованиям*. (В случае пересчета *газового* объема V_R^0 на любое иное состояние (кроме характеризуемого значениями $\bar{p}_c$ и T_c) величина объема теряет всякое отношение к данному хроматографическому процессу).

II. "Исправленный объем удерживания, будучи *элюционной характеристикой*, не является обычным, в термодинамическом смысле, газовым объемом". "К величине V_R^0 не применимы обычные газовые законы: *она не зависит от давления и температуры и ей могут быть просто приписаны для удобства любые значения этих параметров, в том числе и нормальные*" [3].

Каждый специалист свободен в выборе интерпретаций, но, с точки зрения науки, две рассмотренные интепретации *несовместимы*. Если первая базируется на строгих законах термодинамики, вторая призывает просто для удобства приписывать параметрам удерживания любые давление и температуру. Этот подход, хотя и является традиционным, не имеет ничего общего с термодинамикой и должен быть отброшен.

ТЕРМИНЫ, ПОДЛЕЖАЩИЕ ИСКОРЕНЕНИЮ

Отсутствие грамотных определений терминов V_R^0 и j_3^2 и четкого понимания физического смысла преобразований, которые необходимо провести с исходными измеряемыми величинами, не могло не породить целую серию терминов-паразитов, наводнивших страницы учебников и представляющих собой либо полупродукты и бессмысленные суррогаты на пути правильных математических расчетов, либо полное искажение термодинамики. Для краткости остановлюсь здесь только на тех подлежащих искоренению терминах, которые вошли даже в последние официальные рекомендации ИЮПАК [10].

В своей дискуссионной статье [3] С.А. Волков пытается отстоять право на существование термина "исправленное время удерживания". При ближайшем рассмотрении оказывается, что эта величина равна произведению реально измеряемого времени выхода из колонки анализируемого вещества на коэффициент Джеймса–Мартина $t_R^0 = t_R j$. Хорошо, что автор признает бессмысленность этого выражения в его более полном виде: $t_R^0 = t_R(p_0/\bar{p}_c)$, ибо невозможно было бы обосновать пересчет времени на иное давление по законам состояния идеального газа. Поэтому вместо истинной величины j_3^2, являющейся результатом расчета по Джеймсу и Мартину с использованием (4) или (5), берется некая безликая величина j, которая трактуется "как отношение скоростей газа-носителя: средней по колонке $\bar{\omega}$ и на выходе из нее ω_0". Выше мы уже упоминали, а в [7, 8] показано подробно, что для усреднения скорости потока по длине колонки требуется не коэффициент Джеймса–Мартина j_3^2, а иная величина, а именно

$$j_2^1 = 2\frac{(p_i/p_0)-1}{(p_i/p_0)^2-1}.$$

Коэффициент j_3^2, напротив, может усреднить скорость потока лишь по времени пребывания вещества в колонке, но едва ли имеет смысл обсуждать здесь вопрос о том, где и когда уместно усреднение скорости потока и давления газа по времени пребывания вещества в колонке. Вернемся к близкой величине j. Заметим, что все без исключения функции j всегда меньше 1. Значит, умножив измеренное время выхода t_R пика на величину j, мы должны получить ничему не соответствующую на хроматограмме мифическую "исправленную" точку t_R^0 с меньшим удерживанием. С.А. Волков поясняет: "t_R^0 – это время элюирования при $j \longrightarrow 1$".

Выше мы установили, однако, что $j \longrightarrow 1$, когда разность давления газа-носителя на входе и выходе колонки падает, скорость потока неизбежно снижается, а время t_R удерживания возрастает. Значит, при $j \longrightarrow 1$ мифическая точка t_R^0 "исправленного" времени приближается (с меньшей стороны) к быстро увеличивающейся, но все еще наблюдаемой на хроматограмме величине t_R и сливается с ней в той идеальной перспективе, когда поток газа останавливается, и время удер-

живания становится бесконечным. Это та самая ситуация, когда уместно спросить: "Зачем все эти наукообразные премудрости?". В рассуждениях об исправленном времени удерживания нет ни осмысленной цели, ни элементарной логики. На оси времени любой хроматограммы есть только одна реальная величина t_R и нет нужды ни "исправлять" ее на сжимаемость газовой фазы j, ни экстраполировать в бесконечность при $j \longrightarrow 1$.

Иногда бывает полезно продолжить привычную логику рассуждений несколько далее традиционных границ. Если коррекция на сжимаемость газа под давлением осуществляется перемножением объемов или скоростей газа с фактором j, то будет вполне логично осуществлять коррекцию на температурную зависимость объема газа фактором φ. Пусть $\varphi = (T_c/T_0)$. Следуя логике С.А. Волкова, уместно ввести новый термин типа "теплое время удерживания" для произведения $t_R^{\varphi} = t_R\varphi$. Оно будет больше по величине, чем t_R, так как $(T_c/T_0) > 1$. Однако пределом для t_R^{φ} при $\varphi \longrightarrow 1$ будет все та же единственная на хроматограмме точка t_R. Надо лишь "экстраполировать" к "идеальной" системе, для которой $T_c \longrightarrow T_0$, а может быть, $T_0 \longrightarrow T_c$. Математически все сходится, но пользы от "теплого времени" будет ровно столько же, сколько от "исправленного".

Если величина "исправленного" и аналогичного ему "чистого" времени удерживания просто бессмысленны и бесполезны, и уже потому безвредны, то, кроме них, специалистам, занимающимся серьезной термодинамикой, учебники и официальный документ ИЮПАК предлагают *приводить удельное удерживание к стандартной температуре 273 K*. Удельное удерживание получают из термодинамически значимого параметра удерживания, каковым является рассмотренный выше исправленный объем удерживания V_R^0, путем деления на массу стационарной фазы в колонке. Такое нормирование вполне целесообразно, ибо позволяет получить параметр удерживания данного вещества на данном сорбенте, не зависящий от размеров колонки. А вот дальнейшее "приведение этой величины к единой температуре 273 K" путем умножения на соотношение $273/T_c$ (T_c – температура колонки) нельзя назвать иначе, как насилием над термодинамикой и здравым смыслом.

Обратим внимание на то обстоятельство, что эта новая поправка по величине меньше единицы, так как хроматографию проводят при повышенной температуре колонки. Чем выше температура колонки T_c, тем меньше этот поправочный коэффициент. В [11] я предложил представить себе, что нам удалось заставить элюироваться из колонки тяжелое вещество А при высокой температуре T_A с точно таким же исправленным объемом удерживания V_R^0, с каким легкое вещество В элюируется из той же колонки при низкой температуре T_B. Ситуация предельно проста и понятна до тех пор, пока мы не ввели рекомендуемое приведение к стандартной температуре. Эта операция заставляет нас уменьшить величину V_R^0 для тяжелой молекулы А в гораздо больше степени, чем для легкой молекулы В. В итоге, сравнивая при стандартной температуре 273 K две величины, мы с удивлением устанавливаем, что тяжелое вещество А имеет меньшую величину "скорректированного по всем правилам" удерживания, чем легкое вещество В! Только представьте себе, сколько искаженного этой вредной коррекцией данных накоплено в научной литературе за десятилетия господства подобной традиционной интерпретации фундаментальных параметров удерживания! Парчер [5] рассмотрел указанный выше мысленный эксперимент более подробно с привычным для хроматографистов графическим представлением и назвал его итог парадоксом Даванкова. Для меня же парадоксом является то, что специалисты не прочувствовали термодинамическую законченность *величин исправленного и удельного объемов удерживания, которые представляют собой объем подвижной фазы, прошедшей через колонку при температуре колонки и среднем давлении колонки, т.е. при реальных условиях хроматографии*. Им традиционно продолжает казаться, что надо умножить измеренный объем (а то и время) на магический коэффициент j, "после чего и давление и температура могут больше не учитываться и им можно приписать любые значения, в том числе и нормальные" [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сторонникам "традиционной" интерпретации исправленного объема удерживания нелегко отказаться от заученных, хотя и малопонятных, догм. Камнем преткновения здесь, по-видимому, является то *кажущееся* противоречие, что величина V_R^0, являясь объемом газа при эффективном давлении в колонке, от этого давления не зависит. Подчеркну еще раз: V_R^0 характеризует требуемый для элюирования сорбата *объем, а не массу* газовой подвижной фазы, причем объем *в истинных условиях хроматографического процесса*, а не при каких-то иных условиях. В газовой хроматографии, так же, как и в жидкостной, правильно рассчитанный объем элюирования V_R^0 зависит не от давления, а от температуры. Параметром удерживания V_R^0 уже нельзя жонглировать в со-

ответствии с абсолютно неуместным стремлением привести его к нормальному состоянию, в частности, к 273 K. Операции приведения к иной температуре или иному давлению сохраняют количества газов, но искажают их объемы. Нас же интересуют именно объемы. Рассматриваемая здесь газовая хроматографическая система идеальна, и потому ни парциальное давление сорбата, ни коэффициент его межфазового распределения не зависят от присутствия в колонке инертного газа-носителя. Давление этого газа для хроматографического процесса безразлично.

Приходится лишь поражаться тому, что после почти 50-летнего триумфального успеха газовой хроматографии бессмысленное и ошибочное толкование таких самых фундаментальных терминов как V_R^0 и j_3^2 не только продолжает существовать на страницах учебников и журналов, но и укоренилось в качестве "традиционного" в головах большинства специалистов.

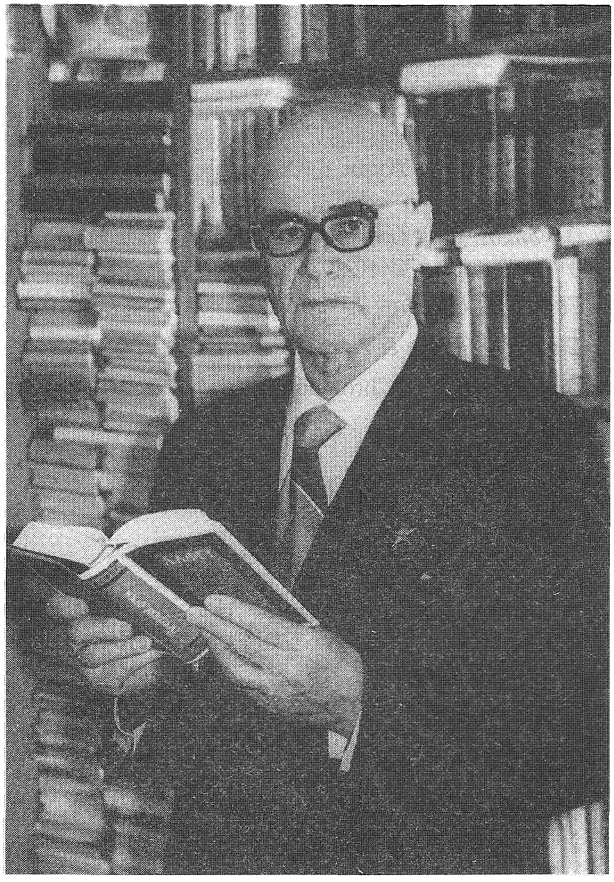
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davankov V.A.* // Chromatographia. 1996. V. 42. P. 111.
2. *James A.T., Martin A.J.P.* // Biochem. J. 1952. V. 50. № 5. P. 679.
3. *Волков С.А.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. С. 1107.
4. *Davankov V.A.* // Chromatographia. 1997. V. 44. P. 279.
5. *Parcher J.F.* // Ibid. 1998. V. 47. P. 570.
6. *Blumberg L.M.* // Ibid. 1996. V. 42. P. 112.
7. *Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1783.
8. *Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu.I.* // Chromatographia. 1999. V. 49. P. 449.
9. *Ettre L.S., Hinshaw J.W.* // Ibid. 1996. V. 43. P. 159.
10. *Ettre L.S.* // Pure & Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 819.
11. *Davankov V.A.* // Chromatographia. 1998. V. 48. P. 71.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 10, с. 1918–1920

ХРОНИКА

БОРИС ПЕТРОВИЧ НИКОЛЬСКИЙ (1900–1990)



14 октября 2000 г. исполнилось 100 лет со дня рождения академика Бориса Петровича Никольского, выдающегося российского физикохимика и радиохимика.

Б.П. Никольский родился в Мензелинске Уфимской губернии. Отец его, Петр Яковлевич Никольский, был учителем математики в гимназии, мать Лидия Берндтовна (урожденная Лангелен) преподавала пение, музыку и рисование. От отца Борис Петрович унаследовал математические способности, логическое мышление, любознательность. Мать, помимо внешнего сходства, передала ему такие черты как терпение, трудолюбие, упорство в достижении цели, доброту. Еще в детстве Борис Петрович увлекся химией, и по окончании реального училища он поступил на химическое отделение физико-математического факультета Томского университета. После перерыва в учебе в годы революции и гражданской войны Борис Петрович продолжает занятия химией – уже в Иркутском университете, а в 1922 г. переводится в Петроградский университет на химическое отделение физико-математического факультета. Дальнейшая его деятельность до конца жизни оказалась связанной с этим (ныне Санкт-Петербургским) университетом.

Здесь произошло становление Б.П. Никольского как физикохимика, определился его особый интерес к физической химии растворов. Большую роль сыграло то, что он был учеником, а затем, после окончания университета в 1925 г., сотрудником Михаила Степановича Вревского. Условия учебы были трудными: в лабораториях пользовались примусами, не хватало реактивов, посуды. Студенты не получали стипендии, многим приходилось зарабатывать на жизнь. И в это время восемь студентов-энтузиастов организуют "микрохимкружок", чтобы каждую субботу обсуждать научные новости, делиться планами, выступать с докладами. Все члены кружка впоследствии стали докторами наук, известными учеными; четверо из них (А.П. Виноградов, Б.П. Никольский, Г.А. Разуваев и Б.В. Птицын) стали академиками.

Уже первые научные работы Б.П. Никольского показали, что он прекрасно сочетает умение тонкого экспериментатора и способность к глубокому теоретическому анализу результатов, в чем ему помогало фундаментальное знание не только химии, но и математики, физики и термодинамики. С 1927 г. Борис Петрович совмещает работу в университете с исследованиями в Ленинградском отделении Всесоюзного института удобрений и агропочвоведения. В 1929 г. он организовал в институте первую в стране лабораторию физической химии почв, где им совместно с В.И. Парамоновой, О.Н. Григоровым и К.С. Евстропьевым оригинальными методами было проведено всестороннее изучение системы "почвенный комплекс–почвенный раствор". Эти исследования, касающиеся таких вопросов, как буферные и кислотные свойства почв, ионообменные равновесия, заложили основы для создания термодинамической теории обмена ионов. В постановке работ проявилось глубокое понимание практических задач, что характерно для всей деятельности Бориса Петровича.

В 1934 г. Б.П. Никольский, как и многие представители русской интеллигенции, был арестован. Заключение в Крестах, высылка в Саратов,

вторичный арест в 1937 г., лагерь. За освобождение Бориса Петровича героически боролась его жена и сотрудник Валентина Ивановна Парамонова, помогали ученики. Действенное участие в его судьбе приняли академики А.А. Байков, А.М. Фрумкин, профессор С.А. Щукарев. В феврале 1939 г. Б.П. Никольский был освобожден из лагеря и восстановлен на работе в Саратовском университете, где ранее он организовал кафедру электрохимии и коллоидной химии.

В 1937 г. в "Журнале физической химии" была напечатана статья Б.П. Никольского, содержащая уравнение для потенциала стеклянного электрода, которое вошло в мировую литературу как "уравнение Никольского". В статье, опубликованной в 1939 г., и в докторской диссертации, написанной в том же году, Борис Петрович обобщил результаты изучения почв и некоторых минералов, на строгой термодинамической основе изложил учение об обмене ионов в гетерогенных системах. В июне 1939 г. состоялась защита на Ученом совете Ленинградского университета, которая прошла блестяще, а через месяц Борис Петрович был зачислен и.о. профессора кафедры физической и коллоидной химии университета. В сентябре того же года он стал заведующим кафедрой физической химии и возглавлял эту кафедру в течение почти полувека (до 1988 г.).

В годы войны вместе с группой ученых Ленинградского университета Борис Петрович проводил исследования по оборонной тематике – сначала в Елабуге, а с конца 1942 г. в Саратове, возглавляя кафедры физической химии Ленинградского и Саратовского университетов. Весной 1944 г. Б.П. Никольский вернулся в Ленинград. Вскоре возвратился из Саратова весь коллектив кафедры физической химии. Заново были созданы студенческие практикумы и научные лаборатории. Начался самый плодотворный период научной и организационной деятельности Б.П. Никольского, для которой характерен чрезвычайно широкий диапазон интересов.

Получила развитие и нашла экспериментальное подтверждение предложенная Б.П. Никольским в 30-е годы ионообменная теория стеклянного электрода. В лаборатории Ленинградского университета, руководимой М.М. Шульцем, были разработаны стеклянные электроды, селективные по отношению к отдельным ионам, открыты стеклянные оксредметрические электроды, проведены исследования структуры и химической устойчивости стекол разного состава. Выполненные Б.П. Никольским и его учениками работы стали основополагающими для новой области физической и аналитической химии – ионометрии. Много сил вложил Б.П. Никольский в организацию промышленного выпуска ионоселективных электродов и pH-метров. С 1954 г. он возглавлял комитет по pH-метрии при Минприборе СССР. Значительное место в исследованиях Б.П. Никольского в послевоенные годы занимала оксредметрия, ее методы применялись для изучения протолитических процессов и комплексообразования. Систематически исследовались ионообменные смолы различной природы, были сформулированы новые подходы к описанию ионообменных равновесий.

Радиохимия – область, в которой Б.П. Никольский начал работать в 1945 г. Он стал одним из основателей отечественной радиохимии и принял самое активное участие в становлении и развитии атомной промышленности. Первые исследования (разработка способов растворения урановых блоков, получения чистого хлорида плутония методом возгонки) велись в спецлаборатории на кафедре физической химии университета. В 1947 г. эта лаборатория, возглавляемая Б.П. Никольским, вошла в состав Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Вместе с другими сотрудниками института Борис Петрович участвовал в комплексе работ по созданию технологии выделения плутония, которые в 1949 г. завершились пуском радиохимического завода. В 50–60-е годы Б.П. Никольский осуществлял научное руководство химическими исследованиями на Челябинском комбинате 817 (ПО "Маяк"), направленными на изучение поведения урана, плутония и продуктов деления на всех технологических стадиях. Это были годы создания научных основ радиохимической технологии, поиска путей ее совершенствования. Работы Б.П. Никольского в области радиохимии тесно связаны с физико-химическими исследованиями растворов и ионного обмена. Это, в частности, изучение механизма сорбции радиоэлементов на ионитах различной структуры, разработка хроматографических методов разделения, исследования комплексообразования, окислительно-восстановительных реакций актиноидов, гидролиза и растворимости их солей.

Б.П. Никольский – автор более 500 научных трудов, в числе которых монографии "Оксредметрия" (1975) и "Ионоселективные электроды" (1980), учебное пособие "Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство" (1965 и 1987 гг.). Под его редакцией вышло два издания "Справочника химика", книга "Иониты в химической технологии" (1982).

Обширна научно-организационная деятельность Б.П. Никольского. Он был членом бюро Отделения общей и технической химии АН СССР, председателем Межведомственного совета по радиохимии, председателем секции физической и коллоидной химии Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, главным редактором журнала "Радиохимия" и членом редколлегии журнала "Электрохимия".

Все годы Б.П. Никольский вел интенсивную педагогическую работу, его лекции по физической химии посчастливилось слушать тысячам студентов. Им подготовлены более 100 докторов и кандидатов наук. Созданные Б.П. Никольским научные школы в Ленинградском университете и Радиевом институте, их неформальные филиалы в разных городах и бывших республиках СССР продолжают исследования учителя.

Заслуги Б.П. Никольского по достоинству оценены научным сообществом и правительством. Он был избран членом-корреспондентом (1953) и действительным членом (1968) АН СССР, имел звание "Заслуженный деятель науки и техники РСФСР". Ему были присуждены Ленинская и Государственные премии СССР; премия им. В.Г. Хлопина за цикл работ по радиохимии. Он был награжден многими орденами и удостоен звания Героя Социалистического Труда.

Н.А. Смирнова

Сдано в набор 21.04.2000 г. Подписано к печати 15.08.2000 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.6 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 391 экз. Зак. 3945

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6