

ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 4

Апрель 2001



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 4 2001 Апрель

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 4, 2001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартные энтальпии образования dl-лейцина и его комплексов с ионами никеля в водном растворе <i>О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, В. В. Черников</i>	583
Термодинамические соотношения для критической точки чистого вещества <i>А. В. Троценко</i>	586
Стандартные энтальпии образования кристаллического глицил-L-аспарагина и его водных растворов <i>В. П. Васильев, А. В. Волков, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина</i>	590
Фазовые равновесия в системе сополимер акрилонитрила и бутадиена-гексафторарсенат лития <i>О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский, А. П. Тютюнник</i>	594
Статистическая термодинамика кристаллического состояния систем двухатомных молекул <i>И. П. Базаров, П. Н. Николаев</i>	598
Термодинамические свойства метилдиаллилсилана в области 4.7–335 К <i>Т. А. Быкова, Б. В. Лебедев, М. В. Рябков, О. Б. Горбацевич, А. М. Музафаров</i>	604
Термодинамические характеристики реакции ванадия(V) с пероксидом водорода в концентрированных растворах хлорной кислоты <i>П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Т. А. Потешонкова</i>	608
Некоторые свойства спинодали жидкость-жидкость <i>С. В. Казаков, Н. И. Чернова</i>	612
Распределение протонированных и молекулярных форм алифатических аминов в системе сорбент-вода <i>Т. И. Тихомирова, П. Н. Нестеренко, А. В. Хрящевский, В. И. Фадеева</i>	617

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Инфракрасные спектры хемилюминесценции газофазных продуктов реакции глиоксаля с пероксидом водорода <i>Л. В. Серебренников, А. В. Головкин, М. В. Полякова, В. Ф. Шевельков</i>	622
Синергизм действия ионов меди и железа при каталитическом разложении H_2O_2 <i>В. Л. Дрибинский, Ю. Н. Козлов</i>	630
Применение контактных методов термического анализа для исследований кинетики испарения и терморазложения конденсированных систем <i>О. Ф. Шленский</i>	636

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимная диффузия компонентов в жидких растворах систем $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ ($A^{III} - Al, Ga, In$) <i>[В. М. Глазов], Л. М. Павлова</i>	644
Протолитические и таутомерные равновесия в водных растворах металлосодержащих азокрасителей <i>Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. Н. Алексеева</i>	648
Плотность и относительное сжатие воды в растворах хлоридов щелочных металлов <i>Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев</i>	652
Адиабатическая сжимаемость, вязкость и структурные особенности систем H_2O-2 -бутанол и H_2O-2 -бутанол-ацетон <i>Г. М. Дакар</i>	656

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химический анализ перегруппировок в гидрофосфорильных соединениях <i>В. М. Мамаев, А. В. Присяжнюк, Л. С. Логутенко, Ю. В. Бабин</i>	661
Расчеты скоростей спонтанных переходов атома ксенона вдоль поверхности никеля и на вольфрамовое острие сканирующего туннельного микроскопа <i>А. А. Валуев, С. А. Казакова, Г. Э. Норман</i>	665
Полуэмпирический метод расчета поверхностной плотности энергии Гиббса на границе кристалл–жидкость <i>В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин</i>	670
Изменение химической жесткости атомов щелочных и щелочно-земельных элементов при электронном возбуждении <i>С. Г. Гагарин</i>	675
Высшие приближения в теории изомер-изомерных фотопревращений молекул <i>Л. А. Грибов</i>	679

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Метод расчета изотерм сорбции из параметров удерживания веществ в газовой хроматографии <i>Е. В. Власенко, С. Н. Ланин, М. Ю. Леденкова, Ю. С. Никитин</i>	685
Расчет поверхностной энергии Гиббса и равновесной концентрации вакансий в поверхностном слое объемно-центрированных металлов <i>Ю. Я. Андреев, А. Е. Кутырев</i>	689
Катионный обмен на каликсаренсодержащем полимере <i>Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова</i>	695
Сорбция ионов мышьяка на ионитах АВ-17 и АНКС <i>Т. И. Тарасова, Т. В. Кырбасова, А. В. Бальнский, Ю. А. Лейкин</i>	700
Адсорбция азота в микропорах по данным компьютерного моделирования <i>Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская</i>	703
Исследование поверхностных свойств оксидов алюминия методом двойного электронно-ядерного резонанса <i>Р. И. Самойлова, Э. М. Мороз, А. Лунд, Ю. Д. Цветков</i>	710
Термодесорбция водорода с танталовой фольги <i>И. Г. Братчикова, О.-Л. Сапата, И. И. Михаленко</i>	717

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние сорбированного водорода на свойства палладиевых мембран <i>Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков</i>	721
Взаимное влияние ионов при многокомпонентном ионном обмене в системах, содержащих ароматические и гетероциклические аминокислоты <i>А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменов, И. Д. Зарцын</i>	727

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фототермостимулированная эмиссия электронов с тонких пленок манганитов <i>И. В. Крылова, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль</i>	731
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Энергетические и спектральные характеристики Н-связей в фосфолипидах <i>В. Ф. Селеменов, Г. Ю. Орос, С. А. Железной, А. С. Шестаков, Т. А. Железная, Е. Ф. Сафонова, В. Н. Болотов, О. Б. Рудаков</i>	735
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Параметры массопереноса водородсодержащих частиц
и особенности их локализации в щелочноборатных стеклах

А. А. Ходяков, Е. И. Саунин, В. В. Громов

742

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние воды на термическую устойчивость CaCO_3

А. А. Кабанов

746

Вывод уравнения изотермы поверхностного натяжения для бинарных растворов

И. Г. Мехдиев

749

Стандартная энтальпия сгорания и образования DL- α -аланил-DL-аспарагина

А. В. Волков, Д. Р. Закиров

752

Влияние межмолекулярных расстояний на вероятность образования ковалентных связей

С. С. Бацанов

754

Термодинамические параметры сублимации октаметилпорфирина

Г. Е. Никитина, Б. Сулейман, А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков

757

Оценка термодинамических свойств соединений $\text{LnMeCr}_2\text{O}_5$

(Ln – редкоземельный элемент, Me – щелочной металл)

Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин

759

Стандартная энтальпия образования фторида олова(II)

С. Н. Соловьев, И. В. Власова, Т. В. Горячева

761

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Многоканальная измерительная система для исследования
хемилюминесценции и электрохимических потенциалов в растворах

В. А. Антипин, А. В. Антипин, В. П. Казаков

763

ХРОНИКА

Виктор Григорьевич Березкин (к 70-летию со дня рождения)

768

Contents

Vol. 75, No. 4, 2001

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Standard Enthalpies of Formation of dl-Leucine and Its Complexes with Nickel Ions in Aqueous Solution
O. Yu. Zelenin, L. A. Kochergina, and V. V. Chernikov 583
- Thermodynamic Relations for the Critical Point of a Pure Substance
A. V. Trotsenko 586
- The Standard Enthalpies of Formation of Crystalline Glycyl-L-Asparagine and Its Aqueous Solutions
V. P. Vasil'ev, A. V. Volkov, G. G. Gorboletova, and L. A. Kochergina 590
- Phase Equilibria in the Acrylonitrile-Butadiene Copolymer-Lithium Hexafluoroarsenate System
O. V. Bushkova, B. I. Lirova, V. M. Zhukovskii, and A. P. Tyutyunnik 594
- Statistical Thermodynamics of Systems of Diatomic Molecules in the Crystalline State
I. P. Bazarov and P. N. Nikolaev 598
- The Thermodynamic Properties of Methylallylsilane in the Temperature Range 4.7–335 K
T. A. Bykova, B. V. Lebedev, M. V. Ryabkov, O. B. Gorbatsevich, and A. M. Muzafarov 604
- The Thermodynamic Characteristics of the Reaction between Vanadium(V) and Hydrogen Peroxide in Concentrated Solutions of Perchloric Acid
P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and T. A. Poteshonkova 608
- Some Properties of the Liquid-Liquid Spinodal
S. V. Kazakov and N. I. Chernova 612
- The Distribution of Protonated and Molecular Forms of Aliphatic Amines in Sorbent-Water Systems
T. I. Tikhomirova, P. N. Nesterenko, A. V. Khryashchevskii, and V. I. Fadeeva 617
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Infrared Chemiluminescence Spectra of Gas-Phase Products from the Reaction between Glyoxal and Hydrogen Peroxide
L. V. Serebrennikov, A. V. Golovkin, M. V. Polyakova, and V. F. Shevel'kov 622
- Synergism of the Action of Copper and Iron Ions in Catalytic Decomposition of H₂O₂
V. L. Dribinskii and Yu. N. Kozlov 630
- The Use of Contact Thermal Analysis Methods for Studying the Kinetics of Vaporization and Thermal Decomposition of Condensed Systems
O. F. Shlenskii 636
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Interdiffusion of Liquid Solution Components in the A^{III}-Sb and A^{III}-Te Systems (A^{III} – Al, Ga, and In)
V. M. Glazov and L. M. Pavlova 644
- Protolytic and Tautomeric Equilibria in Aqueous Solutions of Metal-Containing Azo Dyes
L. M. Ramenskaya, E. P. Grishina, and A. N. Alekseeva 648
- The Density and Relative Compression of Water in Solutions of Alkali Metal Chlorides
G. V. Slavinskaya and V. F. Selemenev 652
- Adiabatic Compressibility, Viscosity, and Structural Characteristics of the H₂O-2-Butanol and H₂O-2-Butanol-Acetone Systems
G. M. Dakar 656
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- A Quantum-Chemical Analysis of Rearrangements in Hydrophosphoryl Compounds
V. M. Mamaev, A. V. Prisyazhnyuk, L. S. Logutenko, and Yu. V. Babin 661
- Calculations of the Rates of Spontaneous Xenon Atom Transitions over the Surface of Nickel and onto a Tungsten Point of a Scanning Tunnel Microscope
A. A. Valuev, S. A. Kazakova, and G. E. Norman 665
- A Semiempirical Method for Calculating the Surface Density of Gibbs Energy at the Crystal-Liquid Interface
V. P. Skripov and M. Z. Faizullin 670
- Changes in the Chemical Rigidity of Alkali and Alkaline Earth Metal Atoms under Electronic Excitation
S. G. Gagarin 675
- Higher Approximations in the Theory of Isomer-Isomer Phototransformations of Molecules
L. A. Gribov 679
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Method for Calculating Sorption Isotherms from Retention Parameters of Compounds in Gas Chromatography
E. V. Vlasenko, S. N. Lanin, M. Yu. Ledenkova, and Yu. S. Nikitin 685
- Calculation of the Gibbs Energy and the Equilibrium Concentration Vacancies in the Surface Layer of bcc Metals
Yu. Ya. Andreev and A. E. Kutryev 689
- Cation Exchange on Calixarene-Based Polymer
G. N. Al'tshuler, O. N. Fedyaeva, L. A. Sapozhnikova, and E. V. Ostapova 695
- Sorption of Arsenic Ions on Ionite
T. I. Tarasova, T. V. Kyrbasova, A. V. Balynskii, and Yu. A. Leikin 700
- Computer Modeling of Nitrogen Adsorption in Micropores
E. N. Brodskaya and E. M. Piotrovskaya 703
- Properties of Alumnas as Studied by the Electron-Nuclear Double Resonance Method
R. I. Samoilova, E. M. Moroz, A. Lund, and Yu. D. Tsvetkov 710
- Thermodesorption of Hydrogen from a Tantalum Foil
I. G. Bratchikova, O.-L. Sapata, and I. I. Mikhailenko 717
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- Effect of Interstitial Hydrogen on the Properties of Palladium Membranes
Yu. K. Tovbin and E. V. Votyakov 721
- Mutual Influence of Ions during Multicomponent Ion Exchange in Systems Containing Aromatic and Heterocyclic Amino Acids
A. V. Kaznacheev, V. Yu. Khokhlov, V. F. Selemenev, and I. D. Zartsyn 727
-

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- Photothermostimulated Electron Emission from Thin Films
I. V. Krylova, O. Yu. Gorbenko, and A. R. Kaul' 731
-

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

- Energy and Spectral Properties of H-Bonds in Phospholipids
V. F. Selemenev, G. Yu. Oros, S. A. Zheleznoi, A. S. Shestakov, T. A. Zheleznyaya, E. F. Safonova, V. N. Bolotov, and O. B. Rudakov 735
-

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Parameters of Mass Transfer of Hydrogen-containing Species and Specific Features of Their Localization in Alkali-Borate Glasses

A. A. Khodyakov, E. I. Saunin, and V. V. Gromov

742

SHORT COMMUNICATIONS

Effect of Water on the Thermal Stability of CaCO_3

A. A. Kabanov

746

Derivation of an Equation of Surface Tension Isotherm for Binary Mixtures

I. G. Mekhdiev

749

Standard Enthalpies of Combustion and Formation of DL- α -alanyl-DL-asparagine

A. V. Volkov and D. R. Zakirov

752

Effect of Intermolecular Distances on the Probability of Formation of Covalent Bonds

S. S. Batsanov

754

Thermodynamic Parameters of Sublimation of Octamethylporphyrin

G. E. Nikitina, B. Suleiman, A. S. Semeikin, and O. A. Golubchikov

757

Estimation of the Thermodynamic Properties of $\text{LnMeCr}_2\text{O}_5$ Compounds
(Ln is a Rare-Earth Metal and Me is an Alkali Metal)

B. K. Kasenov, S. T. Edil'baeva, and E. S. Mustafin

759

The Standard Enthalpy of Formation of Tin(II) Fluoride

S. N. Solov'ev, I. V. Vlasova, and T. V. Goryacheva

761

METHODS AND TECHNIQUES FOR PHYSICOCHEMICAL STUDIES

A Multichannel Measuring System for Studying Chemiluminescence and Electrochemical Potentials in Solutions

V. A. Antipin, A. V. Antipin, and V. P. Kazakov

763

CHRONICLE

Viktor Grigor'evich Berezkin (on His 70th Birthday)

768

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11:536.7

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ dl-ЛЕЙЦИНА
И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ НИКЕЛЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

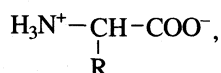
© 2001 г. О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, В. В. Черников

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения кристаллического dl-лейцина в воде и в растворе гидроксида натрия при 298.15 К. Рассчитаны стандартные энтальпии образования dl-лейцина, продуктов его диссоциации и комплексов с ионами никеля в водном растворе.

Данные по стандартным термодинамическим свойствам аминокислот и дипептидов весьма немногочисленны, а для dl-лейцина ($C_6H_{12}O_2N(HL^\pm)$):



(где R – изобутильный радикал) вообще отсутствуют.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования dl-лейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения аминокислоты в воде и водных растворах NaOH при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

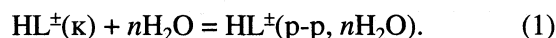
Использовали препарат dl-лейцина марки “ч”, предварительно перекристаллизованный из водно-этанольной смеси и высушенный при 105–110°C до постоянной массы. Как показали испытания, содержание H_2O в аминокислоте составляло не более 0.2–0.3%. Бескарбонатный раствор NaOH приготавливали из реактива марки “х. ч.” по обычной методике [1].

Теплоты растворения кристаллического dl-лейцина в воде и растворах NaOH измеряли на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [2]. Калори-

метр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навеску аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-5} г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Погрешность определена как стандартное отклонение. Равновесный состав растворов рассчитывали на PC 486DX2 с использованием программы RRSU [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения dl-лейцина в воде можно представить схемой



Стандартные энтальпии образования dl-лейцина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(HL^\pm, p-p, nH_2O, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(HL^\pm, k, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{sol} H(HL^\pm, k, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(HL^\pm, k, 298.15 \text{ K}) = -640.57 \pm \pm 1.07$ кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристаллического dl-лейцина [4]; $\Delta_{sol} H(HL^\pm, k, 298.15 \text{ K})$ – теплота растворения кристаллического dl-лейцина при различных разведениях. Данные по теплотам растворения кристаллической аминокислоты в воде приведены в табл. 1.

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения dl-лейцина в воде при 298.15 К (Дж/моль)

$p, \text{ г}$	$m \times 10^3$	n	$\Delta_{sol} H$	$p, \text{ г}$	$m \times 10^3$	n	$\Delta_{sol} H$
0.00795	1.504	36945	6989	0.01125	2.128	26107	7000
0.00800	1.513	36713	7002	0.01230	2.336	23782	6935
0.09100	1.721	32274	6970	0.01505	2.846	19515	6974
0.01000	1.891	29371	6978	0.01590	3.007	18472	6952
0.01090	2.062	26945	7013	0.01845	3.584	15499	6940

Обозначения: p – навеска аминокислоты, m – число молей HL^\pm на 1000 г H_2O , n – разведение, моль H_2O /моль HL^\pm .

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) растворения dl-лейцина в растворе NaOH при 298.15 К (*c* – концентрация NaOH, моль/л)

<i>p</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$
<i>c</i> = 0.0043		<i>c</i> = 0.0109		<i>c</i> = 0.0323		<i>c</i> = 0.0493		<i>c</i> = 0.0529	
0.01400	45.08	0.03500	45.21	0.10345	45.34	0.14065	45.53	0.16945	45.32
0.01410	45.15	0.03500	45.31	0.10355	45.51	0.14075	45.41	0.16950	45.46
0.01420	45.07	0.03515	45.07	0.10355	45.41	0.14090	45.53	0.16975	45.45
Среднее	45.10 ± 0.18		45.20 ± 0.15		45.42 ± 0.10		45.49 ± 0.16		45.41 ± 0.14

Результаты расчета стандартных энтальпий образования dl-лейцина при конечных разведениях представлены в табл. 3. Как видно, теплота образования dl-лейцина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения. Стандартную энтальпию образования dl-лейцина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечных разведениях находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HL}^\pm) + \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{L}^-), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно; $\Delta_{\text{ass}} H(\text{HL}^\pm)$ и $\Delta_{\text{ass}} H(\text{L}^-)$ – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частиц L^- и HL^\pm соответственно. Значения $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}) = -1.66 \pm 0.15$ кДж/моль, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{L}^-) = -47.04 \pm 0.15$ кДж/моль определены ранее [5]. Расчет равновесного состава растворов показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (3) составлял 0.4 кДж/моль и практически не изменялся в серии опытов.

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования dl-лейцина, продуктов его диссоциации и его комплексов с ионами никеля в водном растворе (± 2.2 кДж/моль)

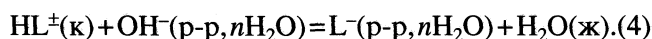
Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$
HL^\pm	к	640.6
	р-р, 15000 H_2O	633.6
	р-р, 37000 H_2O	633.5
	р-р, H_2O , гип. недисс.	595.0
H_2L^+	р-р, H_2O , гип. недисс.	593.4
L^-	р-р, H_2O	546.5
NiL^+	р-р, H_2O , гип. недисс.	618.5
NiL_2	р-р, H_2O , гип. недисс.	1191.8

Примечание. Для HL^\pm (р-р, 15000 H_2O) стандартное отклонение среднего результата и доверительный интервал с вероятностью 0.95 соответственно равны ± 0.18 и ± 0.25 .

Стандартные энтальпии образования dl-лейцина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (3), на нулевое значение молярности раствора *m* (рис. 1). В результате получили

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -596.51 \pm 0.25 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования депротонированного аниона dl-лейцина $\Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$ в водном растворе определяли, используя также данные по теплоте растворения аминокислоты в растворах щелочи (при соотношении эквивалентов не менее чем 1 : 2). Процесс растворения dl-лейцина в растворе NaOH можно представить схемой



Расчет показал, что полнота протекания реакции (4) составляла не менее 99.9%.

Поскольку в реакции (4) разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [6]

$$\Delta_f H(4) = \Delta_f H_0(4) + iI, \quad (5)$$

где $\Delta_f H(4)$ и $\Delta_f H_0(4)$ – тепловые эффекты процесса (4) при конечном и нулевом значениях ионной силы, *i* – эмпирический коэффициент. Результаты графической экстраполяции представлены на рис. 2.

Используя величины, рекомендованные в [7] и значение $\Delta_f H_0(4) = -45.4 \pm 2.2$ кДж/моль, рассчитали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_0(4) - \\ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -546.5 \pm 2.2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (6)$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL^\pm рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}) = -593.56 \pm 2.2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (7)$$

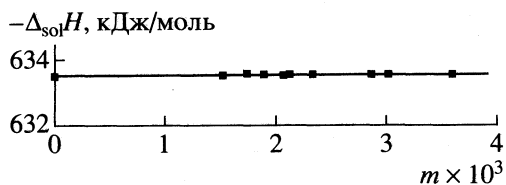


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования частицы HL^{\pm} в водном растворе в состоянии станд. с, гип. недисс.

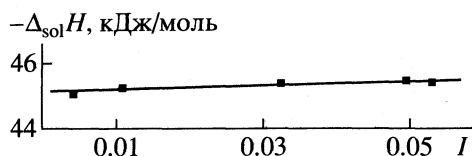


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения $HL^{\pm}(к)$ в растворе NaOH при бесконечном разведении.

где $\Delta_f H_{\beta n}^{\circ}$ (298.15 K) – тепловые эффекты процессов комплексообразования ионов никеля с dl-лейцином, полученные в работе [8]. Подставляя численные значения в уравнение (9), получаем

$$\Delta_f H^{\circ}(NiL^+, p-p, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15 K) = -618.5 \pm 2.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^{\circ}(NiL_2, p-p, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15 K) = -1119.8 \pm 2.2 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования dl-лейцина, продуктов диссоциации и комплексов никеля в водном растворе являются ключевыми величинами в термодинамике аминокислоты, открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в растворах dl-лейцина. Величины стандартных энтальпий образования моно- и дикоординированных комплексов никеля (II) с dl-лейцином состава NiL^+ и NiL_2 получены в настоящей работе впервые.

Значения стандартной энтальпии образования недиссоциированных молекул аминокислоты, полученные по двум методикам, хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений: $\Delta_f H^{\circ}(HL^{\pm}, p-p, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15 K) = -595.0 \pm 2.2 \text{ кДж/моль}$. Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(H_2L^+, p-p, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^{\circ}(HL^{\pm}, p-p, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15 K) - \\ &- \Delta_{\text{дис}} H^{\circ}(H_2L^+, 298.15 K) = -593.38 \pm 2.2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (8)$$

Определенные нами в работе [8] тепловые эффекты реакций комплексообразования иона никеля (II) с анионом dl-лейцина и величина $\Delta_f H^{\circ}(Ni^{2+}, p-p, H_2O, 298.15 K) = -54.93 \text{ кДж/моль}$, взятая из работы [9], позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексов изучаемой аминокислоты с ионами никеля. Вычисления проводились по уравнению вида

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(NiL_n, p-p, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^{\circ}(Ni^{2+}, p-p, H_2O, 298.15 K) + \\ &+ n\Delta_f H^{\circ}(L^-, p-p, H_2O, 298.15 K) + \Delta_f H_{\beta n}^{\circ}(298.15 K), \end{aligned} \quad (9)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиацетарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этанол-амин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
3. Бородин В.Л., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
4. Huffman H., Ellis E., Fox S. // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 2144.
5. Васильев В.П., Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. В печати.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
7. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1.
8. Кочергина Л.А., Зеленин О.Ю. // Журн. физ. химии. В печати.
9. Ваграмян А.Г., Уваров Л.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. С. 1520.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ
ДЛЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА**

© 2001 г. А. В. Троценко

Одесская государственная академия холода

Поступила в редакцию 18.10.99 г.

Показано, что в критической точке чистого вещества производные произвольного порядка от давления по температуре при постоянных значениях внутренней энергии и энергии Гельмгольца, а также энтальпии равны производной этого же порядка для кривой упругости. Для доказательства использованы формальные выражения, подобные по структуре записи правила Максвелла для фазового равновесия чистого вещества. На основе полученных соотношений раскрыты некоторые неопределенности термодинамических функций, имеющие место в критической точке.

Анализ особенностей термодинамических функций в критической точке чистого вещества сводится либо к раскрытию неопределенностей по правилу Лопитала [1], либо к исследованию разложений этих функций в окрестности данной точки [2, 3]. Оба этих подхода предполагают существование аналитической зависимости, представленной в виде уравнения состояния вещества, адекватно описывающего термодинамические функции в гомогенной и гетерогенной областях термодинамической поверхности, а также в критической точке. Данного допущения, однако, оказывается недостаточно для исследования особенностей критической точки, поэтому в каждом конкретном случае делаются дополнительные предположения, в частности, касающиеся значений некоторых производных в этой точке и числа значимых членов ряда.

В работе [4] для анализа особенностей термодинамических функций в критической точке применен подход, в основе которого лежит правило Максвелла, выражающее для аналитического уравнения состояния условие фазового равновесия чистого вещества. Это дало возможность получить обобщенные соотношения Гиббса–Планка в виде

$$\begin{aligned} (d^n p_{\text{sat}}/dT^n)_c &= [\partial^n p(T, v)/\partial T^n]_c = \\ &= [\partial^n p(T, s)/\partial T^n]_c, \quad n = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где p , T и v – соответственно давление, температура и удельный объем вещества. Индексы “sat” и “c” относят рассматриваемую величину соответственно к состоянию насыщения и к критическому состоянию.

Однако непосредственное использование правила Максвелла не дает возможности определить в критической точке производные от давления по температуре при постоянных значениях внутренней энергии u , энтальпии h , энергии Гельмгольца

f . Поэтому в данной работе для исследования этих производных в критической точке используются формальные выражения, являющиеся аналогами правила Максвелла

$$\int_{u'}^{u''} p(T, u) du = p_{\text{sat}}(u'' - u'), \quad (2)$$

$$\int_{h'}^{h''} p(T, h) dh = p_{\text{sat}}(h'' - h'), \quad (3)$$

$$\int_{f'}^{f''} p(T, f) df = p_{\text{sat}}(f'' - f'). \quad (4)$$

Индексы ‘, ’’ обозначают соответственно жидкую и паровую фазы чистого вещества.

Уравнения (2)–(4) являются результатом интегрирования по частям левых частей этих выражений при условиях фазового равновесия, записанных в виде

$$\begin{aligned} p(u') &= p(u'') = p_{\text{sat}}(T), \\ p(h') &= p(h'') = p_{\text{sat}}(T), \\ p(f') &= p(f'') = p_{\text{sat}}(T). \end{aligned} \quad (5)$$

В частности, уравнение (2) следует из выражения

$$\int_{u'}^{u''} p(T, u) du = p(u'')u'' - p(u')u' - \int_{p(u')}^{p(u'')} u(T, p) dp$$

и первого из условий (5). Аналогичные выражения могут быть записаны для переменных h и f .

Рассмотрим анализ производных от давления по температуре при постоянной внутренней энергии. Дифференцируя обе части уравнения (2) по

температуре и учитывая, что $u' = u'(T)$ и $u'' = u''(T)$, имеем

$$\int_{u'}^{u''} \partial p(T, u) / \partial T du + p(u'') du'' / dT - p(u') du' / dT = (u'' - u') dp_{\text{sat}} / dT + p_{\text{sat}} (du'' / dT - du' / dT).$$

Из последнего уравнения и условий (5) вытекает

$$\int_{u'}^{u''} \partial p(T, u) / \partial T du = (dp_{\text{sat}} / dT)(u'' - u'). \quad (6)$$

В соответствии с теоремой о среднем значении, левая часть выражения (6) преобразуется к виду

$$\int_{u'}^{u''} (\partial p(T, u) / \partial T) du = (\partial p(T, u_m) / \partial T)(u'' - u'), \quad (7)$$

где значение внутренней энергии u_m удовлетворяет неравенствам

$$u' \leq u_m \leq u''.$$

Эти неравенства в критической точке преобразуются в равенства

$$u'(T_c) = u_m(T_c) = u''(T_c). \quad (8)$$

Из выражений (6) и (7) непосредственно следует

$$\partial p(T, u_m) / \partial T = dp_{\text{sat}} / dT.$$

Переходя в последнем равенстве к пределу в критической точке и имея в виду равенства (8), можно записать

$$[\partial p(T, u) / \partial T]_c = (dp_{\text{sat}} / dT)_c. \quad (9)$$

Дифференцируя по температуре обе части уравнения (6), имеем

$$\int_{u'}^{u''} (\partial^2 p(T, u) / \partial T^2) du + (dp(u'') / dT) du'' / dT - (dp(u') / dT) du' / dT = (d^2 p_{\text{sat}} / dT^2)(u'' - u') + (dp_{\text{sat}} / dT)(du'' / dT - du' / dT). \quad (10)$$

Переходя к пределу в критической точке в уравнении (10), с учетом равенства (9), можно записать

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ u \rightarrow u_c}} \int_{u'}^{u''} (\partial^2 p(T, u) / \partial T^2) du = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ u \rightarrow u_c}} (d^2 p_{\text{sat}} / dT^2)(u'' - u'). \quad (11)$$

Применяя к интегралу в уравнении (11) теорему о среднем значении и выполняя переход к пределу в критической точке, имеем

$$[\partial^2 p(T, u) / \partial T^2]_c = (d^2 p_{\text{sat}} / dT^2)_c.$$

Из структуры выражений (6) и (10) следует, что методом индукции, используя для старших производных от давления по температуре теорему о среднем значении и переход к пределу в критической точке, можно доказать

$$[\partial^n p(T, u) / \partial T^n]_c = (d^n p_{\text{sat}} / dT^n)_c, \quad n = 1, 2, \dots \quad (12)$$

Вывод условий (12) носит формальный характер, поэтому, используя уравнения (3)–(5), можно аналогично доказать, что и для наборов независимых переменных (T, h) , (T, f) должны выполняться равенства

$$[\partial^n p(T, h) / \partial T^n]_c = (d^n p_{\text{sat}} / dT^n)_c,$$

$$[\partial^n p(T, f) / \partial T^n]_c = (d^n p_{\text{sat}} / dT^n)_c, \quad n = 1, 2, \dots,$$

откуда с учетом уравнения (12) окончательно имеем

$$(d^n p_{\text{sat}} / dT^n)_c = [\partial^n p(T, u) / \partial T^n]_c = [\partial^n p(T, h) / \partial T^n]_c = [\partial^n p(T, f) / \partial T^n]_c, \quad n = 1, 2, \dots \quad (13)$$

Непосредственно из выражения (13) трудно установить связь для производных от температуры по давлению в критической точке. Однако, рассматривая температуру как функции наборов независимых переменных (p, u) , (p, h) , (p, f) , можно записать уравнения, идентичные уравнениям (2)–(5). Например, для зависимости $T = T(p, u)$ имеет место

$$\int_{u'}^{u''} T(p, u) du = T_{\text{sat}}(u'' - u'), \quad T(u') = T(u'') = T_{\text{sat}}(p).$$

В дальнейшем, применяя использованный выше подход, нетрудно доказать, что в критической точке должно выполняться

$$(d^n T_{\text{sat}} / dp^n)_c = [\partial^n T(p, v) / \partial p^n]_c = [\partial^n T(p, s) / \partial p^n]_c = [\partial^n T(p, u) / \partial p^n]_c = [\partial^n T(p, h) / \partial p^n]_c = [\partial^n T(p, f) / \partial p^n]_c, \quad n = 1, 2, \dots \quad (14)$$

Доказательство справедливости уравнений (13) идентично процедуре приведенного в [4] вывода уравнений (1). Отличие заключается лишь в том, что в основе выражений (1) лежат термодинами-

чески обоснованное правило Максвелла и объединенная запись первого и второго начал термодинамики, а при получении равенств (13) применялись формальные, но имеющие математическое обоснование уравнения (2)–(4). Фактически в процессе вывода уравнений (1), приведенного в [4], использовалась лишь сама форма правила Максвелла, аналогичная выражениям (2)–(4).

Для производных первого порядка выражения (1), (13) получены также на основе использования правила Лопиталя [1], разложением в ряд в окрестности критической точки внутренней энергии [2] и имеют экспериментальное подтверждение [1].

Анализируя строгость представленного доказательства, необходимо отметить, что в его основе лежит предположение о существовании аналитического уравнения состояния, позволяющего проводить с ним требуемые математические операции для гомогенных и гетерогенных областей, а также критической точки. Это предположение реализуется для всех применяемых на практике единых уравнений состояния (ЕУС), описывающих термодинамическую поверхность вещества в области газа, жидкости и в критической точке.

В процессе доказательства использовались также не вызывающие сомнений для критической точки равенства $u'(T_c) = u''(T_c) = u_c$. Конечность значений правых частей уравнения (6) и подобных выражений для старших производных свидетельствует об интегрируемости соответствующих подынтегральных функций, что дает основание считать обоснованным применение теоремы о среднем значении.

Таким образом, в рамках гипотезы о существовании аналитического ЕУС, адекватно отображающего особенности критического состояния реального вещества, вывод условий (13), (14) следует считать строгим. Необходимо подчеркнуть, что в процессе вывода выражений (1), (13), (14) не использовались ни критические условия, ни другие свойства критической точки, кроме равенства в ней одинаковых термодинамических функций сосуществующих фаз. По этой причине указанные выражения могут быть основой для исследования особенностей критической точки.

Рассмотрим следствия, вытекающие из одного из уравнений (1), записанного в индексной форме для первых производных

$$[(\partial p/\partial T)_s]_c = [(\partial p/\partial T)_v]_c. \quad (15)$$

Из связи между частными производными одних и тех же величин, вычисленных при разных постоянных параметрах, следует

$$(\partial p/\partial T)_s = (\partial p/\partial T)_v + (\partial p/\partial v)_T (\partial v/\partial T)_s,$$

откуда в силу уравнения (15) имеем

$$[(\partial p/\partial v)_T (\partial v/\partial T)_s]_c = 0.$$

Производная $(\partial v/\partial T)_s$ с использованием дифференциального соотношения термодинамики $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v$ и определения изохорной теплоемкости $c_v = T(\partial s/\partial T)_v$, преобразуется к виду

$$\begin{aligned} (\partial v/\partial T)_s &= -(\partial s/\partial T)_v / (\partial s/\partial v)_T = \\ &= -c_v / [T(\partial p/\partial T)_v]. \end{aligned}$$

Таким образом, в критической точке имеет место равенство

$$c_v (\partial p/\partial v)_T / [T(\partial p/\partial T)_v] = 0. \quad (16)$$

В рассматриваемой точке, как следует из уравнения (1) и правила Планка–Гиббса, справедливо равенство

$$[(\partial p/\partial T)_v]_c = [dp_{\text{sat}}/dT]_c.$$

В этой же точке производная $[dp_{\text{sat}}/dT]_c$ является конечной по своему физическому смыслу [1], следовательно, конечное значение принимает и производная $[(\partial p/\partial T)_v]_c$. Выражение (16) ввиду конечности производной $[(\partial p/\partial T)_v]_c$ может быть записано следующим образом

$$[c_v (\partial p/\partial v)_T]_c = 0. \quad (17)$$

Следовательно, даже если в рассматриваемой точке теплоемкость c_v принимает бесконечно большое значение, предел возникающей в ней неопределенности типа $\infty \cdot 0$ в соответствии с выражением (17) равен нулю. Так как в критической точке имеет место неравенство $c_v > 0$, то из уравнения (17) следует известное критическое условие

$$[(\partial p/\partial v)_T]_c = 0. \quad (18)$$

Необходимо подчеркнуть, что в отличие от других способов получения условия (18) в данном случае использовались лишь термодинамически обоснованное правило Планка–Гиббса и дифференциальные соотношения термодинамики. Поэтому в данном случае строгость вывода критического условия (18) ограничена лишь допущениями, принятыми при доказательстве уравнений (1).

Дифференциальное уравнение термодинамики

$$c_p = c_v + (\partial p/\partial T)_v (\partial v/\partial T)_p T$$

после умножения его обеих частей на $(\partial p/\partial v)_T$ принимает вид

$$\begin{aligned} c_p (\partial p/\partial v)_T &= c_v (\partial p/\partial v)_T + \\ &+ (\partial p/\partial v)_T (\partial p/\partial T)_v (\partial v/\partial T)_p T. \end{aligned} \quad (19)$$

Так как

$$(\partial p/\partial v)_T (\partial v/\partial T)_p = -(\partial p/\partial T)_v,$$

и в силу условия (17) из уравнения (19) следует, что в критической точке имеет место

$$[c_p (\partial p/\partial v)_T]_c = -T_c [(\partial p/\partial T)_v]_c.$$

С использованием уравнения (1) последнее выражение может быть переписано в виде

$$[c_p(\partial p/\partial v)_T]_c = -T_c(dp_{\text{sat}}/dT)_c^2. \quad (20)$$

Следовательно, предел, возникающий в критической точке неопределенности типа $0 \cdot \infty$ для выражения $c_p(\partial p/\partial v)_T$ равен отрицательной конечной величине. Например, для уравнения состояния Ван-дер-Ваальса $(dp_{\text{sat}}/dT)_c = 4p_c/T_c$ [4] и $[c_p(\partial p/\partial v)_T]_c = -16p_c^2/T_c$. Использование вместо выражения (15) других условий для первых производных, вытекающих из уравнений (1) и (13), также приводит к формулам (17), (20).

Таким образом, полученные в данной работе соотношения для производных в критической точке могут служить основой для дальнейшего анализа особенностей этой точки на базе дифференциальных уравнений термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. 2-е изд., перераб. М.: Высш. шк., 1991. С. 224.
2. Новиков И.И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984. С. 592.
3. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974. С. 640.
4. Троценко А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1507.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11:536.7

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ГЛИЦИЛ-L-АСПАРАГИНА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2001 г. В. П. Васильев, А. В. Волков, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

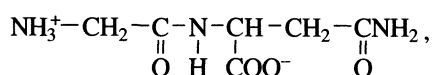
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

Определена энергия сгорания глицил-L-аспарагина методом бомбовой калориметрии в среде кислорода. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллического глицил-L-аспарагина. Измерены теплоты растворения кристаллического дипептида в воде и в растворе гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования глицил-L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Потребность в термохимических данных биологически важных соединений, в частности дипептидов, велика. Однако экспериментальные работы по определению их термодинамических свойств немногочисленны.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий сгорания и образования кристаллического глицил-L-аспарагина (C₆H₁₁O₄N₃ (HL[±])):



а также стандартных энтальпий образования этого дипептида и продуктов его диссоциации в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали препарат глицил-L-аспарагина фирмы “Reanal” марки “хроматографически чистый”. Вещество высушивали при 343 К до постоянной массы, прессовали в таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Теплоту сгорания измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой [1]. Энергетический эквивалент калориметра (8462.1 ± 2.6 кДж/В) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного вещества 99.995 ± 0.001% при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг, при взвешивании в воздухе со стальными разновесами или 26434.4 ± ± 4.5 кДж/кг при приведении к вакууму.

Анализ продуктов реакции на СО₂ проводили по методике Россини [2]. Метод основан на погло-

щении диоксида углерода аскаритом (гидроксид натрия на асбесте) и определении количества СО₂ по увеличению массы адсорбента.

Экспериментальные данные по определению теплоты сгорания исследуемого пептида представлены в табл. 1. Измерения теплот растворения кристаллического глицил-L-аспарагина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [3]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навески пептидов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 1 × 10⁻⁵ г. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 343 К. Содержание Н₂О в пептиде составляло не более 0.2–0.3%. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х. ч.” по обычной методике [4]. Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и 3. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав раство-

Таблица 1. Теплота сгорания глицил-L-аспарагина (кДж/моль)

<i>p</i> , г	Δ <i>t</i> _{испр} , мкВ	<i>q</i> _{ННО₃} × 10 ⁴ , кДж	β	-Δ <i>U</i> _в
0.11820	223.3	0.79	0.9999	3008.2
0.13077	247.2	1.01	–	3008.3
0.16895	320.1	1.24	1.0002	3015.4
0.17090	323.1	1.25	0.9986	3010.1
0.18465	348.3	1.27	–	3004.7
0.24455	461.3	1.28	0.9987	3008.0

Обозначения: *p* – масса навески пептида, β = *m*_{СО₂}^{эксп}/*m*_{СО₂}^{расч}.

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения глицил-L-аспарагина в воде при 298.15 К (Дж/моль)

<i>p</i> , г	<i>m</i> × 10 ³	<i>α</i>	$\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	<i>m</i> × 10 ³	<i>α</i>	$\Delta_{\text{sol}}H$
0.04270	5.640	9840	12010	0.01395	1.843	30120	12400
0.04235	5.594	9920	12100	0.01095	1.446	38380	12450
0.04205	5.554	9990	12100	0.01085	1.433	38730	12460
0.02150	2.840	19550	12310	0.01060	1.400	39640	12260
0.02125	2.807	19780	12260	0.00875	1.156	48030	12520
0.02105	2.780	19960	12340	0.00850	1.123	49440	12360
0.01465	1.935	28680	12220	0.00840	1.109	50030	12290
0.01455	1.922	28880	12190				

Обозначения: *p* – масса навески пептида, *m* – число молей HL[±] на 1000 г H₂O, *α* – разведение, моль H₂O/моль HL[±].

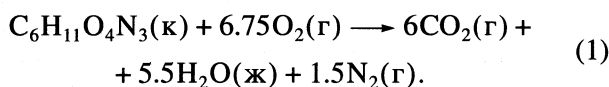
Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) растворения глицил-L-аспарагина в растворе КОН при 298.15 К (*c* – концентрация КОН, моль/л)

<i>p</i> , г	$\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$\Delta_{\text{sol}}H$	<i>p</i> , г	$\Delta_{\text{sol}}H$
<i>c</i> = 0.0043		<i>c</i> = 0.0109		<i>c</i> = 0.0323		<i>c</i> = 0.0439		<i>c</i> = 0.0529	
0.01650	990	0.04130	870	0.12240	500	0.16605	270	0.20035	30
0.01650	1070	0.04140	910	0.12245	520	0.16615	310	0.20040	80
0.01655	1130	0.04160	840	0.12255	390	0.16625	210	0.20045	70
0.01680	950	0.04170	840	0.12255	450	0.16630	320	0.20055	70
Среднее	1030 ± 130		870 ± 100		460 ± 100		280 ± 100		60 ± 100

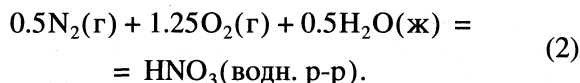
ров рассчитывали на PC 486DX2 с использованием программы RRSU [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения энергии сгорания отнесены к реакции сгорания, которую можно представить схемой



Большая часть азота, входящего в состав соединения (≈90%), выделяется в свободном виде (N₂) и лишь небольшая часть обнаруживается в конечных продуктах в виде азотной кислоты, образующейся по уравнению



Тепловой эффект этой реакции при 298.15 К и разведении 1 : 500 H₂O, равный 64.0 кДж/моль [6], учитывался при расчете величины $\Delta U_{\text{в}}$.

Энергию сгорания определяли по формуле

$$-\Delta U_{\text{в}}(\text{к}, 298 \text{ К}) = [W\Delta t_{\text{испр}} - q_{\text{в.в.}} - q_{\text{HNO}_3}]M/p, \quad (3)$$

где *W* – энергетический эквивалент калориметра, кДж/В; $\Delta t_{\text{испр}}$ – исправленный подъем температуры, В; *q*_{в.в.} – поправка на теплоту сгорания вспомогательного вещества (медная проволока), кДж; *q*_{HNO₃} – поправка на теплоту образования раство-

ра азотной кислоты, кДж; *p* – масса исследуемого образца, г; *M* – молярная масса исследуемого соединения. При расчете энергии сгорания вещества в стандартных условиях (1 × 10⁵ Па, 298 К) определяли поправку Уошберна [7]. Стандартную энтальпию сгорания вычисляли по формуле:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT, \quad (4)$$

где Δn – изменение количества молей газа в уравнении (1), выражающем процесс сгорания вещества.

Стандартную энтальпию образования исследуемого пептида в кристаллическом состоянии рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3, \text{к}, 298 \text{ К}) = & \\ = 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298 \text{ К}) + & \\ + 5.5\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298 \text{ К}) - & \\ - \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3, \text{к}, 298 \text{ К}). & \end{aligned} \quad (5)$$

Стандартные энтальпии образования CO₂ и H₂O взяты из справочника [6]: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298 \text{ К}) = -393.51 \pm 0.05$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298 \text{ К}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль.

Значения стандартных энтальпий сгорания и образования глицил-L-аспарагина в кристаллическом состоянии составили (кДж/моль): $\Delta_c H^\circ = -3006.7 \pm 3.6$ и $\Delta_f H^\circ = -926.4 \pm 3.6$. Погрешность среднего,

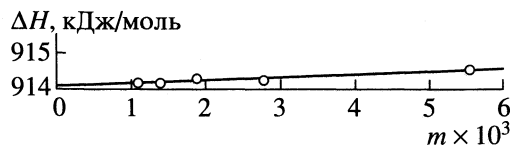


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования глицил-L-аспарагина в водном растворе $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K})$.

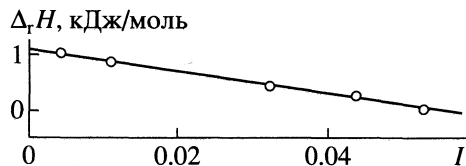


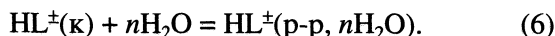
Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения $\text{HL}^\pm(\text{к})$ в растворе КОН при бесконечном разведении.

характеризующую случайную погрешность эксперимента, рассчитывали по формуле:

$$s = t_{p,f} [\sum \Delta^2 / n(n-1)]^{1/2},$$

где $t_{p,f}$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0.95 и числе степеней свободы $f = 5$. Результаты расчета приведены в табл. 1. Погрешность определения составляет, как видно, 0.12%.

Процесс растворения глицил-L-аспарагина в воде можно представить схемой



Стандартные энтальпии образования раствора глицил-L-аспарагина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (7)$$

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования глицил-L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе (± 3.6 кДж/моль)

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ (298.15 \text{ K})$
HL^\pm	к	926.4
	p-p, 10000 H_2O	914.3 (± 0.140)
	p-p, 50000 H_2O	914.3 (± 0.290)
	p-p, H_2O , гип. недисс.	914.4
H_2L^+	p-p, H_2O , гип. недисс.	915.4
	L^-	p-p, H_2O

Примечание. В скобках, как обычно [5], приведена погрешность энтальпий растворения, рассчитанных с доверительным интервалом 0.95.

где $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического глицил-L-аспарагина; $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K})$ – теплоты растворения пептида (табл. 2). Результаты расчета приведены в табл. 4. Видно, что теплота образования глицил-L-аспарагина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения. Это неудивительно для столь больших разбавлений.

Энтальпии образования цвиттер-иона глицил-L-аспарагина в водном растворе находили по уравнению

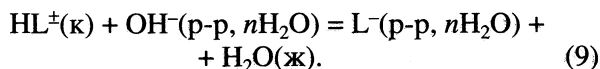
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) - \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^\pm)$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частиц H_2L^+ и HL^\pm соответственно. Значения $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) = 0.65 \pm 0.14$ кДж/моль и $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm) = 45.21 \pm 0.52$ кДж/моль определены ранее [8]. При расчете равновесного состава растворов были использованы наиболее вероятные значения констант кислотной и основной ионизации глицил-L-аспарагина: $pK_1^\circ = 3.06 \pm 0.02$, $pK_2^\circ = 8.69 \pm 0.03$ при 298.15 K и $I = 0$ [7]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (8) не превышал 0.1 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартные энтальпии образования глицил-L-аспарагина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (8), на нулевое значение моляльности раствора m (рис. 1).

В результате методом наименьших квадратов найдена величина $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -914.0 \pm 3.6$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2 (табл. 3). Процесс растворения пептида в растворе КОН можно представить схемой



Расчет показал, что полнота протекания реакции (9) составляла не менее 99.9%. Поскольку в реакции (9) $\Delta_z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [9]

$$\Delta_f H_{(9)} = \Delta_f H_{(9)} + iI, \quad (10)$$

где $\Delta_r H_{(9)}$ и $\Delta_r H_{0(9)}$ – тепловые эффекты процесса (9) при конечном и нулевом значениях ионной силы. Результаты графической экстраполяции представлены на рис. 2.

Используя полученные величины $\Delta_r H_{0(9)} = -1.09 \pm 0.10$ кДж/моль и величины $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$, рекомендованные в [6], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_r H_{0(9)} - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -926.4 - 230.04 + 1.09 + 285.83 = \\ &= -869.5 \pm 3.6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (11)$$

Стандартную энтальпию образования частиц HL^\pm рассчитывали также по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -869.5 - 45.21 = -914.7 \pm 3.6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (12)$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона пептида, рассчитанное по уравнению (12), удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной -914.0 ± 3.6 кДж/моль. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -914.4 \pm 3.6$ кДж/моль (табл. 4). Именно она и использована в дальнейших расчетах.

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -914.4 - 0.65 = -915.4 \pm 3.6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (13)$$

Значения стандартных энтальпий образования глицил-L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 4) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии пептида, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с глицил-L-аспарагином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2243.
2. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
3. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этанол-амин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики, Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
6. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.
7. Александров Ю.И., Олейник В.Н., Усвяцева Т.Р. // Тр. метрологических институтов СССР. М.; Л.: Изд-во стандартов, 1971. Вып. 29 (189). С. 155.
8. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 643.
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122;541.8;541.133;546.34

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ СОПОЛИМЕР
АКРИЛОНИТРИЛА И БУТАДИЕНА – ГЕКСАФТОРАРСЕНАТ ЛИТИЯ

© 2001 г. О. В. Бушкова*, Б. И. Лирова*, В. М. Жуковский*, А. П. Тютюнник**

* Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

** Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 11.02.2000 г.

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучены фазовые равновесия в системе сополимер акрилонитрила и бутадиена (СКН-40)–гексафторарсенат лития (LiAsF_6). Впервые показана возможность использования концентрационных зависимостей спектральных параметров полос поглощения колебаний функциональных групп полимера для определения границы области гомогенности макромолекулярного ионного раствора. Установлено, что предел растворимости LiAsF_6 в СКН-40 при комнатной температуре соответствует концентрации 9.18 мол. % или отношению $[\text{CN}] : [\text{Li}] = 4 : 1$.

Растворы ионных солей в макромолекулярных растворителях (полимерах, содержащих электронодонорные группировки) представляют собой новый класс электрохимических материалов – твердые полимерные электролиты (ТПЭ). Исследование их физико-химических свойств требует знания фазовых равновесий в соответствующих системах полимер–соль. Построенные к настоящему времени фазовые диаграммы относятся к наиболее изученным системам на основе кристаллизующегося полимера полиэтиленоксида, содержащего в цепи эфирный кислород $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$. Для этих систем характерно образование одного или нескольких кристаллических комплексов стехиометрического состава [1, 2], что позволяет использовать для изучения фазовых равновесий дифференциальную сканирующую калориметрию, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, в дополнение к ядерному магнитному резонансу и оптической микроскопии в поляризованном свете.

Установлено, что транспорт ионов в ТПЭ обеспечивается аморфной частью электролита, проводимость которой на несколько порядков выше, чем проводимость кристаллических фаз, образующихся в системе [3]. Поэтому в последние годы активно ведется поиск систем на основе аморфных полимеров и сополимеров, растворение солей в которых не сопровождается образованием кристаллических структур. Однако изучению фазовых равновесий в таких системах не уделяется внимания, хотя корректная интерпретация транспортных свойств ТПЭ и получение воспроизводимых величин проводимости делает необходимым знание предела растворимости соли в соответствующем полимерном растворителе.

Особенности систем на основе аморфных полимерных матриц ограничивают возможность использования традиционных методов изучения фазовых равновесий в системах с кристаллизующимися компонентами. В связи с этим возникает необходимость использования других экспериментальных методов, например, ИК-спектроскопии. Высокая чувствительность колебаний функциональных групп полимера к ион-молекулярным взаимодействиям, определяющим фазовые равновесия в системе полимер–соль, позволяет предполагать, что выделение фазы нерастворившейся соли должно проявиться на зависимости спектральных параметров полос поглощения от состава. Ранее этот метод был успешно реализован для исследования фазового расслоения в системах полимер–растворитель [4, 5].

Настоящая работа посвящена определению границы области гомогенности в системе СКН-40 (сополимер акрилонитрила $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})-]$ и бутадиена $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]$ (40 : 60)) – гексафторарсенат лития LiAsF_6 с использованием двух независимых экспериментальных методов – рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для приготовления образцов использовали предварительно очищенный от технологических примесей и гель-фракции сополимер СКН-40 (молекулярной массы 4×10^5) и гексафторарсенат лития LiAsF_6 (“Aldrich”), очищенный от воды путем многократной перекристаллизации из раствора в безводном ацетонитриле и последующей обработки молекулярными ситами. Используемые для приготовления пленок низкомолекулярные растворители –

метилэтилкетон и ацетонитрил подвергали двойной перегонке по стандартным методикам [6].

Образцы в виде пленок толщиной 20–40 мкм получали комбинированным способом, при котором соль лития вводили в готовую пленку СКН-40, свободную от метилэтилкетона, что позволило получить образцы, полностью свободные от остаточного низкомолекулярного растворителя [7]. Полноту удаления растворителей из пленок и отсутствие воды контролировали методами ИК-спектроскопии и весового анализа. Концентрация соли лития в образцах изменялась в пределах от 0.67 до 16.83 мол. %, что соответствует отношению [CN] : [Li] от 60 : 1 до 2 : 1. Состав исследуемых образцов приведен в таблице.

Для определения предела растворимости LiAsF₆ в полимерной матрице СКН-40 при комнатной температуре использовали методы рентгенофазового анализа (Stoe STADI-P, CuK_α-излучение, 2θ = 5–90°) и ИК-спектроскопии (UR-20, область частот 700–3600 см⁻¹). Приготовление образцов, съемку дифрактограмм и ИК-спектров проводили в условиях, исключающих попадание влаги в пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О границе растворимости LiAsF₆ в макромолекулярном растворителе СКН-40 судили по появлению на дифрактограммах образцов (таблица) рефлексов фазы нерастворившейся соли лития. На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов ТПЭ и безводного гексафторарсената лития. Диффузный пик в области 2θ ≈ 15–25°, присутствующий на дифрактограммах всех образцов ТПЭ, отвечает структурам с ближним порядком, образующимся при растворении LiAsF₆ в макромолекулярном растворителе СКН-40. Появление следовых количеств кристаллической фазы LiAsF₆ зафиксировано при концентрации 9.18 мол. % (отношение [CN] : [Li] = 4 : 1), что соответствует границе области гомогенности системы СКН-40–LiAsF₆, определенной методом РФА. Дальнейшее увеличение концентрации LiAsF₆ в образцах приводит к появлению четких рефлексов LiAsF₆, т.е. система становится двухфазной.

Ранее нами [7] было показано, что растворение солей лития в макромолекулярном растворителе СКН-40 происходит за счет сольватации катионов лития нитрильными группами сополимера с образованием донорно-акцепторной связи C≡N...Li⁺ с участием неподеленной пары электронов атома азота нитрильной группы. Группы C=C звеньев бутадиена инертны по отношению к Li⁺ [8], что хорошо согласуется с принципом жестких и мягких кислот и оснований [9]. Наиболее чувствительны к процессам сольватации полосы поглощения валентных колебаний нитрильных

Состав исследуемых образцов системы СКН-40–LiAsF₆

[CN] : [Li]	[LiAsF ₆], мол. %
60 : 1	0.67
40 : 1	1.00
30 : 1	1.33
20 : 1	1.98
10 : 1	3.89
7 : 1	5.47
6 : 1	6.31
5 : 1	7.49
4 : 1	9.18
3 : 1	11.89
2.5 : 1	13.94
2 : 1	16.83

групп СКН-40 (νC≡N). Это позволило оценить границы равновесных фазовых полей в системе СКН-40–LiAsF₆ по изменению спектральных параметров полос поглощения групп C≡N макромолекул при вариации концентрации соли в широком диапазоне.

На рис. 2 представлены изменения полосы поглощения валентных колебаний νC≡N сополимера при растворении в пленках LiAsF₆. Введение в полимерную матрицу соли лития уменьшает интенсивность исходной полосы νC≡N при 2240 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям свободных нитрильных групп, не участвующих в образовании координационной связи. Одновременно в спектре появляется новая полоса, смещенная в сторону высоких частот, соответствующая валентным колебаниям групп C≡N, координированных катионом Li⁺. Увеличение концентрации LiAsF₆ в пленках приводит к перераспределению интенсивностей полос поглощения свободных и координированных нитрильных групп.

Полученные спектральные данные в виде концентрационных зависимостей оптических плотностей полос поглощения (D) свободных (νC≡N_{своб}) и координированных (νC≡N_{связ}) нитрильных групп приведены на рис. 3. Измерение оптической плотности этих полос проводили после разделения полосы νC≡N на составляющие (пунктирные линии на рис. 2), аппроксимируя контур полос поглощения функцией Лорентца [10]. Оптические плотности находили с учетом базовой линии. Оценка точности при расчетах оптических плотностей полос поглощения проводилась согласно [10, 11]. Погрешность определения D (νC≡N) индивидуально сополимера была не более 3%. В пленках, содержащих соль, погрешность увеличивалась за счет разделения полос поглощения на составляющие, но не превышала 5%.

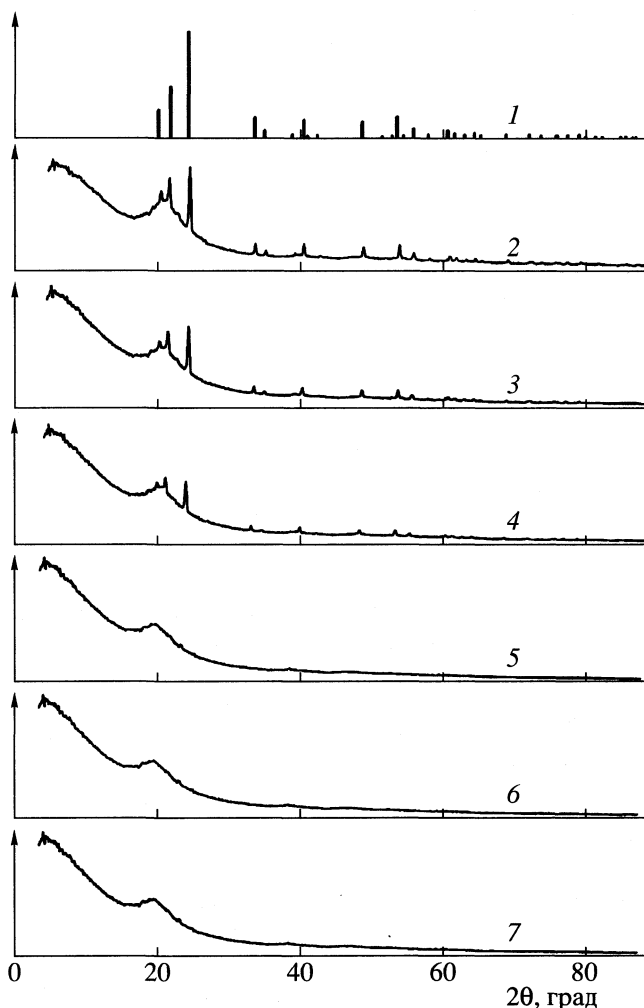


Рис. 1. Дифрактограммы образцов LiAsF_6 (1) и системы SKN-40 – LiAsF_6 при $[\text{CN}] : [\text{Li}] = 2 : 1$ (2), $2.5 : 1$ (3), $3 : 1$ (4), $4 : 1$ (5), $5 : 1$ (6) и $10 : 1$ (7).

Из рис. 3 видно, что с увеличением содержания LiAsF_6 в пленках величина D свободных групп $\text{C}\equiv\text{N}$ монотонно убывает, а координированных – возрастает. Начиная с концентрации 9,18 мол. % ($[\text{CN}] : [\text{Li}] = 4 : 1$) оптическая плотность полос $\nu\text{C}\equiv\text{N}_{\text{своб}}$ и $\nu\text{C}\equiv\text{N}_{\text{связ}}$ перестает зависеть от состава образцов, что соответствует образованию насыщенного раствора LiAsF_6 в SKN-40, находящегося в равновесии с избытком нерастворившейся соли.

Аналогичный характер изменения спектральных параметров полос поглощения в зависимости от температуры наблюдался ранее для систем полимер–низкомолекулярный растворитель, характеризующихся диаграммами аморфного расслаивания с верхней критической температурой растворения и нижней критической температурой растворения [4, 5]. Точки перегибов на кривых совпадали с точками, лежащими на бинаолях и-

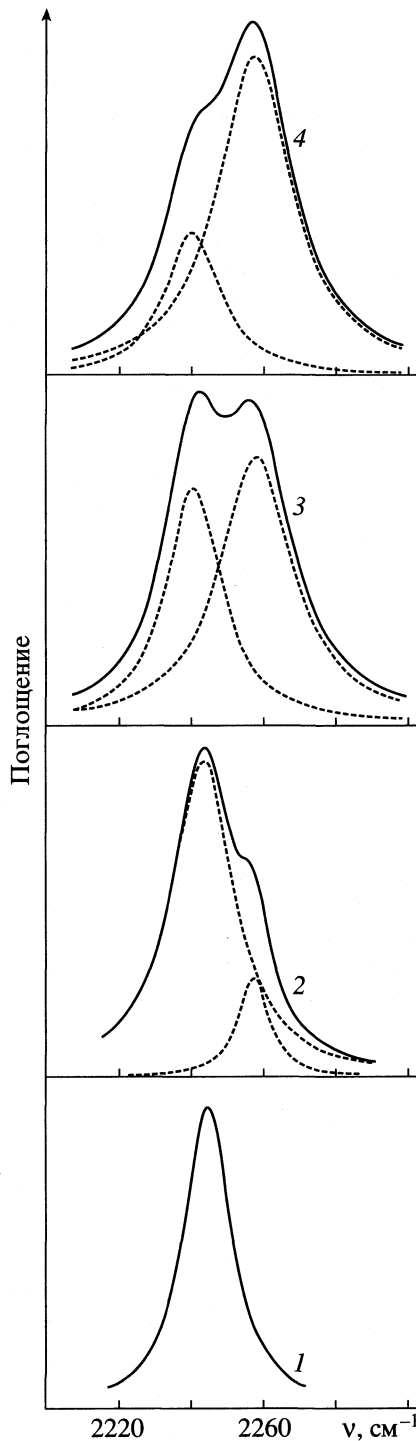


Рис. 2. ИК-спектры пленок индивидуального SKN-40 (1) и ТПЭ системы SKN-40 – LiAsF_6 при $[\text{CN}] : [\text{Li}] = 40 : 1$ (2), $7 : 1$ (3), $4 : 1$ и $3 : 1$ (4).

следованных систем, отделяющих гомогенные однофазные растворы от гетерогенного состояния системы.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о чувствительности метода ИК-спектро-

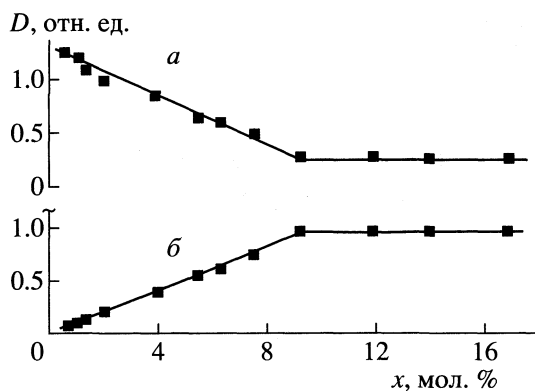


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (D) полос поглощения свободных (a) и связанных (b) нитрильных групп от концентрации LiAsF_6 .

скопии к изменению фазового состава твердых полимерных электролитов, что позволяет использовать его как метод физико-химического анализа для построения фрагментов фазовых диаграмм систем полимер-соль. Сопоставление результатов определения предела области гомогенности системы СКН-40-LiAsF_6 , полученных двумя независимыми экспериментальными методами, показывает хорошее согласие между ними.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32347) и Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации (конкурс грантов по

фундаментальному естествознанию 1997 г., грант № 97-9.3-324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. VCH Publishers Inc., 1991. P. 63–81.
2. Fauteux D. // Polymer Electrolyte Reviews-2 / Ed. by J.R. McCallum, C.A. Vincent. L.; N.Y.: Elsevier, 1989. P. 133–155.
3. Berthier C., Gorecki W., Minier M. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 11. P. 91.
4. Лирова Б.И., Смолянский А.Л., Савченко Т.А., Тагер А.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14. № 4. С. 265.
5. Тагер А.А., Лирова Б.И., Смолянский А.Л., Пломдил Л.А. // Там же. 1975. Т. 17 Б. № 1. С. 61–64.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437–444.
7. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 840.
8. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. // Тез. докл. XIX Всерос. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново, 21–25 июня 1999 г. С. 283.
9. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. М.: Мир, 1987. Т. 1. С. 117–120. С. 337–340.
10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
11. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2001 г. И. П. Базаров, П. Н. Николаев

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

Поступила в редакцию 29.02.2000 г.

Построена статистическая термодинамика кристаллического состояния систем двухатомных молекул на основе ячеечно-кластерного разложения. Показано, что полиморфные превращения в этих системах могут быть описаны с высокой степенью точности при использовании двухцентрового потенциала взаимодействия.

В настоящее время существует значительное число теорий, описывающих кристаллическое состояние систем сферически симметричных молекул с высокой степенью точности. Строгого количественного описания термодинамических свойств систем сферически несимметричных молекул до сих пор практически нет. Этому в немалой степени способствует тот факт, что в силу асимметрии молекул они могут реализовывать существенно большее число структурных фаз, чем сферически симметричные. При этом, как правило, для определения структуры кристаллической решетки необходимо найти не один, а несколько параметров. В результате для таких молекул теория упорядоченной фазы оказывается даже сложнее, чем неупорядоченной, где во многих случаях решение задачи можно свести к рассмотрению системы со сферически симметричным потенциалом взаимодействия между молекулами [1]. Для ряда фаз кристаллического состояния систем двухатомных молекул использование сферически симметричного потенциала взаимодействия невозможно даже для качественного описания явлений.

В данной работе была поставлена задача построения статистической термодинамики кристаллического состояния систем простейших из сферически несимметричных молекул – двухатомных. Актуальность данной проблемы определяется и тем, что до сих пор не существует единой точки зрения на интерпретацию экспериментальных данных для твердой фазы этих систем, а как следствие этого – и о группах симметрии реализуемых кристаллических фаз [2–6].

Рассмотрим систему из N одинаковых двухатомных молекул, заключенных в некотором макроскопическом объеме V при температуре T . Каждую из молекул будем считать жестким ротатором массы m и моментом инерции I . Положение i -й молекулы полностью определяется вектором q_i в пятимерном пространстве: компоненты

вектора q_i^α ($\alpha = 1, 2, 3, 4, 5$) образуются тремя декартовыми координатами радиуса-вектора центра масс молекулы r_i и двумя углами, характеризующими ориентацию молекулы – θ_i, φ_i .

Гамильтониан рассматриваемой системы может быть записан в виде

$$H = \sum_{i=1}^N T(i) + U_N = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{\alpha=1}^3 (p_i^\alpha)^2 / 2m + (p_{\theta_i}^2 + p_{\varphi_i}^2 / \sin^2 \theta_i) / 2I \right) + U_N(q_1, \dots, q_N), \quad (1)$$

где p_i^α – операторы декартовых компонент вектора импульса центра масс, p_{θ_i} и p_{φ_i} – операторы компонент импульса, соответствующие угловым координатам θ_i и φ_i , U_N – потенциальная энергия системы. При учете бинарных взаимодействий

$$U_N(q_1, \dots, q_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(q_i, q_j), \quad (2)$$

где $\Phi(q_i, q_j)$ – потенциал взаимодействия i -й и j -й молекул. Мы ограничиваемся учетом лишь бинарных взаимодействий [7]. В качестве потенциала взаимодействия Φ для двухатомных молекул естественно выбрать двухцентровую модель

$$\Phi(q_i, q_j) = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 4\epsilon ((\sigma/r_{ij}^{kl})^{12} - (\sigma/r_{ij}^{kl})^6), \quad (3)$$

где r_{ij}^{kl} – расстояние между центрами k -го атома i -й молекулы и l -м атомом j -й молекулы.

Расстояния между центрами атомов в молекулах известны достаточно точно [5, 6], а параметры ϵ и σ определяются из экспериментальных данных стандартными для статистической термодинамики методами.

динамики методами [8]. Таким образом, с учетом (2) и (3) гамильтониан системы (1) определен полностью.

Статистическая сумма рассматриваемой системы равна

$$Z_N = \text{Sp}_{(1, \dots, N)} e^{-H/kT}, \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана, а Sp берется по всем переменным, характеризующим систему. Статистическая сумма (4) позволяет вычислить свободную энергию системы

$$F = -kT \ln Z_N. \quad (5)$$

Объем рассматриваемой системы разобьем на N ячеек Вигнера–Зейтца. Тогда в каждой из них будет находиться по одной молекуле. Положение молекулы определяется в этом случае вектором q_i^m , где i – номер частицы, а m – номер ячейки, где находится частица. Каждая молекула испытывает влияние со стороны остальных $(N - 1)$ молекул.

Определим эффективное поле основного приближения для одной молекулы в виде

$$u_i(q_i^m) = \sum_{j \neq m} \varphi_j(q_i^m), \quad (6)$$

где $\varphi_j(q_i^m)$ – некоторая функция, характеризующая суммарное влияние частиц, находящихся в ячейке j на частицу с координатой q_i^m . Суммирование осуществляется по всем ячейкам кроме той, где находится частица. Явный вид функции $\varphi_j(q_i^m)$ мы определим ниже из решения уравнения самосогласованного поля.

Аналогичным образом можно ввести эффективное поле, характеризующее влияние $(N - n)$ частиц на n частиц, находящихся в n -частичном связанном кластере (или системе связанных кластеров [9]):

$$u_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}) = \sum_{\substack{j \neq k_1, \dots, k_n \\ j \neq j_2, \dots, j_n}} \left[\sum_{1 \leq l \leq n} \varphi_j(q_{i_l}^{k_l}) \right], \quad (7)$$

где j_2, \dots, j_n – номера незанятых ячеек в n -частичном связанном кластере.

В таком случае потенциальная энергия системы n частиц в эффективном поле $(N - n)$ частиц будет равна

$$\begin{aligned} &U_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}) = \\ &= U_n(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}) + u_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $U_n(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n})$ – потенциальная энергия системы n изолированных частиц. Тогда гамильто-

ниан системы n частиц, находящихся в n -частичном связанном кластере, с учетом (6)–(8) представим в форме

$$\begin{aligned} &H_{nj_2 \dots j_n}(1, k_1; \dots; i_n, k_n) = \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^3 (p_i^\alpha)^2 / 2m + (p_{\theta_i}^2 + p_{\varphi_i}^2 / \sin^2 \theta_i) / 2I \right) + \\ &+ U_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}). \end{aligned} \quad (9)$$

Введем в рассмотрение операторы больцмановского типа $R_1(i, k)$, $R_{2j_2}(i_1, k_1; i_2, k_2)$, ...

$$R_1(i, k) = \exp[-H_1(i, k)/kT],$$

$$R_{2j_2}(i_1, k_1; i_2, k_2) = \exp[-H_{2j_2}(i_1, k_1; i_2, k_2)/kT],$$

$$\dots, \quad (10)$$

$$R_{nj_2 \dots j_n}(i_1, k_1; \dots; i_n, k_n) =$$

$$= \exp[-H_{nj_2 \dots j_n}(i_1, k_1; \dots; i_n, k_n)/kT].$$

Далее определим ячейечно-кластерные операторы для n -частичных кластеров выражениями

$$\bar{R}_1(i, k) = R_1(i, k),$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_2(i_1, k_1; i_2, k_2) &= \sum_{j_2} P_{j_2} R_{2j_2}(i_1, k_1; i_2, k_2), \\ &\dots, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\bar{R}_n(i_1, k_1; \dots; i_n, k_n) =$$

$$= \sum_{j_2, \dots, j_n} R_{nj_2 \dots j_n}(i_1, k_1; \dots; i_n, k_n) P_{j_2 \dots j_n},$$

$$\sum_{j_2, \dots, j_n} P_{j_2 \dots j_n} = 1,$$

где $P_{j_2 \dots j_n}$ – весовая функция вклада связанного n -частичного кластера (или системы связанных кластеров) [9].

Для ячейечно-кластерных операторов осуществим урселловское разложение по корреляционным операторам G_i :

$$\bar{R}_1(i, k) = G_1(i, k),$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_2(i_1, k_1; i_2, k_2) &= G_1(i_1, k_1)G_1(i_2, k_2) + \\ &+ G_2(i_1, k_1; i_2, k_2), \\ &\dots, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_N(1, k_1; \dots; N, k_N) = \\ = \prod_{1 \leq l \leq k_l} G_1(l, k_l) + \dots + G_N(i_1, k_1; \dots; N, k_N). \end{aligned}$$

Решая систему относительно операторов G_1, G_2, \dots , получаем

$$\begin{aligned} G_1(i, k) &= \bar{R}_1(i, k), \\ G_2(i_1, k_1; i_2, k_2) &= \\ &= \bar{R}_2(i_1, k_1; i_2, k_2) - \bar{R}_1(i_1, k_1)\bar{R}_1(i_2, k_2), \\ &\dots \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, на основании (12) и (13) мы находим разложение для статистического оператора системы N частиц по корреляционным операторам

$$R_N(1, k_1; \dots; N, k_N) = \sum_{m_i} \prod_{1 \leq l \leq k_l} G_{m_l}. \quad (14)$$

Суммирование здесь ведется по всем группам m_i , на которые можно разбить N частиц при условии $\sum_{1 \leq l \leq N} l m_l = N$.

Энергия Гельмгольца F определяется соотношением (5), для чего необходимо найти статистическую сумму Z_N . Подставляя разложение (14) в (4), имеем

$$Z_N = \frac{N^N}{N!} (\bar{G}_1)^N \sum_{m_i} \prod_{1 \leq l \leq N} (N b_l)^{m_l} / m_l!, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{G}_1 &= \frac{1}{N} \text{Sp} G_1(1, k), \\ b_l &= \frac{1}{N \bar{G}_1} \sum_{k_1, \dots, k_l} \text{Sp}_{(1, k_1; \dots; l, k_l)} G_l(1, k_1; \dots; l, k_l). \end{aligned} \quad (16)$$

Осуществив корреляционное разложение для статистической суммы (15), подставим его в (5) и найдем соответствующее разложение для энергии Гельмгольца

$$F = F_0 + NkT \sum_{k \geq 2} B_k / (k-1), \quad (17)$$

где F_0 – энергия Гельмгольца в основном приближении

$$F_0 = -NkT \ln \bar{G}_1, \quad (18)$$

которое обычно выбирается как приближение среднего поля, а коэффициенты разложения B_k связаны с величинами b_l соотношениями:

$$\begin{aligned} B_2 &= -b_2, \\ B_3 &= 4b_2^2 - 2b_3, \\ &\dots \end{aligned} \quad (19)$$

Отдельная ячейка Вигнера–Зейтца задается тремя некопланарными векторами \mathbf{a}, \mathbf{b} и \mathbf{c} , а ее объем равен

$$v = \mathbf{a}[\mathbf{b}, \mathbf{c}] \quad (20)$$

и однозначно связан с объемом системы V

$$V = Nv/n, \quad (21)$$

где n – число молекул в элементарной ячейке. Параметры a_i естественно находить из условия минимума потенциала Гиббса G при постоянстве давления и температуры, а также рассмотрении всех возможных классов движений двухатомных молекул в реализуемых ими пространственных структурах. Таким образом, для вычисления необходимых параметров необходимо решить систему уравнений

$$\frac{\partial G}{\partial a_i} = 0 = \frac{\partial F}{\partial a_i} + p \frac{\partial V}{\partial a_i} = 0, \quad i = \overline{1, v}, \quad (22)$$

где v – число неизвестных для данной структуры параметров.

В качестве основного приближения для систем, где как центр масс атома, так и его ось симметрии совершают колебания относительно положения равновесия, используем решение уравнения самосогласованного поля с исключенным самовоздействием

$$\begin{aligned} kT \ln \lambda R_1(1, k_1) + T(1) + \\ + \sum_{k_2 \neq k_1} \text{Sp}_{(2, k_2)} K(1, k_1; 2, k_2) R_1(2, k_2) = 0, \end{aligned} \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} K(1, k_1; 2, k_2) &\equiv K(q_1^{k_1}, q_2^{k_2}) = \\ &= \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 4\epsilon((\sigma/r_{1, k_1; 2, k_2}^{lm})^{12} - (\sigma/r_{1, k_1; 2, k_2}^{lm})^6). \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь $r_{1, k_1; 2, k_2}^{lm}$ – расстояние между l -м атомом первой молекулы, находящейся в ячейке k_1 , и m -м атомом второй молекулы, находящейся в ячейке k_2 .

Нас будут интересовать периодические решения уравнения (23). Кроме того следует учесть, что из (23) самосогласованный потенциал определяется с точностью до произвольной постоян-

ной. Таким образом, в качестве функции $\varphi_j(q_i^m)$ в (6) мы можем взять

$$\varphi_j(q_i^m) = K(q_i^m, \bar{q}^j) - \frac{1}{2}K(\bar{q}_i^m, \bar{q}^j), \quad (25)$$

где черта над переменной означает усреднение по самосогласованному распределению соответствующей переменной в пределах одной ячейки Вигнера–Зейтца.

Ограничимся решением уравнения самосогласованного поля в квазигармоническом приближении. В этом случае одночастичный оператор определяется явно и равен

$$R_1(1, k_1) = \exp(-H_1(1, k_1)/kT)/Q_1, \quad (26)$$

$$Q_1 = \frac{1}{N} \text{Sp} \exp(-H_1(1, k_1)/kT), \quad (27)$$

$$H_1 = T_1 + U_1, \quad (28)$$

$$U_1(q) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} F_{\alpha, \beta} q^\alpha q^\beta, \quad (29)$$

где

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{k_2 \neq k_1} \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 4\epsilon \times \left((\sigma/(r_{1, k_1; 2, k_2}^{lm})_0)^{12} - (\sigma/(r_{1, k_1; 2, k_2}^{lm})_0)^6 \right), \quad (30)$$

$$F_{\alpha, \beta} = \left(\partial^2 \sum_{k_2 \neq k_1} K(q_1^{k_1}, q_2^{k_2}) / \partial q_1^{k_1 \alpha} \partial q_2^{k_2 \beta} \right)_{q_1 = (q_1)_0, q_2 = (q_2)_0}. \quad (31)$$

Здесь $(q_i^k)_0$ – равновесное положение молекулы, $(r_{1, k_1; 2, k_2}^{lm})_0$ – расстояние между равновесными положениями атомов.

Определив соотношениями (26)–(31) одночастичный оператор $R_1(1, k_1)$ и, следовательно, $\varphi_j(q_i^m)$, мы нашли все величины, необходимые для вычисления свободной энергии системы.

Для структурных фаз, в которых оси симметрии молекул совершают хаотические вращения относительно центра масс, использование в качестве основного приближения решения уравнения самосогласованного поля для двухцентрового потенциала взаимодействия между молекулами чрезвычайно громоздко. Более того, оно не соответствует самому смыслу основного приближения – отражать наиболее характерные черты в поведении системы. В данном случае рационально использовать решение уравнения самосогласованного поля для сферически симметричного

потенциала взаимодействия, который обычно используется для систем двухатомных молекул при описании однородной фазы, а затем по термодинамической теории возмущений определить энергию Гельмгольца для системы таких молекул с двухцентровым потенциалом взаимодействия между ними.

Сферически симметричный потенциал взаимодействия двухатомных молекул имеет вид [8]

$$\Phi_s = \begin{cases} 5.1042\epsilon_s \left[\left(\frac{\sigma_s^2 - r_l^2}{r^2 - r_l^2} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_s^2 - r_l^2}{r^2 - r_l^2} \right)^{7/2} \right], & r \geq r_l, \\ \infty, & r < r_l, \end{cases} \quad (32)$$

где $r_l, \sigma_s, \epsilon_s$ – параметры, значения которых приведены в [8]. Потенциал (32) является трехпараметрическим и отличается от потенциала Леннарда-Джонсовского типа. Но так как решение задачи для системы с данным потенциалом взаимодействия используется в качестве нулевого приближения, то его использование в данном случае вполне допустимо, тем более, что этот потенциал широко используется для анализа экспериментальных данных и его параметры хорошо известны.

Для сферически симметричного потенциала взаимодействия (32) по формуле (17) найдем F_s для кристаллического состояния, используя в качестве основного приближения решение уравнения самосогласованного поля (23) с потенциалом взаимодействия (32). Вычисление энергии Гельмгольца системы с использованием двухцентрового потенциала взаимодействия осуществим по термодинамической теории возмущений.

Для этого запишем выражение для гамильтониана рассматриваемой системы в виде

$$H = H_s + \Delta H, \quad (33)$$

$$\Delta H = H - H_s = \sum_{1 \leq i < j \leq N} (\Phi(i, j) - \Phi_s(i, j)). \quad (34)$$

Как обычно полагается в термодинамической теории возмущений, считаем, что ΔH можно полагать малой поправкой к H . Тогда

$$F = F_s + \frac{1}{2} \text{Sp}_{(1,2)} (\Phi(1, 2) - \Phi_s(1, 2)) R_2^s(1, 2) + \dots \quad (35)$$

Здесь $R_2^s(1, 2)$ – двухчастичная матрица плотности, которая определяется также на основе ячеечно-кластерного разложения [10]. Соотношение (35) дает окончательное выражение для свободной энергии системы двухатомных молекул при упорядоченном положении их центров масс и при отсутствии упорядочения для осей симметрии молекул. Для таких фаз, как правило, необходимо найти один параметр кристаллической структуры. В этом случае решение системы (22) сводится к определению постоянной решетки как функции

температуры и давления, которое проще всего найти из выражения для давления

$$p = -(\partial F/\partial V)_T, \quad (36)$$

к которому сводится в данном случае система (22).

Все твердые фазы двухатомных молекул реализуются в виде нескольких кристаллических модификаций [2, 5]. Сложность состоит в том, что для многих из них фазовые диаграммы экспериментально до конца не исследованы даже в общих чертах. При этом имеется ряд противоречивых данных. С нашей точки зрения это вызвано тем, что полиморфные превращения для большинства молекулярных систем происходят при высоких давлениях, где начинают сказываться внутренние степени свободы молекул и, естественно, общая картина сильно осложняется. Но существуют две системы, которые в полной мере реализуют все возможные модификации. Это твердый азот и твердый кислород.

Для других двухатомных молекул расчет их фазовых диаграмм в приближении жестких ротаторов также представляет безусловный интерес, так как позволяет критически проанализировать имеющиеся экспериментальные данные, а также послужит первым приближением, которое в дальнейшем следует дополнить учетом внутренних степеней свободы.

При исследовании полиморфных превращений мы исходим из того, что более устойчивой из кристаллических решеток является та, которой соответствует наименьший химический потенциал при фиксированных внешних условиях, т.е. при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Выше мы развили теорию, позволяющую вычислять энергию Гельмгольца системы. Для определения химического потенциала как функции p и T , необходимо разрешить (36) относительно $v = v(p, T)$, а затем подставить в выражение для химического потенциала

$$\mu = F/N + p v \quad (37)$$

и, таким образом, найти

$$\mu = \mu(p, T). \quad (38)$$

Но такой подход приводит к неоправданному усложнению расчетов. Более просто рассматривать систему (36), (37) как явное параметрическое задание функции μ , причем в качестве параметра выступает объем, приходящийся на одну молекулу (v).

В качестве примера исследования фазовых диаграмм двухатомных молекул рассмотрим твердый кислород.

α -Фаза кислорода обладает моноклинной базоцентрированной структурой симметрии $C2/m$. Элементарная ячейка определяется в данном случае четырьмя параметрами – a , b , c и углом δ наклона ребра c к плоскости основания. Кроме того, равновесное положение оси молекулы опреде-

ляется двумя углами. Таким образом, для α -фазы нам необходимо определить шесть параметров.

Чтобы найти $\varphi_j(q_i^k)$ из (25), используем решение уравнения самосогласованного поля в квазигармоническом приближении [10]. Подставляя (17) в (22) при учете (18)–(21), получаем систему шести уравнений с шестью неизвестными.

В итоге нашли $\theta = 0$, то есть равновесные положения осей молекул перпендикулярны плоскости плотной упаковки, что соответствует экспериментальным данным. Найденные значения постоянных решетки равны: $a = 5.382 \text{ \AA}$, $b = 3.414 \text{ \AA}$, $c = 4.233 \text{ \AA}$, $\delta = 116.21^\circ$ при 23 К, а их экспериментальные значения соответственно имеют значения $a_e = 5.403 \text{ \AA}$, $b_e = 3.424 \text{ \AA}$, $c_e = 4.252 \text{ \AA}$, $\delta_e = 117.82^\circ$ [3], что согласуется с экспериментом.

β -Фаза имеет ромбоэдрическую решетку симметрии $R\bar{3}m$. Для этой фазы расчет равновесного положения осей молекул дает коллинеарную их укладку вдоль тригональной оси, что полностью соответствует эксперименту. При 30 К расчеты дают оставшиеся два параметра ромбоэдрической решетки соответственно равными $a = 4.012 \text{ \AA}$ и $\delta = 44^\circ 38'$, а экспериментальные данные соответственно равны $a_e = 4.213 \text{ \AA}$ и $\delta_e = 45^\circ 43'$ [3]. И в данном случае согласие с экспериментом тоже хорошее.

γ -Фаза твердого кислорода имеет восьмимолекулярную кубическую ячейку с ориентационно разупорядоченной структурой симметрии $Rm\bar{3}n$. В этом случае непосредственное использование в качестве основного приближения решения уравнения самосогласованного поля сопряжено со значительными сложностями. В силу симметрии системы вначале решим задачу по определению энергии Гельмгольца γ -фазы, используя трехпараметрический потенциал взаимодействия $\Phi_s(r)$ (32), применяемый для однородной фазы [8].

Чтобы найти искомую энергию Гельмгольца системы, используем теорию возмущений (35) при учете поправок первого порядка. Рассчитанное нами с использованием (35) значение постоянной решетки при 50 К имеет значение $a = 6.81 \text{ \AA}$. Экспериментальное значение $a_e = 6.757 \text{ \AA}$ [3], а по другим данным равно 6.83 \AA [5].

Таким образом, данный подход позволяет весьма точно описать структуру всех трех фаз твердого кислорода. Теперь исследуем фазовый переход между этими фазами. Достаточно просто это сделать для малых давлений. В этом случае соотношения (37)–(38) дают для температуры перехода из α - в β -фазу значение 43.46 К (экспериментальное значение 43.77 К), а из β - в γ -фазу значение 49.68 К (экспериментальное значение 50 К [5]).

Нами были проведены расчеты для твердого азота, которые также показали хорошее согласие с экспериментом.

Развитый в работе метод определения свободной энергии системы с помощью корреляционно-го разложения ячеечно-кластерного типа и использованием двухцентровой модели для описания потенциала взаимодействия между молекулами позволяет с высокой степенью точности построить статистическую термодинамику двухатомных молекул. Таким образом, двухцентровый потенциал является базовой моделью для молекул кислорода. Учет обменных и спиновых свойств системы приводит лишь к некоторому уточнению характеристик. Основные же параметры структуры решетки, а также характер полиморфных превращений главным образом определяются двухцентровой частью потенциала взаимодействия между молекулами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calleja M., Rickayzen G.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 4452.
2. Криокристаллы. Киев: Наук. думка, 1983. 258 с.
3. *Крупский И.Н., Прохвятилов А.И., Фрейман Ю.А., Эренбург А.И.* // Физика низких температур. 1979. Т. 5. № 3. С. 271.
4. Свойства конденсированных фаз твердого кислорода и водорода. Справочник. Киев: Наук. думка, 1984. 240 с.
5. *Тонков Б.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. С. 71–72.
6. Химическая энциклопедия. М.: Сов. Энциклопедия, 1990. С. 387.
7. *Sean A.C., McDowell* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 4180.
8. *Зыков Н.А., Севастьянов Р.М., Чернявская Р.А.* // Инж.-физ. журн. 1984. Т. 47. № 1. С. 108.
9. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // ТМФ. 1993. Т. 94. № 1. С. 153.
10. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 1992. Т. 33. № 6. С. 11.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛДИАЛЛИЛСИЛАНА В ОБЛАСТИ 4.7–335 К

© 2001 г. Т. А. Быкова*, Б. В. Лебедев*, М. В. Рябков*,
О. Б. Горбацевич**, А. М. Музафаров**

* Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

** Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов, Москва

Поступила в редакцию 15.03.2000 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости метилдиаллилсилана в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях в области 4.7–335 К с погрешностью ~0.2%. Определены его параметры стеклования и стеклообразного состояния. По полученным экспериментальным данным вычислены термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–340 К. Рассчитана стандартная энтропия образования его из простых веществ для 298.15 К.

Метилдиаллилсилан $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{SiHCH}_3$ является мономером, полимеризация которого в блоке по методике [1] приводит к получению полиметилдиаллилсилана (ПМДАС), наиболее доступного представителя сверхразветвленных поликарбосиланов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, обусловленными пространственной структурой их макромолекул, близкой к дендримерам [2–4]. Термодинамические параметры реакций получения таких полимеров не изучены, хотя теоретический и практический интерес к ним вполне очевиден. В качестве первого этапа в работе [5] нами опубликованы результаты калориметрического изучения термодинамических свойств ПМДАС.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств МДАС: измерение температурной зависимости теплоемкости в области 4.7–335 К, выявление возможных физических превращений при нагревании и охлаждении мономера и определение их термодинамических характеристик; расчет термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–340 К, а также стандартной энтропии образования его из простых веществ $\Delta_f S^\circ$ при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец МДАС синтезировали в Институте синтетических полимерных материалов РАН (Москва) из метилдихлорсилана и аллилхлорида реакцией Гриньяра по методике [6]. Из реакционной смеси МДАС ($T_{\text{кип}} = 395.65$ К, 755 мм; $n_d^{20} = 1.4430$; $d_4^{20} = 0.763$) выделяли ректификацией.

Чистоту целевого продукта (>99 мас. %) контролировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Модель 3700” (Россия). Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, колонки 2 м × 3 мм, неподвижная фаза – SE-30 (5%), нанесенная на “Chromaton-H-AW”. Обработку хроматограмм проводили на компьютерном интеграторе “Interchrom” (Болгария).

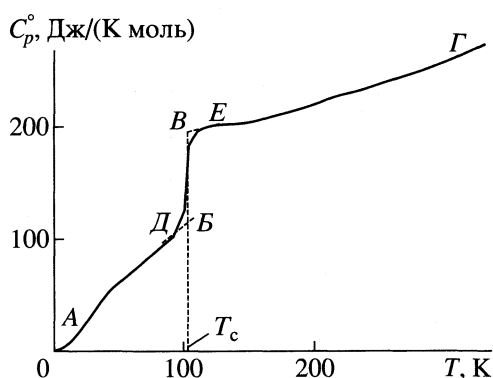
Для измерения теплоемкости мономера в области 5–340 К использовали теплофизическую установку ТАУ-1 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны в [7]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из полученных результатов следует, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах лежит в пределах 2%. При повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ К составляла ~0.2%.

Теплоемкость МДАС измеряли в области 4.7–335 К. Масса вещества, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла 0.5675 г. В девяти сериях, отражающих последовательность измерений, получено 127 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Теплоемкость МДАС, помещенного в калориметрическую ампулу, в изученной области температуры составляла от 37 до 67% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Экспериментальные значения C_p° усредняли на ЭВМ с помощью степенных и по-

лулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ приведены на рисунке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость. В исследованной области температур МДАС существует в стеклообразном и жидком состояниях (кривые *АВ* и *ВГ* на рисунке соответственно). В интервале 95–120 К происходит расстеклование мономера (кривая *ДЕ*). Очень медленный рост теплоемкости в интервале T_c –150 К связан, по-видимому, с разрушением слабых ассоциатов, образованных молекулами МДАС, что характерно для многих жидкостей [8]. В остальном кривая $C_p^\circ = f(T)$ не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. В области 5–10 К



Температурная зависимость теплоемкости метилдиаллилсилана: *АВ* – стеклообразного, *ВГ* – жидкого, *ДЕ* – теплоемкость в интервале стеклования, *БВ* – увеличение теплоемкости при расстекловании.

зависимость C_p° от T хорошо описывается функцией теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \tag{1}$$

где $n = 3$ и $\Theta_D = 67.42$ К – специально подобранные параметры. С указанными параметрами уравне-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) метилдиаллилсилана ($M = 126.2731$)

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 1		Серия 2		Серия 4		Серия 6		Серия 8		Серия 8	
92.423	98.47	146.852	203.2	209.321	223.1	286.826	249.8	5.578	1.084	30.333	35.66
93.823	99.95	149.681	204.2	215.942	225.5	290.392	252.2	6.124	1.427	32.525	39.25
95.801	101.3	152.503	204.8	219.133	226.4	294.363	253.2	6.749	1.853	34.930	42.61
98.153	105.9	155.321	204.6	222.503	227.3	298.454	254.6	7.392	2.392	37.576	45.97
100.614	118.4	158.132	204.8	225.892	228.4	302.678	257.3	8.029	2.985	40.257	49.18
102.735	168.5	Серия 3		229.300	229.3	307.015	259.5	8.696	3.731	42.911	52.45
104.696	191.1	156.810	204.3	232.728	230.5	311.429	261.2	10.212	5.562	45.641	55.38
106.608	192.9	159.912	206.1	236.177	231.3	320.962	265.6	10.815	6.173	48.360	58.47
108.590	195.3	162.993	206.6	Серия 5		325.925	268.6	11.610	7.155	51.131	61.17
110.664	197.4	166.155	207.0	233.594	230.6	331.82	271.1	12.449	8.321	54.105	64.76
112.747	198.7	169.377	208.1	236.806	232.0	Серия 7		13.326	9.555	57.344	67.89
114.970	199.9	172.635	209.4	240.199	233.0	121.029	201.0	14.247	10.91	60.454	71.44
119.678	200.6	175.950	210.5	247.031	235.2	122.154	201.6	15.213	12.37	63.53	74.83
121.810	201.6	182.974	212.4	250.352	236.6	125.690	202.3	17.188	15.42	Серия 9	
Серия 2		186.409	214.1	253.848	237.8	127.165	202.2	17.990	16.72	63.36	74.57
119.305	200.7	189.905	512.2	257.443	239.5	129.031	202.6	18.873	18.25	66.38	78.24
121.493	201.0	193.431	216.2	261.137	240.5	132.964	202.1	19.878	19.73	69.42	81.22
123.737	201.4	Серия 4		264.870	241.9	135.199	203.6	21.009	21.59	72.59	83.56
126.033	201.8	196.337	217.6	272.527	244.4	137.900	202.4	22.258	23.71	75.90	86.18
138.680	202.8	199.456	219.0	276.449	246.0	140.863	202.6	23.623	25.96	79.22	89.15
141.266	202.5	202.664	220.4	Серия 6		Серия 8		25.074	28.24	84.25	93.40
144.009	202.7	205.954	221.8	275.834	246.2	4.781	0.6990	26.648	30.70	85.995	94.72
						5.126	0.8712	28.375	32.86	87.687	96.00

Таблица 2. Термодинамические функции метилдиаллилсилана ($p = 101.325$ кПа)

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0),$ Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0.8070	0.00099	0.2642	0.0003
10	5.298	0.0144	1.943	0.0050
15	12.04	0.0568	5.294	0.0226
20	20.03	0.1366	9.829	0.0600
25	28.12	0.2574	15.19	0.1224
30	35.35	0.4161	20.96	0.2127
40	48.95	0.8416	33.10	0.4824
50	60.33	1.391	45.33	0.8760
60	70.93	2.048	57.27	1.388
70	81.66	2.813	69.04	2.020
80	89.30	3.668	80.45	2.768
90	96.90	4.599	91.40	3.627
100	104.5	5.606	102.0	4.594
102.2	106.2	5.816	104.1	4.824
Жидкость				
102.2	199.4	5.816	104.1	4.824
110	200.2	7.415	119.2	5.695
120	201.1	9.422	136.6	6.968
130	202.2	11.44	152.8	8.420
140	202.9	13.46	167.8	10.03
150	203.8	15.50	181.8	11.77
160	205.4	17.54	195.0	13.66
170	208.4	19.61	207.6	15.68
180	211.5	21.71	219.6	17.82
190	215.2	23.85	231.1	20.06
200	219.1	26.02	242.2	22.42
210	223.3	28.23	253.0	24.90
220	226.8	30.48	263.5	27.49
230	229.6	32.76	273.6	30.17
240	232.8	35.07	283.5	32.97
250	236.4	37.42	293.1	35.86
260	240.3	39.80	302.4	38.82
270	243.8	42.22	311.5	41.89
280	247.6	44.68	320.5	45.06
290	251.4	47.17	329.2	48.30
298.15	254.8	49.24	336.2	51.00
300	255.6	49.71	337.8	51.63
310	260.6	52.29	346.3	55.06
320	265.4	54.92	354.6	58.55
330	270.2	57.60	362.9	62.16
340	275.0	60.32	371.0	65.82

ние (1) воспроизводит теплоемкость МДАС в интервале 5–10 К с погрешностью $\pm 1.67\%$.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния. Температуру стеклования МДАС

$T_c^\circ = 101.2 \pm 0.5$ К определяли методом Алфорда–Дола [9] по излому зависимости энтропии от температуры. Увеличение теплоемкости при расстекловании мономера $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 93.2$ Дж/(К моль)

находили графически (отрезок *BB* на рисунке). Исходя из правила Вундерлиха [10] об увеличении теплоемкости при расстекловании в расчете на “бусинку” (11.7 Дж/(К моль “бусинок”)) – самостоятельно колеблющуюся кинетическую единицу, мы рассчитали количество “бусинок” в молекуле мономера. Как оказалось, их восемь, что соответствует числу атомных групп в молекуле МДАС (4СН₂, 2СН, СН₃ и SiH), по-видимому, способных проявлять себя как “бусинки”.

По формуле, предложенной в работе [11],

$$S_k^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln(T_c^\circ/T_2^\circ) \quad (2)$$

(где T_2° – температура Кауцмана [12], гипотетическая температура, при которой энтропии веществ в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы) оценили конфигурационную энтропию стеклообразного МДАС: $S_k^\circ = 24$ Дж/(К моль). При расчете исходили из того, что в уравнении (2), как обычно, $T_c^\circ/T_2^\circ = 1.29 \pm 0.14$ [9, 13]. В работах [13, 14] показано, что величина S_k° близка к значению $S_c^\circ(0)$ (в некоторых случаях даже равна ему), и это обстоятельство можно использовать для оценки абсолютных значений энтропии стеклующихся веществ [13].

Термодинамические функции. Вычисленные значения функций приведены в табл. 2. Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ вычислили по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций аналогична опубликованной в работе [14].

Стандартная энтропия. Стандартную энтропию образования МДАС $\Delta_f S^\circ = -602.4 \pm \pm 1.0$ Дж/(К моль) при $T = 298.15$ К рассчитали по данным об энтропии (табл. 2) с учетом энтропии $S_c^\circ(0)$, принятой равной S_k° , а также по литературным данным [15] об энтропиях газообразного водорода, кристаллических углерода в форме гра-

фита и кремния. Значение приведенной величины относится к процессу



В круглых скобках приведены физические состояния реагентов: к – кристаллический, г – газообразный, ж – жидкий, гр – графит. Большое отрицательное значение $\Delta_f S^\circ$ связано, по-видимому, с тем, что в результате реакции связывается семь молей H₂ (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-40012 и № 96-03-32701) и Министерства науки Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачевич О.Б. Сверхразветвленные поликарбосиланы. Синтез и свойства: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 1996. 110 с.
2. Музафаров А.М., Горбачевич О.Б., Ребров Е.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35А. № 11. С. 1868.
3. Drohman C., Gorbatshevich O., Muzafarov A., Moller M. // Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 1. P. 471.
4. Lach C., Moller P., Frey H., Mulhaupt R. // Macromol. Rap. Comm. 1997. V. 18. P. 253.
5. Рябков М.В., Быкова Т.А., Лебедев Б.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 9. С. 1531.
6. Жунь В.И., Цветков А.Л., Лавыгин И.А. и др. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 7. С. 1599.
7. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
8. Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967.
9. Alford S., Dole M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
10. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 238 с.
11. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
12. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
13. Bestul A., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
14. Lebedev B.V. // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
15. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11:(546.881.4+546.215)

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ
ВАНАДИЯ(V) С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ**

© 2001 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Т. А. Потешонкова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 28.02. 2000 г.

Определены константы устойчивости комплекса ванадия(V) с пероксидом водорода и энтальпия реакции комплексообразования ванадия(V) с пероксидом водорода при кислотности раствора $c(\text{H}^+) = 5.00$ моль/л, температуре $T = 298.15$ К и значениях ионной силы: $I = 5, 6$ и 7 . Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики образования пероксидного комплекса ванадия(V).

Термодинамические свойства комплексных соединений ванадия(V), в частности пероксидного комплекса ванадия, изучены недостаточно. Большинство авторов, исследовавших взаимодействие пероксида водорода и ванадия(V), изучали константы устойчивости в кислой среде при $c_{\text{H}^+} = 1$ моль/л. Известно [1–4], что в сильноокислой среде ($c_{\text{H}^+} > 4$ моль/л) ванадий(V) существует в растворе в виде иона VO^{3+} . В связи с этим вызывает интерес определение состава и прочности пероксидного комплекса ванадия в сильноокислой среде и энтальпии образования этого комплекса при различных значениях ионной силы.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

Исходный раствор ванадия(V) готовили из окситрихлорида ванадия, который подвергали дополнительной очистке двукратной перегонкой. Ампулу с очищенным VOCl_3 разбавляли в 5.00 М растворе HClO_4 с последующей отдувкой HCl горячим воздухом. Концентрацию ванадия в исходном растворе определяли по титрованному раствору соли Мора. Растворы для спектрофотометрических исследований готовили смешиванием титрованных растворов ванадия, пероксида водорода и хлорной кислоты. Для создания ионной силы $I = 6$ и 7 в раствор вводили необходимое количество NaClO_4 . Использовали спектрофотометр “Спекорд” и концентрационный фотоэлектрический колориметр КФК-2. Изучение на КФК-2 проводили при $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм, $l = 5$ см и температуре 298.15 К.

Применяемые реагенты имели квалификацию “х. ч.”. Концентрации растворов определяли обычными аналитическими методами. Полученные экспериментальные данные приведены на

рис. 1–3 и в табл. 1, 2. Как видно из рис. 1, спектр поглощения пероксидного комплекса ванадия(V) характеризуется широкой полосой с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 453$ нм. Следует отметить, что λ_{max} не меня-

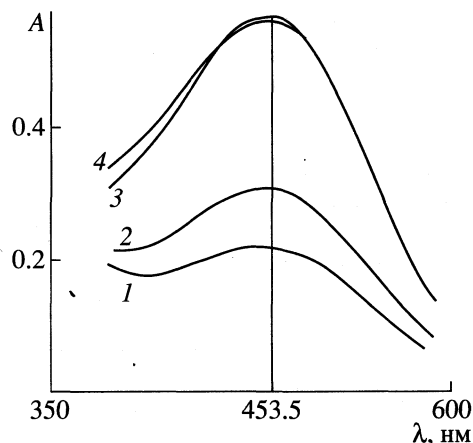


Рис. 1. Спектры поглощения растворов пероксидных комплексов ванадия при $c_{\text{V}}^0 = 5.036 \times 10^{-4}$ М и различных концентрациях пероксида водорода: 1 – 3.195×10^{-4} , 2 – 4.788×10^{-4} , 3 – 9.576×10^{-4} , 4 – 1.596×10^{-4} М.

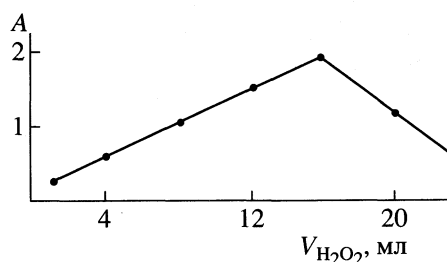


Рис. 2. Определение состава пероксидного комплекса ванадия методом изомольярных серий; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} + V_{\text{V}} = 24$ мл.

ется с ростом концентрации пероксида водорода. При высоких концентрациях пероксида водорода при λ_{max} наблюдается заметное отклонение от закона Бугера–Ламберта–Бера, поэтому для работы выбрали $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм.

Для изучения мольного соотношения ванадия и пероксида водорода в комплексе (состава комплекса) использовали метод изомольярных серий. Были приготовлены растворы ванадия(V) и пероксида водорода с одинаковой концентрацией 5.090×10^{-3} моль/л. Кислотность этих растворов была одинаковой и равной 5.00 моль/л по отношению к хлорной кислоте. Эти растворы смешивались в различных эквимольярных соотношениях так, чтобы суммарное количество моль оставалось постоянным. Из рис. 2 видно, что максимум поглощения пероксидного комплекса ванадия отвечает соотношению V : H₂O₂ = 1 : 2.

Используя данные табл. 1, построили зависимости оптической плотности раствора от соотношения концентраций ванадия и пероксида водорода для $I = 5$. Из рис. 3 видно, что кривые имеют один перегиб. Перегиб кривой $c_{\text{H}_2\text{O}_2}/c_{\text{V}}$ соответствует соотношению 2 : 1, а кривая $c_{\text{V}}/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ имеет перегиб при соотношении 0.5, что также указывает на мольное соотношение V : H₂O₂ = 1 : 2. Аналогичные результаты получены и для $I = 6$ и 7.

При изучении зависимости оптической плотности растворов ванадия от концентрации пероксида водорода при $I = 5$ были измерены потенциалы систем. В качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Из рис. 4 видно, что с ростом концентрации пероксида водорода при постоянной концентрации ванадия потенциал системы сначала возрастает, а затем начинает уменьшаться, а перегиб кривой соответствует соотношению V : H₂O₂ = 1 : 2.

В связи с тем, что в сильноокислых растворах ванадий существует в виде иона VO³⁺, при образовании комплекса значение pH раствора практически не меняется, состав комплекса V : H₂O₂ = 1 : 2, и процесс взаимодействия ванадия с пероксидом водорода можно описать уравнением:



Согласно уравнению (1), константа устойчивости комплекса равна

$$\beta_2 = [\text{VO}(\text{H}_2\text{O}_2)_2^{3+}] / [\text{VO}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2]^2. \quad (2)$$

Для определения константы устойчивости были изучены зависимости оптической плотности растворов ванадия(V) ($c_{\text{V}}^0 = 4.977 \times 10^{-4}$ моль/л) от концентрации пероксида водорода при $I = 5, 6$ и 7 (см. табл. 1). Кислотность во всех сериях опытов

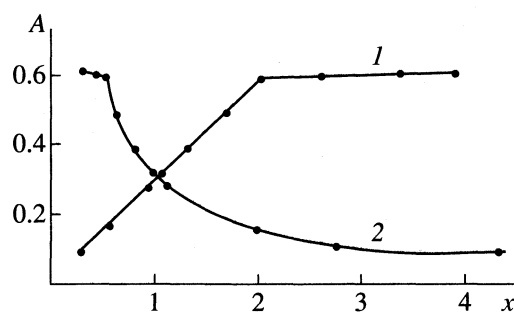


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от $x = c_{\text{H}_2\text{O}_2}/c_{\text{V}}$ (1) и $c_{\text{V}}/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (2).

оставалась постоянной $c_{\text{HClO}_4} = 5.00$ моль/л. Ионные силы $I = 6$ и 7 создавались добавлением в раствор необходимого количества NaClO₄. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Расчет

Таблица 1. Оптические плотности растворов (A), исходные и равновесные концентрации ионов ванадия, пероксида водорода и комплекса (моль/л) поглощения при ионной силе I и $c_{\text{H}^+} = 5.00$ М, $c_{\text{V}}^0 = 4.977 \times 10^{-4}$ М

A	$c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 \times 10^4$	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 10^4$	$c_{\text{V}} \times 10^4$	$c_{\text{к}} \times 10^4$
$I = 5$				
0.083	1.878	0.368	4.222	0.755
0.153	3.757	0.594	3.395	1.582
0.241	5.636	0.839	2.578	2.399
0.312	7.514	1.156	1.798	3.179
0.383	9.393	1.635	1.098	3.879
0.447	11.270	2.435	0.562	4.415
0.485	15.030	5.334	0.129	4.848
0.490	18.790	8.930	0.0467	4.930
$I = 6$				
0.169	3.559	0.303	3.349	1.628
0.237	5.339	0.429	2.522	2.455
0.335	7.118	0.599	1.718	3.259
0.410	8.898	0.884	0.970	4.007
0.449	10.68	1.499	0.386	4.590
0.485	14.24	4.383	0.0485	4.928
0.505	17.80	7.876	0.0152	4.962
$I = 7$				
0.118	2.151	0.189	3.996	0.981
0.217	4.302	0.312	2.982	1.995
0.307	6.454	0.469	1.985	2.992
0.384	8.605	0.741	1.045	3.932
0.461	10.76	1.451	0.323	4.654
0.490	12.90	3.095	0.0746	4.902
0.495	15.06	5.160	0.0271	4.950
0.500	17.21	7.283	0.0137	4.963
0.501	21.51	11.57	0.00542	4.972

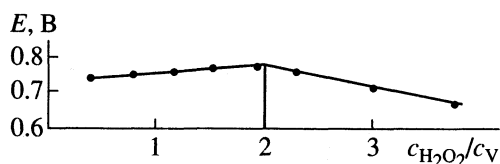


Рис. 4. Зависимость потенциала системы от соотношения концентраций пероксида водорода и ванадия.

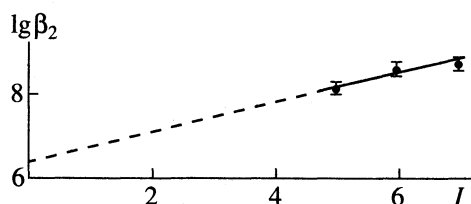


Рис. 5. Зависимость логарифма константы устойчивости пероксидного комплекса ванадия ($\lg \beta_2$) от ионной силы раствора (I).

константы устойчивости проводили обработкой экспериментальных данных на компьютере с использованием программы "AFTMT" [5]. Отклонение расчетных значений оптической плотности от экспериментальных во всем исследуемом интервале концентраций пероксида водорода были знакопеременными и не превышали 0.008. В результате расчета были получены значения констант устойчивости и молярных коэффициентов поглощения (см. табл. 2). Как можно видеть, молярный коэффициент поглощения в пределах погрешности остается постоянным, т.е. частица, ответственная за светопоглощение, остается одной и той же в исследуемой области значений ионных сил.

Объективной характеристикой устойчивости комплексного соединения в растворе, как известно, является термодинамическая константа устойчивости, зависящая только от температуры. Расчет этой величины можно провести по уравнению с одним индивидуальным параметром [6]. Для данного случая, когда разность квадратов зарядов в левой и правой частях уравнения комплексообразования равна нулю, уравнение принимает вид

$$\lg \beta_2 = \lg \beta_2^0 + bI, \quad (3)$$

Таблица 2. Молярные коэффициенты поглощения (ϵ) и константы устойчивости (β_2) комплексов ванадия с H_2O_2 при $c_{H^+} = 5.00$ М, $c_V^0 = 4.977 \times 10^{-4}$ М и различных значениях ионной силы (I)

I	ϵ	$\beta_2 \times 10^{-8}$
5	201.6 ± 5.0	1.32 ± 1.20
6	201.4 ± 9.1	5.25 ± 1.58
7	201.6 ± 8.6	6.92 ± 1.74

где β_2 и β_2^0 – константы устойчивости при фиксированной и нулевой ионной силе соответственно, b – эмпирический коэффициент; I – ионная сила раствора. Зависимость логарифма константы устойчивости от ионной силы раствора приведена на рис. 5. Как можно видеть из рис. 5, точки в пределах погрешности укладываются на прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg \beta_2^0$. Интересно отметить, что прочность комплекса с ростом ионной силы несколько увеличивается. При обработке данных рис. 5 методом наименьших квадратов было получено значение $\lg \beta_2^0 = 6.40 \pm 0.2$.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Следующим этапом работы было определение энтальпии реакции (1). При измерении энтальпии реакции использовали калориметр с изотермической оболочкой [7, 8]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, были изготовлены из металлического тантала и тефлона. Надежность работы калориметрической установки проверяли по энтальпии растворения в воде хлорида калия квалификации "х. ч.". Полученные результаты проверки хорошо согласуются с общепринятыми величинами. Нами получено, например, значение $\Delta_{sol}H(KCl, 3255H_2O) = 17408 \pm 18$ Дж/моль, а в справочнике [9] приведена величина 17401 ± 21 Дж/моль.

Для определения энтальпии реакции комплексообразования ванадия с пероксидом водорода в основных опытах ($\Delta_{mix}H_1$) в стаканчик калориметра вводили 40.00 мл водного раствора хлорной кислоты, содержащего 0.03 моль/л пероксида водорода. Концентрация хлорной кислоты во всех опытах была равной 5 моль/л. При создании ионной силы $I = 6$ или 7 в раствор дополнительно вводили необходимое количество $NaClO_4$.

В запаянной стеклянной ампуле находился хлорнокислый раствор ванадия. Концентрации ванадия и $HClO_4$ в ампуле во всех опытах сохранялись постоянными: $c_V = 0.1001$ моль/л, $c_{HClO_4} = 5.00$ моль/л. Объем раствора в ампуле был всегда постоянным (0.73 мл).

Для учета различных поправок определяли энтальпию разведения ($\Delta_{mix}H_2$) хлорнокислого раствора ванадия в растворах хлорной кислоты ($c_{HClO_4} = 5.00$ моль/л) для $I = 5$ и в растворах смесей 5.00 М $HClO_4$ и $NaClO_4$ для $I = 6$ и 7. Следует отметить, что энтальпии смешения были условно рассчитаны на 1 моль ванадия.

Предварительные опыты показали, что при концентрации пероксида водорода 0.03 М энталь-

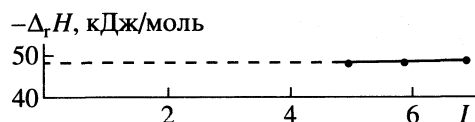


Рис. 6. Зависимость энтальпии реакции (1) от ионной силы раствора (I).

пия разведения раствора пероксида водорода в пределах погрешности определения равна нулю. Поправка на энтальпию разрушения ампулы также была невелика и учитывалась автоматически при расчетах энтальпии реакции (1).

Используемые реагенты имели квалификацию “х. ч.”. Концентрации растворов устанавливали обычными аналитическими методами. Средние значения $\Delta_{\text{mix}}H_1$ и $\Delta_{\text{mix}}H_2$, полученные из шести опытов, приведены в табл. 3. Наиболее вероятную погрешность рассчитывали с учетом критерия Стьюдента с доверительной вероятностью 0.95.

Расчет энтальпии реакции (1) комплексообразования проводили по уравнению

$$\Delta_r H = (\Delta_{\text{mix}} H_1 - \Delta_{\text{mix}} H_2) / \alpha, \quad (4)$$

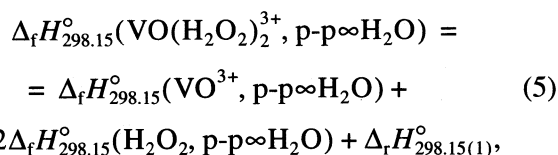
где α — доля комплекса, $\alpha = c_k / c_v^0$, величину c_k рассчитывали по уравнению (2), используя найденные значения β_2 . Как показали расчеты, $\alpha = 1$. На рис. 6 приведена зависимость энтальпии реакции (1) от ионной силы раствора. Как можно видеть из рис. 6, полученные значения энтальпии реакции комплексообразования в пределах погрешности укладываются на горизонтальную прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный энтальпии реакции комплексообразования при нулевой ионной силе. Постоянство энтальпии реакции (1) неудивительно, так как реакция (1) протекает без изменения заряда.

При обработке данных рис. 6 методом наименьших квадратов было получено значение энтальпии реакции комплексообразования при нулевой ионной силе $\Delta_r H_{298.15(1)}^0 = -48.59 \pm 0.33$ кДж/моль. Это позволило рассчитать стандартную энталь-

Таблица 3. Средние значения энтальпии смешения из шести опытов и энтальпии реакции (1) (кДж/моль) при различных значениях ионной силы

I	$-\Delta_{\text{mix}} H_1$	$\Delta_{\text{mix}} H_2$	$-\Delta_r H(1)$
5	50.58 ± 0.10	-2.47 ± 0.01	48.11 ± 0.11
6	38.28 ± 0.14	9.74 ± 0.02	48.02 ± 0.15
7	25.44 ± 0.10	22.52 ± 0.04	47.96 ± 0.14

пию образования пероксидного комплекса ванадия(V) по уравнению



где $\Delta_f H_{298.15}^0(\text{VO}^{3+}, p\text{-}p^\infty \text{H}_2\text{O}) = -464.32 \pm \pm 1.47$ кДж/моль — стандартная энтальпия образования иона VO^{3+} [10]; $\Delta_f H_{298.15}^0(\text{H}_2\text{O}_2, p\text{-}p^\infty \text{H}_2\text{O}) = -191.29 \pm 0.08$ кДж/моль — стандартная энтальпия образования пероксида водорода [9]. При подстановке численных значений в уравнение (5), получаем $\Delta_f H_{298.15}^0(\text{VO}(\text{H}_2\text{O}_2)_2^{3+}, p\text{-}p^\infty \text{H}_2\text{O}) = -895.49 \pm 1.51$ кДж/моль. Данная величина получена впервые.

Величины $\Delta_r G_{298.15}^0$ и $\Delta_r S_{298.15}^0$ реакции (1) рассчитаны по известным уравнениям:

$$\Delta_r G_{298.15}^0 = -RT \ln \beta_2^0,$$

$$T \Delta_r S_{298.15}^0 = \Delta_r H_{298.15}^0 - \Delta_r G_{298.15}^0,$$

с использованием полученных значений β_2^0 и $\Delta_r H^0$ (1)

$$\Delta_r G_{298.15}^0 = -36.51 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S_{298.15}^0 = -40.51 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Как показали расчеты, стандартное изменение энтропии реакции (1) имеет отрицательный знак, что свойственно реакциям комплексообразования с нейтральным лигандом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. Ванадатометрия. М.: Металлургиздат, 1950. С. 14.
2. Бабко А.К., Волкова А.И. // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. С. 1108.
3. Золотавин В.Л., Буруков И.Я., Санников Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. С. 581.
4. Gellespue R.T., Karoor R. // Canad. J. Chem. 1966. V. 44. P. 1203.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
6. Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. С. 1788.
7. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 699.
8. Васильев В.П., Воробьев П.Н. // Там же. 1969. Т. 43. С. 2859.
9. Термические константы веществ. Справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1982. Вып. 10.
10. Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г., Пекина Е.Р. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 639.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121/123.2

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПИНОДАЛИ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ

© 2001 г. С. В. Казаков, Н. И. Чернова

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

Поступила в редакцию 22.02.2000 г.

В рамках симметричной термодинамической теории регулярного смешения получено единообразное аналитическое представление, описывающее с помощью минимального числа подгоночных параметров форму не только бинодальной кривой, но и спинодали в широкой окрестности критической точки расслаивания, включая системы с несколькими критическими точками. Преимущество этого представления заключается в том, что как сама граница метастабильных состояний (спинодаль), так и параметр p , характеризующий отношение ширины спинодали и бинодали, выражается через переменные кривой сосуществования (x_s, T). Это позволило провести их расчет на основе экспериментальных данных только о кривой сосуществования системы. Для большого числа бинарных систем различной физико-химической природы и для любого числа критических точек расслаивания показано, что параметр p является универсальной функцией приведенного обобщенного параметра энергии взаимодействия W_C/RT с единым предельным значением $(1/3)^{0.5}$ в критической точке.

В данной работе мы обращаем внимание на то, что с помощью термодинамической модели регулярного смешения для расслаивающихся растворов можно проанализировать ряд простых и общих закономерностей, универсальность которых была показана для однокомпонентных жидкостей [1]. Одна из таких закономерностей – связь плотности вещества на спинодали (ρ''_{sp}) и плотности жидкости (ρ'') и газа (ρ') на линии сосуществования фаз однокомпонентной жидкости:

$$\frac{\rho'' - \rho'}{\rho''_{sp} - \rho'} = l = \text{const.} \quad (1)$$

Все значения плотности относятся к одной и той же температуре. Л.П. Филиппов проанализировал имеющиеся в литературе данные для чистых жидкостей и показал [1], что значения l , близкие к 1.2, имеют место (в пределах 3%) для многих веществ, включая и воду.

Выражение (1) может быть легко преобразовано к виду

$$\frac{\rho''_{sp} - \rho'_{sp}}{\rho'' - \rho'} = \frac{2-l}{l} = p = \text{const.} \quad (2)$$

Здесь ρ'_{sp} – плотность газа на спинодали. Из последнего выражения следует, что параметр p является отношением ширины спинодали и бинодали, и с позиций теории масштабных преобразований равно отношению критических амплитуд спинодали B_{sp} и бинодали B . Отсюда симметризованное уравнение спинодали в терминах теории масштабных преобразований (простого скейлинга) [2, 3] представляется следующим образом:

$$g_{sp} - g_c = \pm p B \tau^\beta, \quad (3)$$

где критический показатель $\beta = 0.325$, B – критическая амплитуда, $\tau = (T_c - T)/T_c$, T_c – критическая температура, g_c – критический параметр порядка, g_{sp} – параметр порядка на спинодали, “+” и “–” относятся соответственно к правой и левой ветвям пограничной кривой. Учитывая сингулярность свойств на спинодали, мы уже использовали [4–6] уравнение спинодали для построения расширенного способа описания свойств в широкой окрестности критической точки расслаивания двойных расслаивающихся систем, входящих в тот же класс универсальности, что и трехмерная модель Изинга. Путем использования расширенного масштабного уравнения был получен аналитический вид универсальных функций, как для термодинамических, так и для кинетических свойств, справедливый в широкой окрестности критической точки. Показано, что отношения критических амплитуд связаны с параметром p , значение которого близко к 2/3. Вопрос об универсальности этого параметра остается открытым. Из определения (2) следует, что параметр p связан с формой спинодали и бинодали. Отсюда, исследование области изменения термодинамических переменных, в которой параметр p является универсальным, сталкивается с теми же трудностями, что и сама проблема аналитического описания равновесия жидкость–жидкость в расслаивающихся растворах: 1) неклассическое поведение свойств системы вблизи критических точек расслаивания (КТР) и отсутствие обобщенной теории, позволяющей аналитически представлять форму границ фазового равновесия в широкой области термодинамических параметров, включая критическую область; 2) многообразие фазовых диаграмм “температура–состав” (диаграммы

расслаивания с несколькими критическими точками); 3) композиционная асимметрия кривых расслаивания, отражающая фундаментальную потерю симметрии взаимного обмена между микроскопически различными компонентами.

Настоящая работа является продолжением серии работ, посвященных последовательному решению указанных проблем. В [7] предложен подход, позволяющий представить в симметричном виде (в рамках экспериментальных погрешностей) любые, имеющиеся в литературе, данные по равновесию жидкость–жидкость для систем различной природы. В работе [8] предложен способ учета флуктуаций плотности в рамках классического термодинамического подхода (обобщенной теории регулярного смешения) и введена температурная зависимость обобщенного параметра взаимодействия. Таким образом, в рамках симметричной термодинамической теории регулярного смешения может быть получено единообразное аналитическое представление, описывающее с помощью минимального количества подгоночных параметров форму не только бинадальной кривой, но и спинодали в широкой окрестности КТР, включая системы с несколькими КТР. Параметр p может быть аналитически выражен через термодинамические переменные (x_s, T), что позволяет проверить универсальность этого параметра, исследовать его поведение вдоль пограничных кривых равновесия для различных систем, включая системы с несколькими КТР.

Далее рассматриваются симметричные по отношению к изменениям концентраций двух несмешиваемых жидкостей уравнения теории регулярного смешения [9–11]. Описание фазового разделения включает учет конкурирующего вклада избыточной энтропии и избыточной энтальпии в выражении энергии смешения Гиббса. Кривая сосуществования (бинадаль) и граница метастабильных состояний (спинодаль) получаются из условий равенства нулю первой и второй производных свободной энергии смешения по концентрации, полагая независимость W_S и W_H от состава:

$$\text{(бинадаль)} \quad X_s = \exp[(X_s - 1)W_G/RT(X_s + 1)], \quad (4)$$

$$\text{(спинодаль)} \quad X_s = 2x_s^2 W_G/RT, \quad (5)$$

где $X_s = (X - X_0)/(X_c - X_0)$, $X = x/(1 - x)$ – мольное отношение исходных компонентов, x – мольная доля исходного компонента А, $X_c = x_c/(1 - x_c)$, x_c – критическая мольная доля компонента А, $X_0 = x_0/(1 - x_0)$, x_0 – предельная мольная доля компонента А в изотропном растворе, $X_s = x_s/(1 - x_s)$, x_s – симметризованная мольная доля, $W_G = W_H - TW_S$ – обобщенный параметр энергии взаимодействия, выраженный в единицах свободной энергии, избыточная энтальпия смешения выражается через параметр энергии взаимодействия W_H , а W_S –

вклад избыточной энтропии. Критическая температура определяется из условия экстремума, совпадающего для обеих кривых (4) и (5)

$$W_G(T_c) = 2RT_c. \quad (6)$$

Для раствора с n КТР уравнение (6) должно иметь n положительных действительных корней, то есть может быть представлено в виде алгебраического уравнения n -й степени [8, 12]

$$T_c^n + T_c^n W_{S(n-1)}/W_{S_n} + \dots + T_c^2 W_{S_2}/W_{S_n} + T_c(W_{S_1} + 2R)/W_{S_n} - W_H/W_{S_n} = 0. \quad (7)$$

Выражая его коэффициенты через критические температуры, получаем универсальный вид обобщенного параметра энергии взаимодействия для любого числа КТР

$$W_G = 2RT^* + W_{S_1}(T^* - T). \quad (8)$$

Здесь $T^* = T + T_0 \prod_{i=1}^n (T_{ci} - T)/T_{ci} = T + T_0 \prod_{i=1}^n \tau_{ci}$ – текущая критическая температура (ТКТ), $\tau_i = (T_{ci} - T)/T_{ci}$ – приведенная температура относительно i -й КТР, $T_0^{-1} = \sum_{i=1}^n T_{ci}^{-1} = \text{const}$.

Подставляя соотношение (8) в уравнения (4) и (5), получаем обобщенные уравнения пограничных кривых расслаивания для систем с любым числом КТР:

$$\text{(бинадаль)} \quad T_B = T^*(W_{S_1} + 2R)/(W_{S_1} + K_B R), \quad (9)$$

$$\text{(спинодаль)} \quad T_{sp} = T^*(W_{S_1} + 2R)/(W_{S_1} + K_{sp} R), \quad (10)$$

где $K_B = (X_s + 1)\ln(X_s)/(X_s - 1)$, $K_{sp} = X_{sp}/2x_{sp}^2$, $X_{sp} = x_{sp}/(1 - x_{sp})$ – симметризованное мольное отношение компонентов на спинодали, x_{sp} – симметризованная мольная доля на спинодали. При этом удастся разделить концентрационные и температурные переменные и получить универсальные соотношения для спинодали и бинадали:

$$\text{(бинадаль)} \quad K_B = 2 + W_H \tau_B / T_B R, \quad (11)$$

$$\text{(спинодаль)} \quad K_{sp} = 2 + W_H \tau_{sp} / T_{sp} R, \quad (12)$$

удобные для расчета пограничных кривых расслаивания методом итераций; $\tau_B = (T^* - T_B)/T_0$ и $\tau_{sp} = (T^* - T_{sp})/T_0$ – обобщенные приведенные температуры для бинадали и спинодали соответственно. При этом W_{S_1} или W_H являются единственными подгоночными параметрами, если известны критические температуры. Из уравнений (11) и (12) следует, что для фиксированной температуры соотношение между концентрациями на бинадали и спинодали определяется выражением $K_B = K_{sp}$, а уравнение спинодали принимает следующий простой вид

$$x_{sp} - 0.5 = \pm 0.5(1 - 2RT/W_G)^{1/2} = \pm 0.5(1 - 2/K_B)^{1/2}, \quad (13)$$

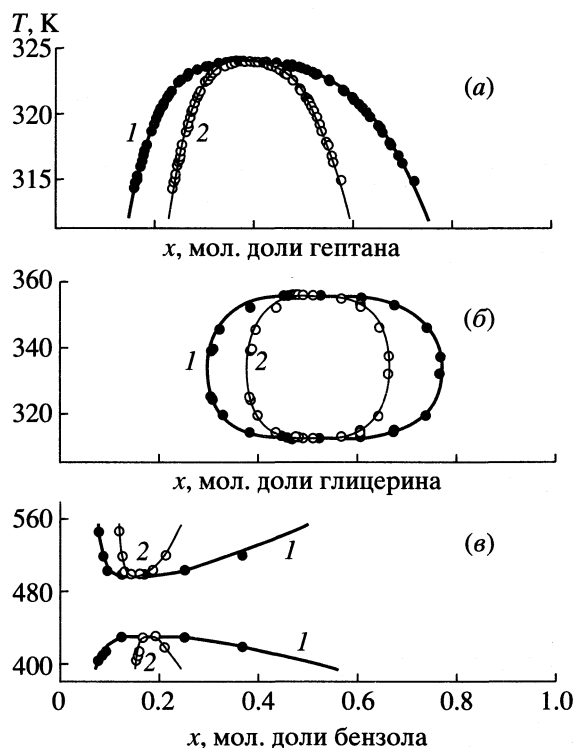


Рис. 1. Кривая сосуществования (1) и спинопаль (2) для систем: (а) – гептан/метанол, (б) – глицерин/гваякол и (в) – бензол/сера; сплошные точки – экспериментальные данные по КС, кружки – соответствующие точки на спинопали, рассчитанные из экспериментальных данных по КС, сплошные линии рассчитаны по уравнениям (9), (13) и (15) для бинопали и спинопали с параметрами из табл. 1.

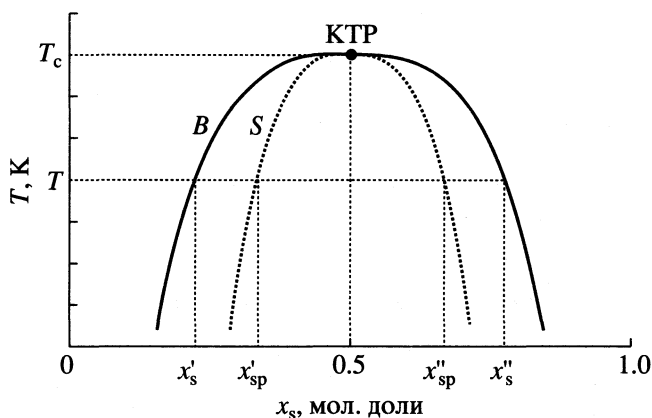


Рис. 2. Схематическое представление симметризованных бинопали (B) и спинопали (S).

где + и – соответствуют правой и левой ветвям спинопали. Следует обратить внимание также на интересные и неожиданно простые свойства спинопали

$$\begin{aligned} (x'_{sp})^{-1} (x''_{sp})^{-1} &= W_G/2RT, \\ (x'_{sp})^{-1} + (x''_{sp})^{-1} &= W_G/2RT. \end{aligned} \quad (14)$$

Попытка количественного описания КС (бинопали) и расчета спинопали с помощью уравнений (9) и (10) соответственно, показана на рис. 1а. Мы использовали экспериментальные данные из работы [13] для системы *n*-гептан/метилловый спирт, полученные с высокой точностью в широком температурном ($0 < \tau < 3.3 \times 10^{-2}$) и концентрационном ($0 < \Delta x < 0.57$) интервалах. Как было уже показано [12, 14, 15], уравнения теории регулярного смешения не позволяют адекватно объяснить поведение системы вблизи КТР при $W_{S1} = \text{const}$, так как они не учитывают возрастающего влияния флуктуаций по мере приближения к КТР. Чтобы учесть неклассические особенности поведения системы в критической области в рамках термодинамической теории, мы предложили в традиционное выражение для избыточной энергии Гиббса ввести температурно зависимые коэффициенты. Было получено, что в общем случае любого числа КТР параметр W_{S1} , который из экспериментальных данных рассчитывается с помощью уравнения бинопали (9), удовлетворительно описывается степенной функцией

$$W_{S1}/R = (2T^* - K_B T)/(T - T^*) = B\tau^\sigma, \quad (15)$$

где σ оказывается близким главному критическому показателю (КП) $\beta = 0.325$. Сплошными линиями на рис. 1 представлены результаты вычислений бинопали и спинопали с учетом (15) (а) – для систем с верхней КТР [13], (б) – с замкнутой КС [16] и (в) – с двумя независимыми областями расслаивания [17]. Наблюдается как качественное, так и количественное совпадение с экспериментальными данными. Насколько нам известно, это первый случай в литературе, в котором спинопаль рассчитывается из данных по КС в том числе и для систем с несколькими КТР.

При совместном использовании аналитических выражений (9) и (10), мы можем непосредственно вычислить значение параметра p и проверить его постоянство вдоль КС. Для симметризованной бинопали смеси (рис. 2) параметр p представляется следующим образом:

$$p = (x''_{sp} - x'_{sp})/(x''_s - x'_s) = (1 - 2x_{sp})/(1 - 2x_s). \quad (16)$$

Здесь x и x_{sp} – симметризованные мольные доли компонента А на бинопали и спинопали при одной и той же температуре. Важно, что параметр p выражается через экспериментально измеряемые координаты кривой сосуществования (бинопали)

$$p^2 = K_B(K_B - 2)(\ln X)^{-2}. \quad (17)$$

Расчеты параметра p вдоль КС как с одной КТР, так и с двумя КТР показали, что он не постоянен, а регулярно изменяется по мере приближения к КТР. При этом для разных систем обнаруживается универсальная зависимость p^2 от безразмерного обобщенного параметра энергии взаимодействия

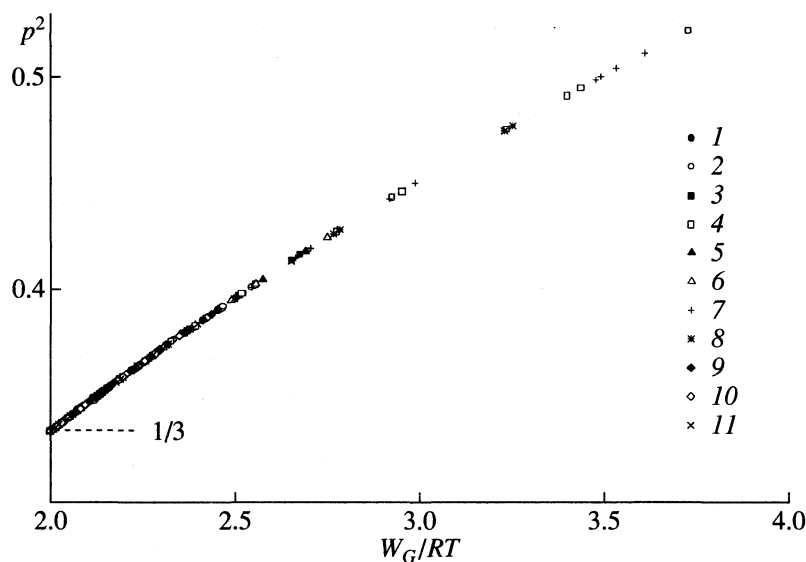


Рис. 3. Зависимость параметра p^2 от безразмерного обобщенного параметра энергии взаимодействия W_G/RT для расслаивающихся систем различной природы: 1 – гептан/метанол [13], 2 – пентан/нитробензол [21], 3 – пентан/перфторпентан [21], 4 – $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ [22], 5 – циклогексан/полистирол [19], 6 – вода/фенол [23], 7 – NaCl/KCl [24], 8 – Ne/NH_3 [25], 9 – глицерин/гваякол [16], 10 – 1-пропоксипропан-2ол/вода [20], 11 – бензол/сера [17].

W_G/RT по мере приближения к КТР, т.е. при $W_G/RT \rightarrow 2$ (рис. 3). Но в самой критической точке ($W_G/RT_c = 2$) все исследуемые системы имеют с точностью до четвертой значащей цифры универсальное значение параметра $p_c = 0.5774 \pm 0.0001$ ($p_c^2 = 1/3$). Этот результат означает, что в пределе к КТР область несмешиваемости в $\sqrt{3}$ раза больше области неустойчивых состояний. В дальнейшем с помощью выражения (17) вычисляли усредненный параметр $\langle p \rangle$ для систем различной физико-химической природы (см. табл. 2). Всего средние значения этого параметра были рассчитаны для 85 систем. Обнаружено, что $\langle p \rangle$ изменяется в интервале от 0.6 до 0.7 и оказывается близок к ранее полученному для однокомпонентных систем значению, $p = 0.613$ [1].

Таким образом, модель регулярного смешения, расширенная для применения к системам с несколькими КТР, предоставляет возможность единообразного рассмотрения кривых сосущество-

вания бинарных смесей в совокупности со спиноподальными кривыми, то есть спиноподаль может быть рассчитана из экспериментальных данных о бинаодале. Эта возможность оказывается особенно важной, если учесть, что измерения спиноподали и экспериментальные исследования в метастабильной области сопряжены с большими трудностями. В рамках предлагаемой модели регулярного смешения параметр p , характеризующий отношение области неустойчивых состояний к области несмешиваемости, является универсальной функцией приведенного обобщенного параметра энергии взаимодействия W_G/RT с предельным значением $(1/3)^{0.5}$ в критической точке, единым для большого числа бинарных систем различной физико-химической природы и для любого числа КТР. Следует подчеркнуть, что этот результат находится в противоречии с предположением о постоянстве параметра p вдоль КС, следующим из определения так называемой “псевдоспиноподали” [2, 3] в теории масштабных преобразований. Однако, если параметр $\langle p \rangle$ формально усреднить вдоль КС, то

Таблица 1. Параметры КС трех систем с разным типом КС (модель регулярного смешения, $\sigma = 0.325$, ВКТР – верхняя КТР, НКТР – нижняя КТР)

Система А/В	КТР	x_c , мол. доли	X_0	T_c, K	B
Гептан/метанол [13]	ВКТР	0.387	0.072	324.008	3.05
Глицерин/гваякол [16]	ВКТР	0.5172	0.1865	356.66	-21.1
	НКТР	0.5172	0.1865	312.68	
Бензол/сера [17]	ВКТР	0.1746	0.055	431.45	16.8
	НКТР	0.1476	0.068	496.36	

Таблица 2. Усредненный параметр $\langle p \rangle$ для систем различной природы (модель регулярного смешения)

Система A/B	$\langle p \rangle$
SiO ₂ /Li ₂ O [18]	0.686
SiO ₂ /Na ₂ O [18]	0.629
C ₆ H ₁₂ /полистирол ($M = 200000$) [19]	0.630
1-Пропоксипропан-2-ол/вода [20]	0.614
Глицерин/гваякол [16]	0.605
Бензол/сера [17]	0.625
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ /C ₆ H ₅ NO ₂ [21]	0.622
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ /C ₅ F ₁₂ [22]	0.629
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ /CH ₃ OH [13]	0.606
Вода/фенол [23]	0.627
NaCl/KCl [24]	0.681
Ne/NH ₃ [25]	0.668

его величина попадает в довольно узкий интервал вокруг значения 0.63, предсказываемого из псевдоспинодального уравнения состояния [26]. В связи с этим универсальность этого параметра можно рассматривать лишь в приближенном смысле асимптотических законов скейлинга в непосредственной близости от КТР и с учетом экспериментальных ошибок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Л.П. // Вест. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1984. Т. 25. № 3. С. 18.
2. Sorensen C.M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 12. P. 8630.
3. Osman J., Sorensen C.M. // Ibid. 1980. V. 73. № 8. P. 4142.
4. Филиппов Л.П., Чернова Н.И., Казаков С.В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2727.
5. Kazakov S.V., Samokhin S.P., Chernova N.I. // Fluid Mechanics Res. 1992. V. 21. № 4. P. 105.
6. Kazakov S.V., Chernova N.I. // Light scattering and photon correlation spectroscopy. The Netherland: Kluwer Academic Publ., 1997. P. 401.
7. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1113.
8. Казаков С.В., Ревокатов О.П., Чернова Н.И. // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 1. С. 29.
9. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 512 с.
10. Hildebrand J., Prausnitz J., Scott R. Regular and related solutions. The solubility of gases, liquids, and solids. N.Y.: Reinhold, 1970. 228 p.
11. Thompson J.B., Jr. // Res. Geochemistry. V. 2. N.Y.: J. Wiley & Sons, Inc. 1967. P. 340.
12. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2015.
13. Aizpiri A.G., Correa J.A., Rubio R.G., Pena M.D. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 19A. P. 9003.
14. Singh R.R., Van Hook W.A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 10. P. 6088.
15. De Pablo J.J., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1988. V. 34. № 10. P. 1595.
16. McEwen B. // J. Chem. Soc. (L.). 1923. V. 123. P. 2284.
17. Kruyt H.R. // Ann. Chim. Phys. 1908. V. 31. P. 486.
18. Haller W., Blackburn D.H. // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. P. 120.
19. Nakata M., Kuwahara N., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 11. P. 4278.
20. Cox H.L., Nelson W.L., Cretcher L.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 1080.
21. Чернова Н.И., Блинова А.Б. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 7. С. 1792.
22. Simons J.H., Dunlap R.D. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 3. P. 335.
23. Rothmund V. // Z. Phys. Chem. 1898. B. 28. S. 433.
24. Thompson J.B., Jr., Waldbaum D.R. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1969. V. 33. P. 671.
25. Myrat C.D., Trappeniers N.J., Schoyten J.A. // Physica A. 1978. V. 94. P. 559.
26. Sorensen C.M., Semon M.D. // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. № 1. P. 340.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.183:678.664

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В СИСТЕМЕ СОРБЕНТ–ВОДА

© 2001 г. Т. И. Тихомирова, П. Н. Нестеренко, А. В. Хрящевский, В. И. Фадеева

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

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

В модельной системе сорбент–вода изучена сорбция алифатических аминов (сорбент – сверхсшитый полистирол (ССПС) и кремнезем, химически модифицированный гексадецильными группами) в зависимости от pH водного раствора. Установлено, что при $\text{pH} < 7$ амины сорбируются преимущественно в протонированной форме. Рассчитаны константы распределения протонированной ($K_D^{\text{BH}^+} = 0.027 \pm 0.003$) и молекулярной ($K_D^{\text{B}} = 0.102 \pm 0.004$) форм *n*-бутиламина в системе ССПС–вода.

Первичные длинноцепочные алифатические амины (АА) являются катионными поверхностно-активными веществами и широко применяются в цветной металлургии, дорожном строительстве, нефтедобыче, производстве минеральных удобрений и т.п., например, в качестве реагентов-собираателей в производстве калийных удобрений [1]. Природные и технические воды, как правило, обогащены более низкомолекулярными их гомологами (C_8 – C_{16}) вследствие их большей растворимости в воде, поэтому задача концентрирования и определения АА в воде включает именно эти амины.

Коэффициент концентрирования аминов зависит от многих факторов, таких, как строение и дифильная природа их молекул, сорбционная активность как к неполярным и слабополярным, так и к сильнополярным сорбентам, а также в значительной степени от их формы существования в водных растворах. В данной работе изучена сорбция протонированных и молекулярных форм аминов на сверхсшитом полистироле (ССПС), а также на кремнеземе химически модифицированном (ХМК) гексадецильными группами, в зависимости от pH водного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный водный раствор *n*-бутиламина с концентрацией 2.5×10^{-2} М готовили растворением точной навески в 0.1 М соляной кислоте при нагревании. Растворы с меньшими концентрациями готовили непосредственно перед применением разбавлением исходных растворов дистиллированной водой или этанолом. Для дериватизации амина использовали 7-хлор-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (НБД-хлорид) (Regis, США), исходный раствор которого готовили растворением точной навески в этаноле. В качестве сорбентов приме-

няли химически модифицированный кремнезем с привитыми гексадецильными углеводородными радикалами Диасорб C_{16} (АО Биохиммак), а также ССПС (Purolite Int. Ltd, Великобритания). Основные характеристики этих сорбентов приведены в табл. 1.

Для определения амина в водных растворах в виде НБД-производных использовали жидкостной хроматограф “Миллихром 1-А” со спектрофотометрическим детектором и хроматографической колонкой 2×120 мм, заполненной сорбентом Диасорб 130 C_{16} Т с размером частиц 9 мкм (АО Биохиммак).

Методика дериватизации амина НБД-хлоридом [2]. В полиэтиленовую пробирку емкостью 1.5 мл последовательно добавляли 0.8 мл водного раствора амина с общей концентрацией 5×10^{-4} – 1×10^{-3} М, 0.1 мл 0.25 М раствора NaHCO_3 и 0.1 мл 1%-ного раствора НБД-хлорида в этаноле. Пробирку герметично закрывали и встряхивали в течение нескольких секунд, после чего выдерживали в термостате при 70°C в течение 30 мин. После охлаждения реакционной смеси полученные про-

Таблица 1. Характеристики изученных сорбентов

Характеристика	Диасорб 130 C_{16}	ССПС
Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	300	800–1000
Суммарный удельный объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	1.00–1.25	1.0–1.1
Средний диаметр пор, нм	13	100, 1
Содержание привитого углерода, %	14–15	
Степень сшивки, %		100
Размер частиц, мкм	60–100	75–125

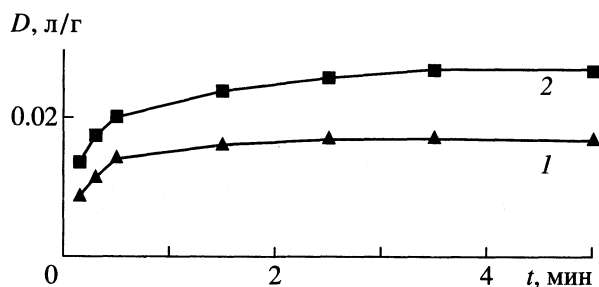


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения *n*-бутиламина в системах Диасорб C₁₆/вода (1), ССПС/вода (2) от продолжительности встряхивания; pH 6.5, *c* = 1 мМ, *m*_{ССПС} = 0.02 г, *m*_{C₁₆} = 0.05 г, *V*_В = 5 мл.

изводные анализировали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

Для определения аминов использовали видоизмененную методику [2]. Подвижная фаза 55 об. % ацетонитрила в воде, объемная скорость элюирования 0.2 мл/мин, объем вводимой пробы 10 мкл. Спектрофотометрическое детектирование проводили при 342 нм, чувствительность детектора 0.2 опт. ед. Коэффициенты уравнения $h, \text{мм} = a + bc$ градуировочного графика равны $a = (-2 \pm 7) \times 10^{-2}$ и $b = (2.9 \pm 0.7) \times 10^6$, диапазон концентраций $(0.5\text{--}1.0) \times 10^{-3}$ М.

Методика сорбции в статических условиях. Точные навески сорбента помещали в пробирки емкостью 10 мл и добавляли 5 мл водного раствора амина. При необходимости pH раствора регулировали добавлением 0.1 М растворов HCl или NaOH. Пробирки герметично закрывали и встряхивали до установления равновесия. После этого раствор от сорбента отделяли декантацией, концентрацию амина в водной фазе определяли методом ОФ ВЭЖХ в виде НБД-производного. Удельную сорбцию амина рассчитывали по формуле

$$a = (c_0 - c)V/m,$$

где *a* – удельная адсорбция амина, ммоль/г; *c*₀ и *c* – соответственно исходная и равновесная концентрации в растворе, мМ; *V* – объем водного раствора, л; *m* – масса навески сорбента, г. Значения pH раствора контролировали до и после установления сорбционного равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

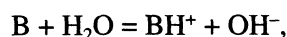
Время установления сорбционного равновесия при сорбции органических веществ из водных растворов на гидрофобных сорбентах в статических условиях зависит от целого ряда факторов: природы и структуры сорбента (диаметр пор *d*_п, удельной поверхности *s*_{уд} и зернения), природы сорбируемых веществ, а также от условий проведения эксперимента (соотношения массы сорбен-

та и объема водной фазы, концентрации сорбата, интенсивности встряхивания и т.п.). С практической точки зрения, время установления сорбционного равновесия необходимо определять в тех же условиях эксперимента, в которых планируется дальнейшее изучение сорбции.

Для определения времени контакта фаз, необходимого для установления сорбционного равновесия, были получены зависимости коэффициентов распределения *n*-бутиламина в системах ССПС/вода и Диасорб C₁₆/вода от продолжительности встряхивания (рис. 1). Для установления сорбционного равновесия на ССПС требуется не более 2–3 мин, а на ХМК – не более 1 мин, что согласуется с данными [1, 3]. Несколько большее время в случае ССПС объясняется наличием в его структуре микропор с *d*_п = 1 нм, а также гораздо большим значением *s*_{уд}. В дальнейшем при изучении сорбции амина на ССПС и ХМК Диасорб C₁₆ в статических условиях время контакта фаз равнялось 5 мин.

Коэффициенты распределения органических веществ, способных в зависимости от кислотности среды находиться в растворе либо в молекулярной форме, либо в ионизированной, существенно образом зависят от pH. Выбор *n*-бутиламина в качестве модельного соединения обусловлен высокой растворимостью как протонированной, так и молекулярной формы бутиламина в воде, что позволяет исключить возможное влияние мицеллообразования в растворе на коэффициенты распределения во всем изученном интервале значений pH.

Коэффициенты распределения *n*-бутиламина в системах ССПС/вода и Диасорб C₁₆/вода увеличиваются с ростом pH водного раствора (рис. 2). Как известно, химически модифицированные кремнеземы нестабильны в умеренно- и сильнощелочных средах [4], поэтому сорбцию *n*-бутиламина на ХМК изучали при pH < 9.5. Наиболее резкое изменение *D* в зависимости от pH происходит при pH 10–11, т.е. когда амин находится в молекулярной форме, что согласуется со значением константы основности бутиламина *K*_б = 4.0 × 10⁻⁴. Поскольку сорбция *n*-бутиламина на ХМК происходит в ограниченном интервале pH, для детального описания сорбционного поведения амина были рассмотрены сорбционные равновесия в системе ССПС/вода. В водных растворах амина имеет место следующее равновесие:



константа равновесия которого

$$K_b = [\text{BH}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}]. \quad (1)$$

В общем случае на гидрофобной поверхности ССПС могут сорбироваться как молекулярная, так и протонированная формы амина [1, 5], при этом сорбционное равновесие для обеих форм

описывается соответствующими константами распределения:

$$K_D^B = a^0/[B] \quad \text{и} \quad K_D^{BH^+} = a^+/[BH^+], \quad (2)$$

где a^0 и a^+ – удельная сорбция соответственно молекулярной и протонированной форм амина, ммоль/г. Коэффициент распределения D , определяемый непосредственно из экспериментальных данных, выражается уравнением

$$D = (a^0 + a^+)/([B] + [BH^+]). \quad (3)$$

При подстановке в (3) выражений для a^0 , a^+ , $[B]$ и $[BH^+]$ из уравнений (1), (2) получается зависимость коэффициента распределения амина от концентрации ионов водорода в водном растворе:

$$D = \frac{K_D^B K_w + K_b K_D^{BH^+} [H^+]}{K_w + K_b [H^+]}. \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет с помощью метода регрессионного анализа рассчитать значения K_D^B и $K_D^{BH^+}$ на основании экспериментальной зависимости D от рН (рис. 2) с использованием программного обеспечения Microcal Origin 3.5 ($n = 5$, $p = 0.95$, $r = 0.992$). Получены значения $K_D^B = 0.102 \pm 0.004$ л/г и $K_D^{BH^+} = 0.027 \pm 0.003$ л/г. Коэффициент корреляции, равный 0.992 согласно уравнению (4) величин D и $[H^+]$, указывает на хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных данных.

Для однозначной интерпретации результатов изучения сорбции амина необходимо определить границы интервала рН, в которых молекулы амина сорбируются преимущественно в протонированной и молекулярной формах. Долю протонированной формы амина в растворе при данном значении рН можно оценить с помощью выражения

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]} = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]}. \quad (5)$$

Долю протонированной формы амина на поверхности сорбента $\alpha_{BH^+}^s$ можно выразить через величины K_b , K_D^B и $K_D^{BH^+}$, используя уравнения (1), (2),

$$\alpha_{BH^+}^s = \frac{a^+}{a^+ + a^0} = \frac{K_b K_D^{BH^+}}{K_b K_D^{BH^+} + K_D^B [OH^-]}. \quad (6)$$

На рис. 3 представлены зависимости α_{BH^+} и $\alpha_{BH^+}^s$ от рН в водном растворе и на поверхности ССПС, рассчитанные по уравнениям (5), (6). Согласно рис. 3, при значениях рН водного раствора ниже 7

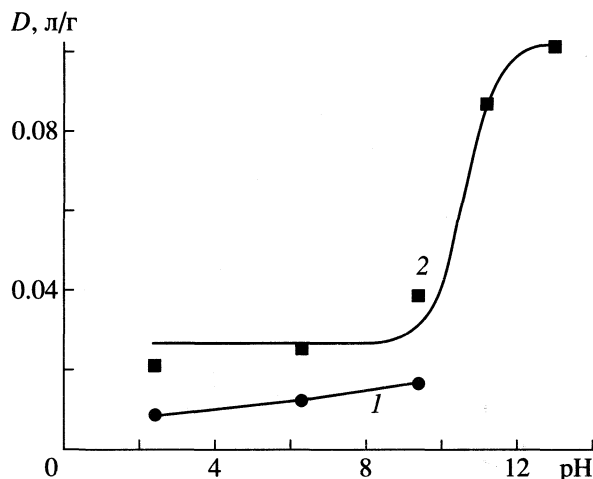


Рис. 2. Зависимости коэффициента распределения *n*-бутиламина в системах Диасорб С₁₆/вода (1) и ССПС/вода (2) от рН водного раствора. Точки – эксперимент, линия 2 – расчет по уравнению (4); $c = 1$ мМ, $m_{\text{ССПС}} = 0.02$ г, $m_{\text{C16}} = 0.05$ г, $V_B = 5$ мл.

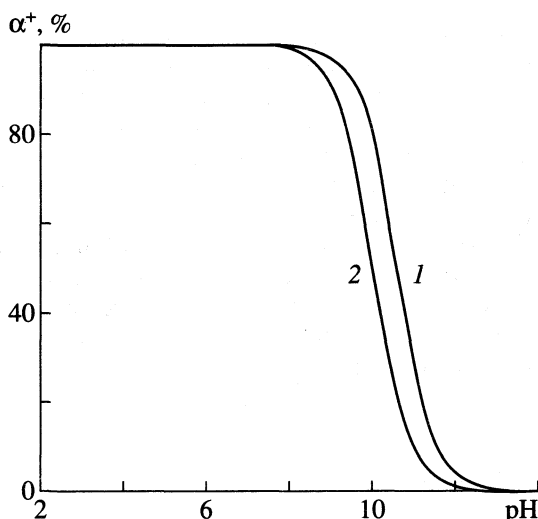


Рис. 3. Зависимости доли ионизированных молекул *n*-бутиламина в водном растворе (1) и на поверхности ССПС (2) от рН водного раствора, рассчитанные по уравнениям (5) и (6).

как в водном растворе, так и на поверхности ССПС практически весь амин находится в протонированной форме, доля молекулярной формы не превышает 0.1%.

Значения констант основности аминов с различной длиной углеводородной цепи довольно близки. Так, например для *n*-октиламина и *n*-додециламина они составляют $(4.0 - 4.4) \times 10^{-4}$. Очевидно, что при рН < 7 не только *n*-бутиламин, но и его гомологи с большой длиной углеводородной цепи преимущественно будут сорбироваться в протонированной форме. На практике, как пра-

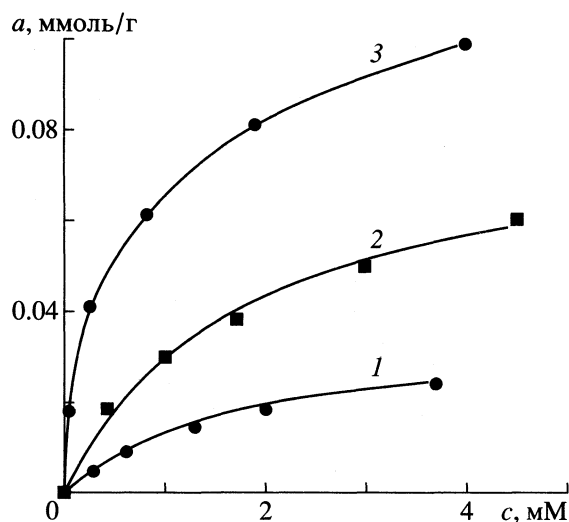


Рис. 4. Изотермы адсорбции *n*-бутиламина (1), *n*-октиламина (2) и *n*-додециламина (3) на Диасорбе С₁₆ из водного раствора; рН 6.5 $m_{C16} = 0.05$ г, $V_B = 5$ мл.

вило, возникает необходимость концентрирования аминов из довольно разбавленных водных растворов со значением рН, близким к нейтральному, поскольку повышение рН для увеличения коэффициентов распределения при концентрировании может привести к значительным потерям аминов, особенно их более высокомолекулярных гомологов, вследствие адсорбции на внутренней поверхности колб, шлангов, насосов и т.п. Исходя из этого, можно рекомендовать наиболее оптимальное значение рН для сорбционно-концентрирования, равное 6.5.

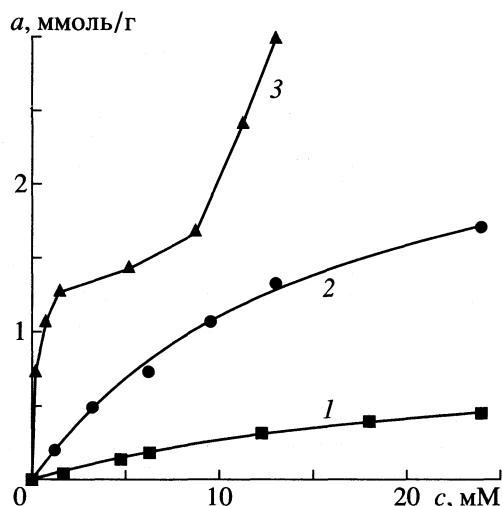


Рис. 5. Изотермы адсорбции *n*-бутиламина (1), *n*-октиламина (2) и *n*-додециламина (3) на ССПС из водного раствора; рН 6.5, $m_{ССПС} = 0.02$ г, $V_B = 5$ мл.

Изотермы адсорбции аминов из водных растворов при рН 6.5 на ХМК Диасорб С₁₆ и ССПС приведены на рис. 4 и 5. В области равновесных концентраций (0.01–5 мМ (для ССПС) и 0.01–1 мМ (для ХМК Диасорб С₁₆)) аминов в водном растворе изотермы линейны. Значения коэффициентов распределения (табл. 2) были рассчитаны линейным МНК с использованием линейной формы уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{Dc}, \quad (7)$$

где a – удельная адсорбция амина, ммоль/г; c – равновесная концентрация амина в водном растворе, мМ; a_m – сорбционная емкость, ммоль/г.

В изученном интервале концентраций для ССПС на плато насыщения выходит только изотерма адсорбции *n*-додециламина. Дальнейшее увеличение адсорбции *n*-додециламина, связанное с началом полимолекулярной адсорбции, происходит в области равновесных концентраций амина (8 мМ), тогда как значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для *n*-додециламина составляет 12 мМ [6]. Это явление можно объяснить преимущественной ассоциацией молекул амина на поверхности ССПС при его равновесной концентрации в водном растворе ниже ККМ [5].

Вид изотермы меняется при адсорбции *n*-додециламина на ССПС из щелочного водного раствора с рН 13, когда амин находится преимущественно в молекулярной форме (рис. 6). Изотерма адсорбции *n*-додециламина практически выходит на плато при равновесной концентрации амина в

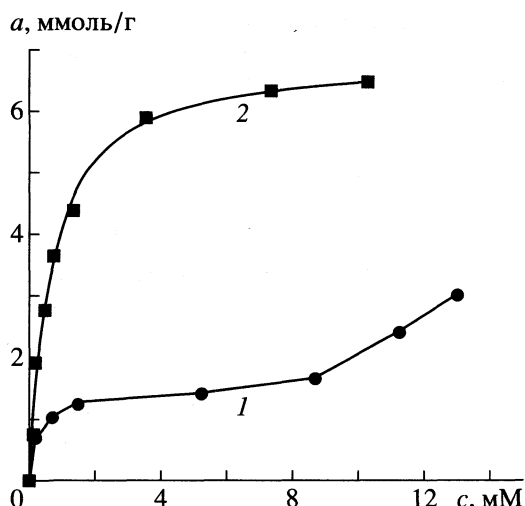


Рис. 6. Изотермы адсорбции *n*-додециламина на ССПС при различных значениях рН водного раствора: 1 – 6.5, 2 – 13.0, $m_{ССПС} = 0.02$ г, $V_B = 5$ мл.

Таблица 2. Коэффициенты распределения (D , л/г) аминов в системах ССПС/вода и Диасорб C_{16} /вода при рН 6.5 ($n = 5$, $p = 0.95$)

Амин	ССПС	Диасорб C_{16}
<i>n</i> -Бутиламин	0.030 ± 0.005	0.017 ± 0.004
<i>n</i> -Октиламин	0.19 ± 0.02	0.059 ± 0.009
<i>n</i> -Додециламин	9.4 ± 0.6	0.52 ± 0.05

растворе 3 мМ, при этом $a_m \approx 6.3$ ммоль/г. Изменение сорбционного поведения аминов связано, вероятно, с изменением растворимости аминов в воде в молекулярной и протонированной формах. Уменьшение растворимости (увеличение гидрофобности) молекулярной формы приводит к росту коэффициента распределения и емкости сорбентов по сравнению с протонированной формой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомирова Т.И., Хрящевский А.В., Фадеева В.И. и др. // Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 365.
2. Хрящевский А.В., Шпигун О.А., Нестеренко П.Н. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 727.
3. Староверов С.М., Сердан А.А., Малиновский В.М., Лисичкин Г.В. // ЖВХО им. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 296.
4. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
5. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 255 с.
6. Александрович Х.М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. Минск: Наука и техника, 1973. 296 с.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ГАЗОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ГЛИОКСАЛЯ
С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2001 г. Л. В. Серебrenников, А. В. Головкин, М. В. Полякова, В. Ф. Шевельков

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

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Приведены результаты изучения спектров ИК-хемилюминесценции продуктов реакции мономерного глиоксаля и пероксида водорода в атмосфере азота и воздуха при давлении 0.5 атм. Проведено предварительное отнесение спектров к переходам молекул оксида и диоксида углерода и воды. Показано, что в результате реакции оксид углерода образуется в состояниях с высоким колебательным квантовым числом ($v \leq 12$), а у образующихся молекул диоксида углерода заселяется полиада Ферми, лежащая выше основного уровня на $10\,100\text{--}10\,270\text{ см}^{-1}$. Обсуждены суммарный механизм реакции и процессы колебательной релаксации.

Настоящая работа, как и предыдущая [1], посвящена изучению реакции мономерного глиоксаля с пероксидом водорода. В жидкой фазе при нормальных условиях эта реакция протекает бурно, с выделением больших объемов газообразных продуктов, причем при проведении реакции при нормальных условиях образуются CO_2 , H_2 , CO и H_2O . Канал реакции, приводящий к образованию CO_2 и H_2 термодинамически более выгоден [1], однако, в обычных условиях образуются все перечисленные молекулы. В спектре поглощения газообразных продуктов, собранных в газовую кювету при нормальных условиях, регистрируются только полосы CO и CO_2 с сопоставимыми интенсивностями. Особенный интерес [1] в этой системе вызывает распределение образующих молекул CO , CO_2 , воды и водорода по колебательным уровням и процессы колебательной релаксации, в том числе излучательные.

В данной работе изучены спектры ИК-хемилюминесценции газофазных продуктов реакции глиоксаля и пероксида водорода в среде азота и воздуха при давлениях ~ 0.5 атм и проведен предварительный анализ полученных спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка. Схема реактора представлена на рис. 1. Жидкие реагенты дозировано подавались двумя пластиковыми шприцами с электроприводом, синхронно смещающим оба поршня, на стеклянный капилляр, где и проходила реакция. Излучение газообразных продуктов собиралось сферическим зеркальным объективом, установленным за задним окном реактора, и попадало на зеркало осветителя фурье-спектрометра IFS-113V с опти-

кой из КВг для регистрации спектра. Таким образом, реактор был включен в оптическую схему прибора как осветитель. Переделка прибора свелась к дополнительному окну в вакуумном кожухе прибора, удалению источника света и развороту зеркал осветителя, обеспечивающих попадание параллельного пучка на светоделитель.

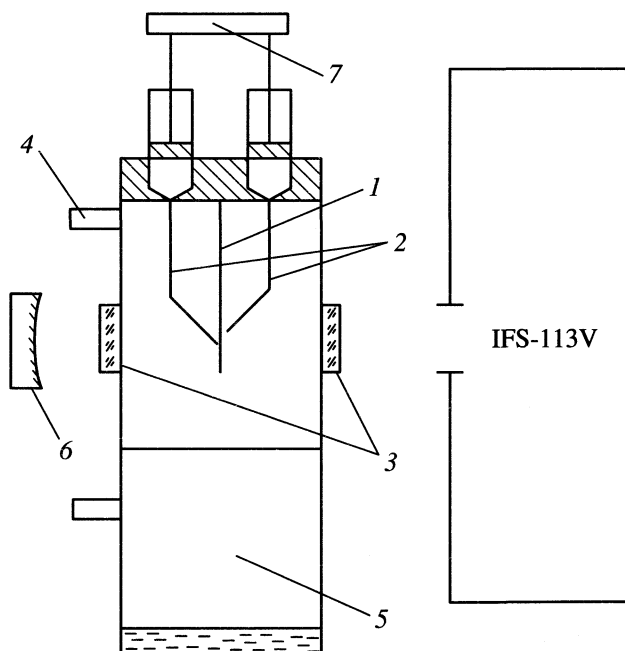


Рис. 1. Принципиальная схема реактора – источника спектра; 1 – стеклянный капилляр, на котором идет реакция, 2 – шприцы с электроприводом для подачи реагентов, 3 – оптические окна, 4 – ввод газа, 5 – лотушка с водой для растворения продуктов реакции, 6 – сферический объектив, согласованный с объективом осветителя, 7 – механизм электропривода шприцов.

Юстировка дополнительного сферического зеркала и зеркал осветителя производилась по максимуму сигнала от нагретой нихромовой проволоки, установленной в реактор на место стеклянного капилляра. На дне реактора находилась плоская емкость с водой для поглощения растворимых газов, что позволяло избежать накапливания в установке взрывоопасных побочных продуктов. Давление в реакторе поддерживалось комбинацией откачки водоструйным насосом в нижней части и напуска (азота или воздуха) через игольчатый вентиль выше области реакции. Постоянный поток газа необходим для удаления образующегося при реакции тумана, поглощающего ИК-излучение колебательно-возбужденных продуктов. Экспериментальным путем было определено, что оптимальное для данной схемы эксперимента давление в реакторе ~ 0.5 атм. При использовании начального давления, близкого к атмосферному, за счет образования при реакции больших объемов газообразных продуктов происходило интенсивное разбрызгивание реагентов, которые из-за этого не попадали в зону реакции, а оседали на стенках и окнах реактора, затрудняя регистрацию спектров. При чрезмерно низком давлении струя глиоксаля успевала испариться до попадания в реакционную зону, поэтому реакция шла в основном в газовой фазе, а продукты образовывались не столько в фокусе оптической системы, сколько в отдаленных частях установки. При этом регистрируемый сигнал существенно ослаблялся.

Реагенты и описание реакции. Использовался промышленный пероксид водорода с концентрацией 95–98% и 40–50%-ный раствор мономерного глиоксаля в оксалилхлориде. Использование чистого мономерного глиоксаля приводит к осложнениям как вследствие склонности его к полимеризации в присутствии следов воды, так и вследствие высокой скорости реакции, что делает практически невозможным достижение стационарности процесса (см. ниже). Оксалилхлорид также реагирует с жидким пероксидом водорода по аналогичному механизму, однако, эта реакция протекает существенно медленнее, спектры хемилюминесценции слабее и не мешают регистрации спектров глиоксальной системы. (Результаты изучения системы оксалилхлорид–пероксид водорода будут опубликованы отдельно.) Несмотря на использование разбавленного глиоксаля, нам не удалось добиться полной стационарности процесса. Даже при низкой скорости подачи каждого из реагентов (0.5 мл/мин; при меньшей скорости раствор глиоксаля успевал испариться до попадания в зону реакции) давление в реакторе менялось периодически, т.е. фактически реакция шла в капельном режиме. Газообразные продукты, образовавшиеся при слиянии двух капель реаген-

тов, “сдували” следующие порции реагентов, при этом давление в реакторе (по манометру) возрастало на несколько десятков мм рт. ст. Затем эта “волна” откачивалась насосом и процесс повторялся. Периодичность скачков давления составляла несколько секунд.

Регистрация спектров. Для усреднения условий в зоне реакции спектры регистрировались в течение нескольких минут, при этом общее число сканов составляло от 50 до 100. Время одного скана ~ 0.1 с, спектральное разрешение 4 см^{-1} , область $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Использовалась стандартная программа вычитания фона и ручная синхронизация частоты сканирования с частотой скачков давления в реакторе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены спектры продуктов реакции глиоксаля с пероксидом водорода в азоте (64 скана) и воздухе (87 сканов) во всем регистрируемом диапазоне. Наиболее интенсивные полосы спектра связаны с испусканием молекул диоксида углерода. Это прежде всего полосы в области $2200\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$, самые интенсивные в спектре, полученном в воздушной среде, причем максимальную интенсивность имеют низкочастотные компоненты, тогда как в азотной атмосфере более интенсивна полоса 2262 см^{-1} . Эта полоса связана с секвенцией по антисимметричному колебанию. Ниже будет сделана попытка оценить верхние уровни соответствующих переходов. Вторая по интенсивности в воздухе, и первая в азоте, система полос наблюдается в области $650\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$. Как видно из рис. 2, на воздухе наиболее интенсивны полосы около 660 см^{-1} , что соответствует чисто деформационному колебанию, в азоте интенсивнее всего широкая слабо структурированная полоса с центром 825 см^{-1} , испускание в области $940\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ менее интенсивно. Несколько полос наблюдалось в области $680\text{--}730 \text{ см}^{-1}$, соответствующей разностным переходам типа $(n, m, k) - (n - 1, m + 1, k)$ молекул CO_2 . В диапазоне $1200\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ зарегистрирована разрешенная вращательная структура, связанная с излучением молекулами воды [2]. В “воздушном” спектре наблюдается также полоса в области $3300\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$. Между 1600 и 2000 см^{-1} зарегистрировано излучение довольно сложной структуры. Ряд линий здесь совпадает с частотами переходов CO (см., например, [3]).

Наконец, в области $2450\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ видна (в “воздушном” спектре) относительно слабая регулярная структура, скорее всего связанная с излучением молекулами HCl, образующимися при реакции оксалилхлорида с пероксидом водорода.

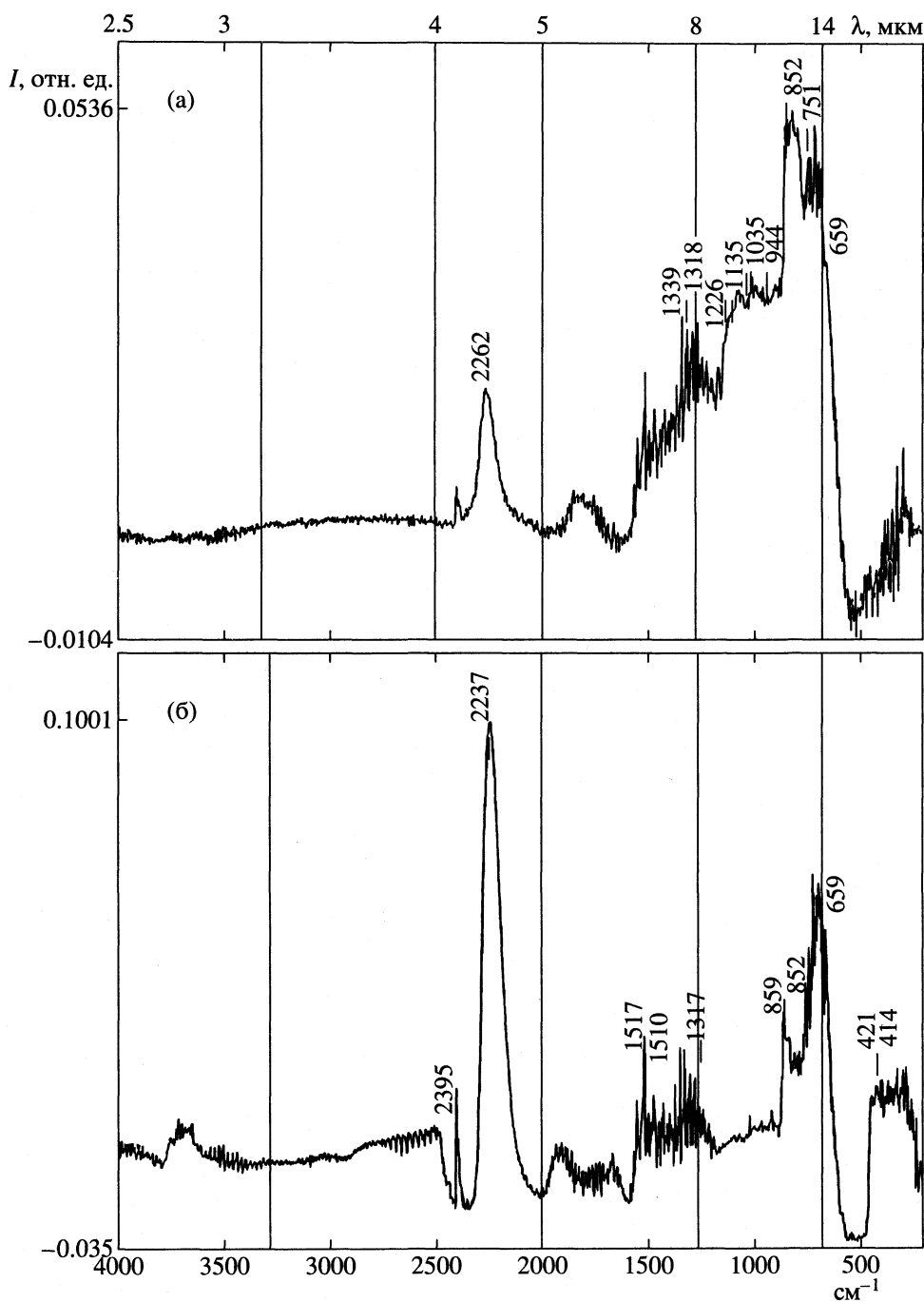


Рис. 2. Спектры в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, полученные в атмосфере азота (а) и воздуха (б).

Молекулы CO и CO_2 . В эмиссионных ИК-спектрах колебательно-возбужденных молекул диоксида углерода могут проявляться переходы нескольких типов. Часть из них попадает в исследованный в настоящей работе диапазон. Это, прежде всего, переходы, связанные с фундаментальными колебаниями, т.е. $(\nu_1, \nu_2, \nu_3) - (\nu_1, \nu_2, \nu_3 - 1)$ и $(\nu_1, \nu_2 - 1, \nu_3)$, в областях 2350 и 650 см^{-1} соответственно. Переходы типа $(\nu_1, \nu_2, \nu_3) - (\nu_1 + 1,$

$\nu_2, \nu_3 - 1)$ и $(\nu_1, \nu_2 + 2, \nu_3 - 1)$ – аналоги основных лазерных переходов в CO_2 – должны проявляться ниже 1100 см^{-1} , а $(\nu_1, \nu_2, \nu_3) - (\nu_1, \nu_2 + 1, \nu_3 - 1)$ – ниже 1700 см^{-1} . Чем выше по энергии исходные колебательные уровни, тем ниже (вследствие влияния ангармоничности) лежат соответствующие переходы в спектре, причем для разных типов переходов сдвиги частот в зависимости от колебательных квантовых чисел весьма существенно

различаются, что делает возможным по положению полос судить о том, какие колебательные состояния заселены.

В нашей работе в атмосфере азота наиболее интенсивные полосы CO_2 наблюдаются в области $800\text{--}860\text{ см}^{-1}$ (рис. 3а). Данная область отстоит достаточно далеко от основных хорошо известных переходов молекул диоксида углерода, происхождение этих полос не может быть связано ни с одним из фундаментальных колебаний, поэтому их анализ может быть проведен с большей достоверностью, чем, например полос в области частоты антисимметричного колебания, где сдвиг полосы относительно перехода $001\text{--}000$ сравнительно невелик. Исходя из этого, на отнесении полос $800\text{--}860\text{ см}^{-1}$ может базироваться интерпретация всего остального спектра. Определенная проблема здесь связана с невозможностью прямого сопоставления эксперимента с расчетом, основанным на известных молекулярных постоянных, поскольку многочисленные резонансы Ферми в области энергии колебательных состояний выше 6000 см^{-1} не позволяют получить точные значения частот, удается только оценивать области переходов.

Отнесение выполнялось путем машинного перебора всех разрешенных колебательных переходов в области частот, отвечающих разности энергий верхнего и нулевого состояния $\nu' < 14000\text{ см}^{-1}$ без учета резонанса Ферми (учитывались гармонические частоты, первые ангармоничности и постоянная l -расщепления [4]). Анализ полученных при этом данных показал, что в области $800\text{--}860\text{ см}^{-1}$ могут излучать только полиады, включающие состояния с высокими значениями ν_2 , т.е. с сильно возбужденным деформационным колебанием. При этом ангармоничности, связанные с антисимметричным колебанием, играют существенно меньшую роль. Самая низкая по энергии полиада Ферми, переходы из которой перекрывают указанную область, лежит выше $(0, 0, 0)$ уровня CO_2 на $10100\text{--}10270\text{ см}^{-1}$ – это состояния $(0, 12, 1)$, $(1, 10, 1)$, $(2, 8, 1)$ и т.д., которые, комбинируя с состояниями $(1, 12, 0)$, $(0, 14, 0)$, $(2, 10, 0)$, $(1, 12, 0)$, $(3, 8, 0)$, $(2, 10, 0)$ и т.д., могут дать в спектре картину, воспроизводящую эксперимент.

Подтверждением предполагаемого варианта отнесения служит то, что переходы из этой полиады в области $2200\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ разумным образом совпадают с наблюдаемыми, в частности длинноволновая граница секвенции в этой области находится при 2247 см^{-1} , тогда как в спектре, полученном в воздухе и явно имеющем другой исходный уровень, эта граница ниже 2237 см^{-1} (рис. 4а, 4б). То, что в азотной атмосфере излучение связано с более высокими, чем 10270 см^{-1} , состояниями

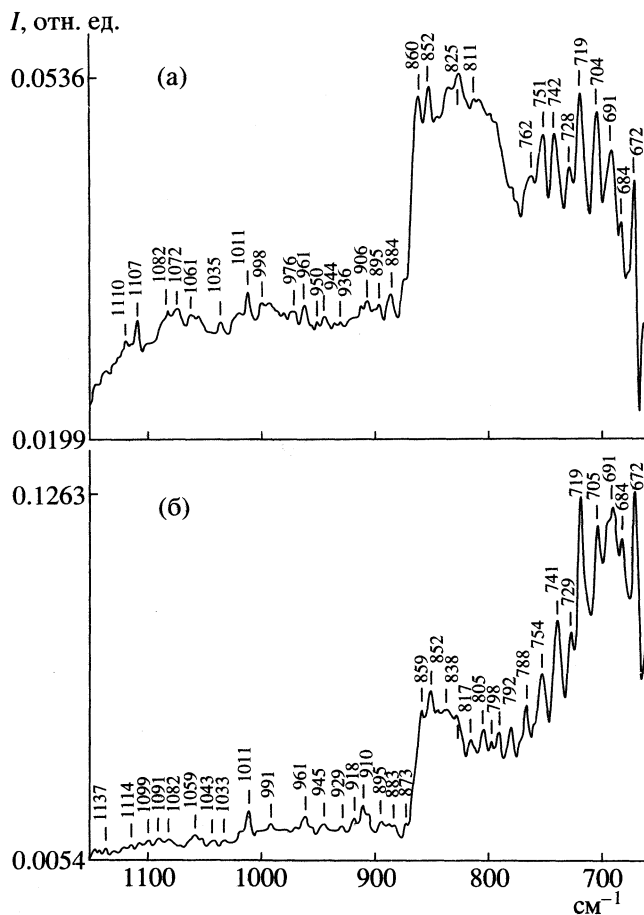


Рис. 3. Спектр в области $660\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ в азоте (а) и в воздухе (б).

CO_2 , вообще говоря, не исключено, однако в этом случае довольно трудно объяснить контур полосы в области 2250 см^{-1} , поскольку положение ее длинноволновой границы достаточно однозначно коррелирует с энергией верхнего состояния, так что для состояний с энергией выше 10270 см^{-1} эта граница должна смещаться в сторону меньших частот.

Таким образом, за основу интерпретации всего наблюдаемого спектра мы принимаем отнесение испускания CO_2 в атмосфере азота, полагая при этом, что в реакции образуются молекулы диоксида углерода с полной колебательной энергией $G(\text{CO}_2) = 10000\text{--}10270 + G(0) \approx 12700\text{ см}^{-1}$. Кроме того, используя картину спектра в области антисимметричного колебания, можно сделать важную для дальнейшей интерпретации оценку. Дело в том, что некоторые участки спектра, в частности в области испускания молекул CO (рис. 5а, 5б), заставляют предположить, что вращательная температура излучающих молекул существенно ниже комнатной. В противном случае, при используемом разрешении 4 см^{-1} , для CO

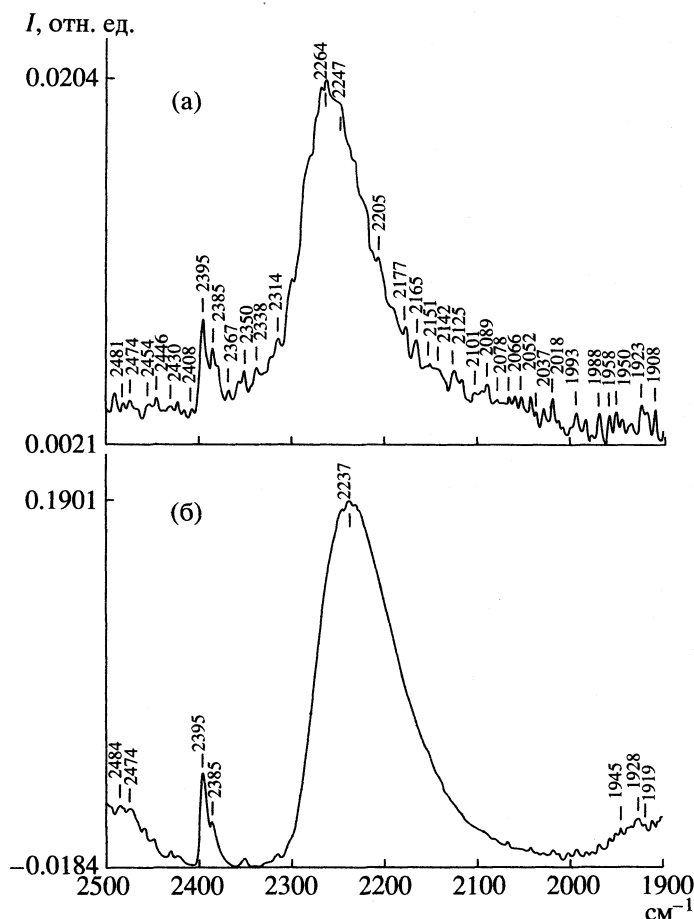


Рис. 4. Спектр в области антисимметричного колебания диоксида углерода в азоте (а) и в воздухе (б).

должна была бы наблюдаться неразрешенная вращательная структура колебательных переходов. Вместо этого видны резкие отдельные линии. Понижение вращательной температуры в зоне реакции вполне объяснимо, поскольку изучаемая реакция между двумя молекулами в конденсированной фазе приводит к образованию четырех газофазных молекул, при этом в области реакции происходит быстрое адиабатическое расширение газа, что может вызывать снижение его вращательной температуры. Другими словами, при реакции, видимо, формируется область сферической формы, в которой условия протекания безызлучательных релаксационных процессов соответствуют условиям в сверхзвуковых потоках (быстрая вращательная и медленная колебательная релаксация).

Для оценки вращательной температуры мы использовали контур одиночной полосы CO_2 $2395/2385 \text{ см}^{-1}$, которая, по-видимому, связана с самым коротковолновым переходом между соответствующими полиадами. Считая полосы 2395 и 2385 см^{-1} максимумами P - и R -ветвей, мы оценили вращательную температуру $T_{\text{вр}} \sim 48 \text{ К}$, что дает

для молекул CO значение $J_{\text{max}} = 2.4$, т.е. в испускании молекул оксида углерода должны наблюдаться переходы с малыми значениями J . Это в целом соответствует наблюдаемой картине спектра в атмосфере азота (рис. 5а). Максимум испускания молекул CO наблюдается в области колебательных переходов 12–11, 13–12 и 14–13 (отнесение проводилось путем сравнения измеренных положений линий с расчетом, основанным на известных постоянных ω_e , $\omega_e x_e$, B_e и α_e молекул CO , взятых из справочника [4]), вблизи максимума вращательная структура разрешена лишь частично. Переходы из более высоких уровней состоят, как правило, из единичных интенсивных линий P - или R -ветвей.

Все наиболее интенсивные линии и их отнесение приведены в таблице. Интересно, что в спектрах, полученных в атмосфере азота и воздуха, нет совпадений в области испускания молекул оксида углерода. Это указывает на различие в исходных заселяемых уровнях и соответственно в маршрутах колебательной релаксации. Следует отметить, что наблюдаемый спектр является наложением спектров от всех зон реакционного

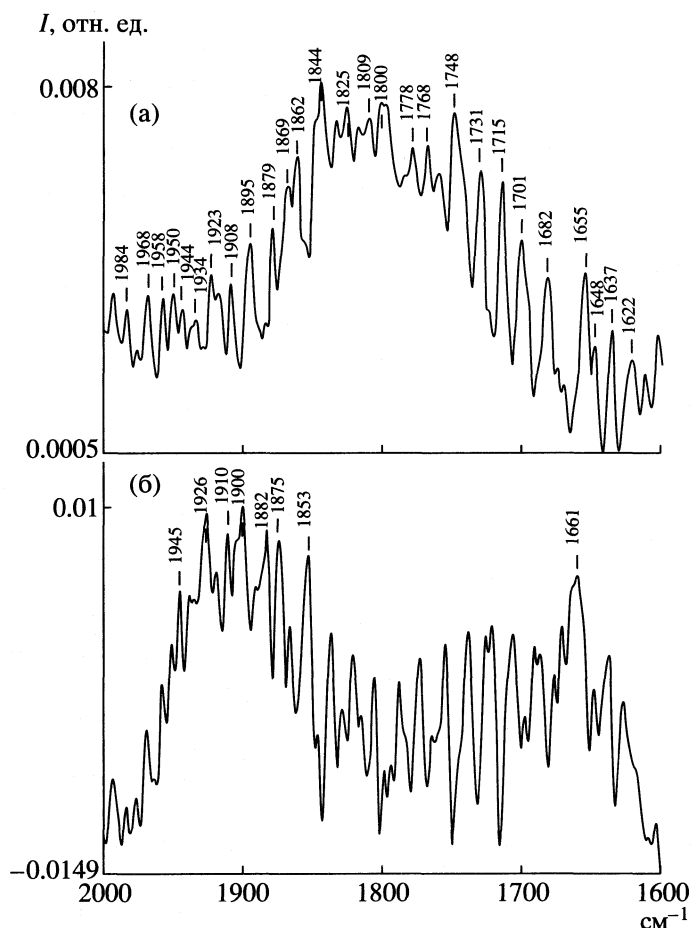


Рис. 5. Спектр в области переходов молекул оксида углерода в азоте (а) и в воздухе (б).

объема (хотя за счет использования дополнительного объектива основной вклад дает область, близкая к стеклянному капилляру, на котором происходит реакция). Этим частично объясняется сложный характер спектра и присутствие

ряда слабых линий. Кроме того, в области 1600–1700 см^{-1} некоторые из наблюдаемых полос относятся, возможно, к перпендикулярным переходам (ν_1, ν_2, ν_3) – ($\nu_1, \nu_2 + 1, \nu_3 - 1$) молекул диоксида углерода.

Линии CO (см^{-1}), наблюдаемые в спектре хемилюминесценции продуктов реакции мономерного глиоксаля с пероксидом водорода ($\Delta = \nu_{\text{эксп}} - \nu_{\text{расч}}$; * – плохо разрешенный максимум)

Линия	Отнесение	Δ	Линия	Отнесение	Δ	Линия	Отнесение	Δ	Линия	Отнесение	Δ
Реакция в атмосфере азота			Реакция в атмосфере воздуха			В атмосфере азота			В атмосфере воздуха		
1923	P2(9–8)	0.44	1945	R3(9–8)	0.48	*			1821	P1(13–12)	0.12
1908	R0(10–9)	0.47	1926	P1(9–8)	1.05	1778	R1(15–14)	0.25	1806	P5(13–12)	0.83
1895	R4(11–10)	0.60	1900	P1(10–9)	0.50	1768	P1(15–14)	0.21	1788	P3(14–13)	0.55
1879	R0(11–10)	1.9	1882	P6(10–9)	0.33	1748	R0(16–15)	0.15	1773	R0(15–14)	1.46
1869	P2(11–10)	1.4	1875	P1(11–10)	1.04	1731	P4(16–15)	0.08	1755	R2(16–15)	0.68
1862	R2(12–11)	0.95	1853	R0(12–11)	1.30	1715	P1(17–16)	0.29	1739	P2(16–15)	1.10
1844	P2(12–11)	0.08	1837	P4(12–11)	0.17	1701	P5(17–16)	0.21	1727	P5(16–15)	0.62
							или R2(18–17)	0.05		или R2(17–16)	0.64
						1682	P3(18–17)	0.45	1708	P3(17–16)	0.03

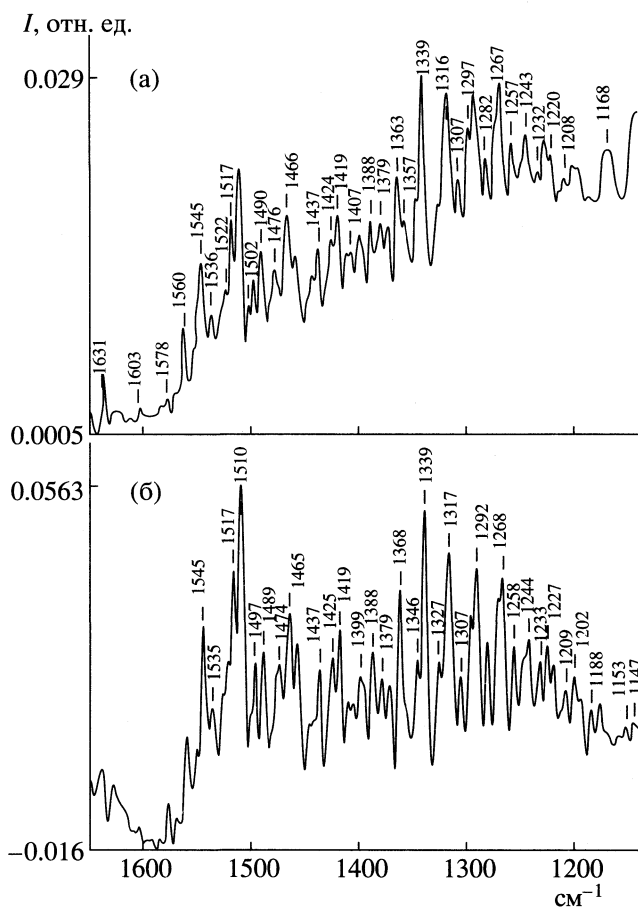


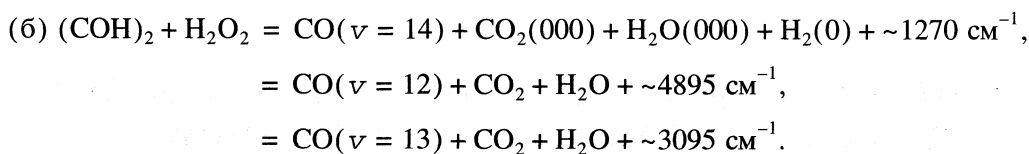
Рис. 6. Полоса 020–010 воды в азоте (а) и в воздухе (б).

При проведении реакции в воздухе картина спектра заметно изменяется. Самой интенсивной становится полоса в области антисимметричного колебания диоксида углерода, при этом ее максимум смещается в длинноволновую сторону (рис. 4б). Относительно слабая полоса 800–860 см^{-1} становится плечом на фоне более интенсивного испускания в области 670–720 см^{-1} (рис. 3б). Максимум испускания молекул СО смещается в коротковолновую сторону (рис. 5б), при этом наблюдаются другие (по сравнению со спектром в азоте) линии частично разрешенной вращательной структуры. Максимум испускания соответствует переходам 8–7, 9–8 и 10–9 молекул СО. Качественное объяснение наблюдаемых изменений состоит в том, что молекулы кислорода из воздуха, обмениваясь колебательным квантом с высоковозбужденными молекулами СО, играют роль стока энергии для высоких состояний последних, при этом максимум заселенности смещается в сторону меньших квантовых чисел. Взаимодействуя затем с молекулами CO_2 , возбужденный кислород играет роль переносчика энергии от СО, при этом заселяется полиада состояний в области 11700–11765 см^{-1}

(0, 4, 4), (1, 2, 4), (2, 0, 4). Переходы из состояний этой полиады с изменением квантового числа антисимметричного колебания на единицу дают значения частот в интервале, лежащем ниже на 15–25 см^{-1} , чем переходы из полиады в области 10200 см^{-1} , что разумным образом согласуется с наблюдаемой картиной спектра. Высокая интенсивность полосы CO_2 в области 2240 см^{-1} может в этом случае объясняться близостью к исходным состояниям уровня (0, 0, 5) (11492 см^{-1}).

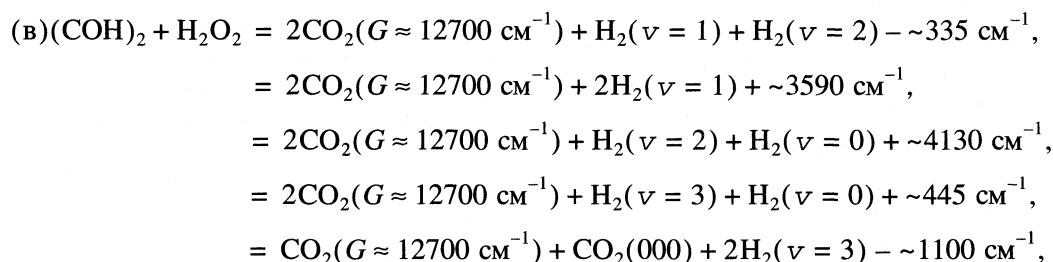
Молекулы H_2O и другие. На рис. 6 приведен спектр в области 1200–1600 см^{-1} . Три интенсивные линии 1339, 1316 и 1297 точно совпадают с известными линиями генерации воды на переходах (0, 2, 0)–(0, 1, 0) 4_{41} – 5_{50} , 5_{50} – 6_{61} и 6_{61} – 7_{40} [2]. Видно, что спектры в азоте и воздухе совпадают по частотам наблюдаемых переходов, отличаясь только абсолютной интенсивностью (вообще, спектр в воздухе более интенсивен, чем в азоте). Из распределения интенсивностей во вращательной структуре очевидно, что вращательная температура молекул воды выше, чем приведенная выше оценка. Это может объясняться меньшей скоростью вращательной релаксации или тем, что молекулы воды частично образуются в результате вторичных газозафазных реакций. Переход в области 3700 см^{-1} (рис. 2), возможно, также связан с молекулами воды. Эта полоса получена в воздушной среде, и может относиться либо к излучению ими в области антисимметричного колебания, либо к переходу в диоксиде углерода на частоте составного колебания (ν_1, ν_2, ν_3) \rightarrow ($\nu_1 - 1, \nu_2, \nu_3 - 1$) или ($\nu_1, \nu_2 - 2, \nu_3 - 1$). Еще один вариант отнесения этой полосы связан с переходами молекул СО с $\Delta\nu = 2$. Подробнее спектры в этой области будут обсуждены в работе по оксалилхлориду. Относительно слабая, плохо разрешенная структура в области 2450–2800 см^{-1} предварительно отнесена к испусканию молекулами НСІ, образующихся при реакции пероксида водорода с оксалилхлоридом, использовавшимся в качестве растворителя.

О суммарном механизме реакции. Сопоставление энергии заселяемых в результате реакции колебательных состояний оксида углерода с $\nu = 12, 13$ и 14 ($G(12) = 25046$, $G(13) = 26870$, $G(14) = 28668$ см^{-1}) с изменением энтальпии, равным для канала (а) (см. ниже) 25462, для (б) – 28856, для (в) – 32252 см^{-1} при 100 К [1], приводит к заключению о реализации канала с асимметричным распределением энергии реакции по колебательным уровням продуктов. Это может быть:



Во всех вариантах, кроме предпоследнего, энергии недостаточно для возбуждения состояния 020 молекул воды, проявляющегося в спектре, но достаточно для заселения уровней 010 и 020 молекул диоксида углерода, переходы из которых наблюдаются в области 650 см^{-1} (рис. 2). Вероятно, молекулы воды образуются в основном состоянии и затем возбуждаются или за счет процессов колебательной релаксации или при вторичных реакциях в газовой фазе. Канал, приводящий к одновременному заселению высоких уровней ок-

сида и диоксида углерода (например, $\text{CO}_2(G \approx 12700 \text{ см}^{-1}) + \text{CO}(v = 7) + \dots$), согласно полученным спектрам, маловероятен, поскольку в области 1980 см^{-1} , где должно наблюдаться испускание $\text{CO}(v = 7)$, интенсивных полос не найдено. Однако присутствие в системе колебательно-возбужденных молекул диоксида углерода доказывает существование, по меньшей мере, еще одного канала реакции, распределение колебательной энергии по продуктам которого может быть одним из следующих:



и аналогичные последнему варианты, с асимметричным распределением возбуждения по молекулам водорода и отрицательными тепловыми эффектами -150 и -865 см^{-1} для $v_1 = 1$, $v_2 = 5$ и $v_1 = 2$, $v_2 = 4$ соответственно.

Таким образом, косвенно подтверждается вывод работы [1], касающийся существования в реакции глиоксаля с пероксидом водорода, по меньшей мере, двух интермедиатов, каждый из которых приводит в результате к образованию своих продуктов. Можно предположить, что термодинамически более выгодный канал (превращение до диоксида углерода и водорода) связан с преодолением более высокого барьера, что и объясняет наблюдаемое образование значительных количеств CO . Отсутствие в спектре полос, соответствующих переходам CO из состояний с малыми значениями v , указывает на низкую вероятность процессов обмена молекул оксида углерода и водорода типа $\text{H}_2(v) + \text{CO}(v') = \text{H}_2(v-1) + \text{CO}(v'+2)$. Однако для получения более детальной информации, касающейся процессов колебательной релаксации в этой системе, необходимо в первую очередь расширить регистрируемый спектральный диапазон.

Таким образом, получены спектры ИК-хемилюминесценции газообразных продуктов реакции мономерного глиоксаля с пероксидом водо-

рода. Проведен предварительный анализ спектра, показано, что молекулы оксида и диоксида углерода образуются в результате реакции в высоких колебательных состояниях. Оценены энергии этих состояний, на основании чего сделаны некоторые выводы относительно суммарного механизма реакции. Дальнейшие исследования этой и аналогичных систем авторами настоящей работы будут направлены как на более детальное изучение спектров хемилюминесценции с целью получения более подробной информации о каналах перераспределения энергии по колебательным уровням продуктов, так и на выяснение детального механизма соответствующих химических процессов, в частности строения и кинетической устойчивости интермедиатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головкин А.В., Серебrenников Л.В., Уваров Н.А., Шевельков В.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1843.
2. Henry A., Bourcin F., Arditi I. et al. // Compt. Rend. 1968. V. 267B. № 13. P. 616.
3. Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. радио, 1978. Т. 1. С. 108–110.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 2.

СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА
ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ H_2O_2

© 2001 г. В. Л. Дрибинский, Ю. Н. Козлов

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 29.12. 99 г.

Изучено влияние ионов меди на процесс каталитического разложения пероксида водорода ионами железа. Показано, что при повышенных концентрациях меди определяющую роль в процессе играют ионы трехвалентной меди, участвующие как в реакциях продолжения, так и обрыва цепи. Оценены отношения констант скорости этих стадий.

Ускоряющее действие малых добавок ионов меди на процессы каталитического разложения H_2O_2 ионами железа и фотохимического разложения H_2O_2 связано с более эффективным окислением радикала $HO_2\cdot$ ионами Cu^{2+} , чем ионами Fe^{3+} и H_2O_2 , т.е. с катализом ионами Cu^{2+} лимитирующих стадий продолжения цепи этих процессов с участием радикала $HO_2\cdot$ [1, 2]. Как обнаружено в [3], эффективность влияния ионов Cu^{2+} на процесс фотохимического разложения H_2O_2 уменьшается при концентрации меди, превышающей 10^{-3} М. Количественные оценки показывают, что это уменьшение не может быть объяснено изменением механизма обрыва при сохранении прежних переносчиков цепи. Лишь включение в реакции обрыва нового переносчика цепи – иона Cu^{3+} , возникающего при окислении Cu^{2+} гидроксильными радикалами, позволяет дать удовлетворительное объяснение экспериментальным данным по фотохимическому разложению H_2O_2 в присутствии повышенных концентраций ионов меди [3]. Влияние повышенных концентраций ионов меди на процесс каталитического разложения пероксида водорода ионами железа в литературе специально не исследовалось. Частично этот вопрос анализировался в [4] в связи с изучением процесса каталитического разложения H_2O_2 ионами меди при $40^\circ C$.

Задача настоящей работы – изучение кинетических закономерностей процесса каталитического разложения пероксида водорода ионами железа в присутствии добавок ионов меди в концентрации, превышающей 10^{-3} М, и их интерпретация. В работе также изучен процесс при малых концентрациях Cu^{2+} и повышенных концентрациях Fe^{3+} .

Характеристики реагентов и экспериментальные методики соответствовали описанным в [1, 5]. Постоянство ионной силы раствора поддерживали добавками $NaClO_4$, для приготовления раствора которого использовали перхлорат натрия “х. ч.”.

Экспериментальные зависимости скорости разложения пероксида водорода (W_{O_2}) от концентрации меди при изменении ее в широком диапазоне при трех различных концентрациях H_2O_2 и постоянных концентрации железа (5×10^{-5} М), кислотности среды ($[HClO_4] = 0.1$ М), ионной силе ($\mu \sim 1.5$) и $25^\circ C$ приведены на рис. 1. Видно, что порядок скорости реакции по меди при малых ее концентрациях, в соответствии с [1], равен 0.5 и уменьшается, стремясь к нулевому, с ростом концентрации Cu^{2+} .

Во всем изученном диапазоне концентраций меди процесс разложения H_2O_2 является цепным, поскольку подавляется малыми добавками тетранитрометана (рис. 2), который, согласно [5], служит эффективным ингибитором цепных процессов разложения H_2O_2 . Длительности периодов индукции τ , наблюдаемые на кинетических кривых, характеризуют W_i [5]. Они не зависят от добавок меди (рис. 2). Скорость восстановления тетранитрометана, равная скорости образования иона ни-

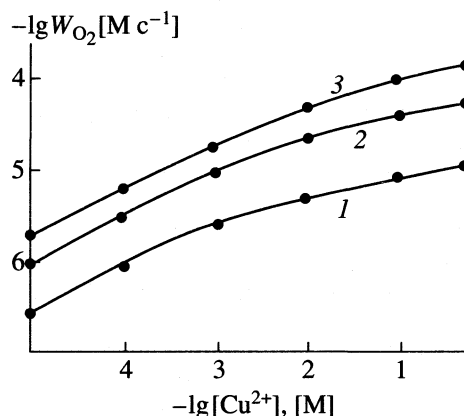


Рис. 1. Зависимости скорости реакции от концентрации Cu^{2+} при $[Fe^{3+}] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[HClO_4] = 0.1$ М, $\mu = 1.5$, $25^\circ C$ и $[H_2O_2] = 0.3$ (1), 1 (2) и 2 М (3).

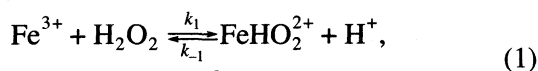
троформа, в течение периода индукции постоянна и не зависит от начальных концентраций $C(\text{NO}_2)_4$ и Cu^{2+} (см. табл. 1). Как следует из данных табл. 2, она прямо пропорциональна концентрациям Fe^{3+} и H_2O_2 и близка скорости инициирования (W_i), обусловленной вводимыми ионами железа в отсутствие добавок меди. Полученная величина W_i практически совпадает с рассчитанной для этих условий по данным [5] ($2.5 \times 10^{-9} \text{ M c}^{-1}$). Таким образом, изменения кинетических закономерностей скорости реакции, наблюдаемые на рис. 1, происходят при неизменной скорости инициирования процесса. Следовательно, они связаны с изменениями стадий продолжения и/или обрыва цепи.

Для условий экспериментов, представленных на рис. 1, согласно [5],

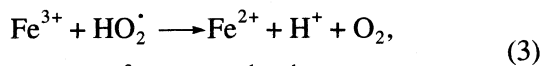
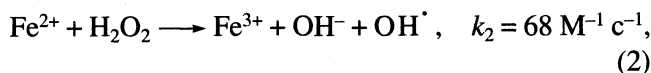
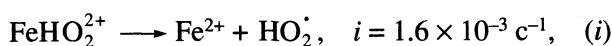
$$W_i = \chi [\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+],$$

где $\chi = 5 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ при $\mu = 1.5$ и 25°C . Это подтверждают и данные табл. 1. При малых концентрациях Cu^{2+} скорость реакции прямо пропорциональна квадратному корню из концентрации Fe^{3+} [1]. Такой же остается эта зависимость и при высокой концентрации Cu^{2+} (табл. 2). Это указывает на квадратичный механизм обрыва цепи процесса и неучастие ионов железа в реакциях продолжения и обрыва. Таким образом, в рассматриваемых условиях ионы железа лишь инициируют цепной распад H_2O_2 , а ионы меди определяют скорости реакций продолжения и обрыва, так же как и при фотохимическом разложении H_2O_2 в присутствии Cu^{2+} [2, 3]. В последнем случае свет лишь индуцирует гомолитическую диссоциацию H_2O_2 .

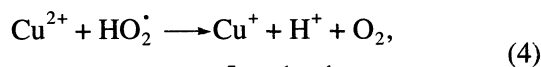
Механизм процесса при малых концентрациях Cu^{2+} может быть представлен последовательностью стадий [1, 5]:



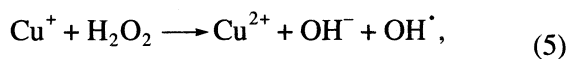
$$K_1 = 1.5 \times 10^{-3}, \quad \mu = 1.5,$$



$$k_3 = 6.5 \times 10^3 / [\text{H}^+] \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}, \quad \mu = 1.5,$$



$$k_4 = 3.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1},$$



$$k_5 = 4.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1},$$

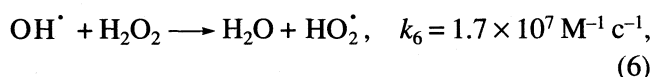
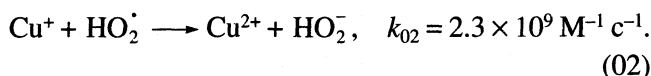
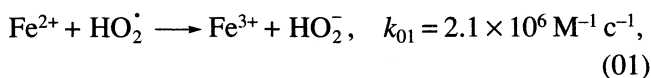


Таблица 1. Влияние концентраций реагентов на скорость восстановления $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ в течение периода индукции ($[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $\mu = 1.5 \text{ M}$, 25°C)

$[\text{Fe}^{3+}] \times 10^5, \text{ M}$	$[\text{Cu}^{2+}] \times 10^2, \text{ M}$	$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{ M}$	$[\text{C}(\text{NO}_2)_4] \times 10^4, \text{ M}$	$\frac{d[\text{C}(\text{NO}_2)_4]}{dt} \times 10^9, \text{ M c}^{-1}$
5	3	1	0.5	2.5
5	3	1	2	3.0
5	10	1	2	2.6
10	3	1	2	6.0
10	3	0.3	2	1.8
5	0	1	2	2.8

Таблица 2. Влияние малых концентраций ионов железа на скорость разложения H_2O_2 ($[\text{Cu}^{2+}] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $\mu = 1.5$, 25°C)

$[\text{Fe}^{3+}] \times 10^4, \text{ M}$	$W_{\text{O}_2} \times 10^6, \text{ M c}^{-1}$	$W_{\text{O}_2}[\text{Fe}^{3+}]^{-1/2} \times 10^4, \text{ M}^{1/2} \text{ c}^{-1}$
0.1	1.85	5.8
0.25	3.0	6
0.5	3.9	5.5
1	5.2	5.2



При $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] \gg 2 \times 10^{-3}$ реакция (3) в продолжении цепи несущественна. В таком случае превра-

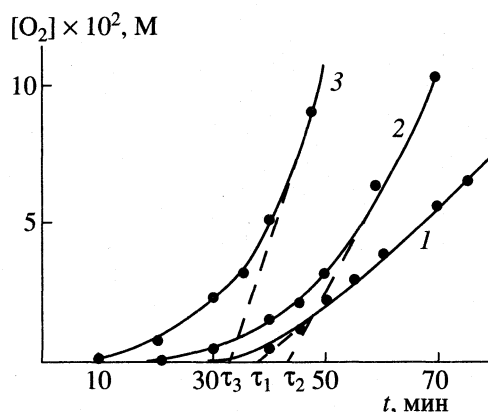


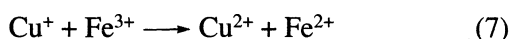
Рис. 2. Влияние добавок $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ на кинетику выделения кислорода при $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $\mu = 1.5$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ M}$, $[\text{C}(\text{NO}_2)_4] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, 25°C и различных концентрациях Cu^{2+} : 1 – 10^{-3} , 2 – $2 \cdot 10^{-2}$, 3 – 0.1 M .

щения (1), (-1), (i), (2) составляют каталитический цикл инициирования, превращения (4)–(6) – цикл продолжения цепи, (02) – реакция обрыва цепи.

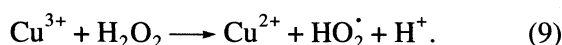
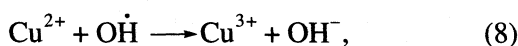
В соответствии с этим,

$$W_{02} = \left(\frac{k_i K_1 k_4 k_5 [\text{Fe}^{3+}] [\text{Cu}^{2+}]}{k_{02} [\text{H}^+]} \right)^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (I)$$

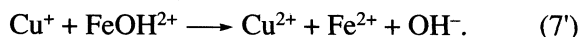
Изменение порядка скорости реакции при $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-3}$ М, как уже отмечалось выше, указывает на изменение механизма продолжения и/или обрыва. Изменение механизма продолжения цепи может быть связано с реакцией



либо с последовательностью стадий



Превращения (7) и (8) установлены в независимых исследованиях и определены их константы скорости [6, 7]. Согласно [6], в процессе окисления Cu^+ (реакция (7)) участвует ион гидролизованного железа – FeOH^{2+} ($\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$, K_2), т.е.



В соответствии с этим,

$$k_7 = k_7' K_2 / ([\text{H}^+] + K_2). \quad (II)$$

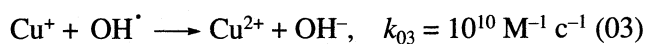
Величина эффективной константы скорости k_7 , рассчитанная по данным [6] для высокой кислотности среды и $\mu = 1.5$ (учтены зависимость K_2 от μ [8] и влияние первичного солевого эффекта на k_7'), равна $k_7 = 4.6 \times 10^5 / [\text{H}^+] \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Константа скорости реакции (8) равна $k_8 = 3 \times 10^8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [7].

Увеличение $[\text{Cu}^{2+}]$ не изменяет соотношения скоростей реакций (5) и (7), которое для условий экспериментов, представленных на рис. 1, больше шести ($W_5/W_7 > 6$). Соотношение скоростей реакций (6) и (8) становится равным единице лишь при $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 5.7 \times 10^{-2}$. Следовательно, при $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] < 5 \times 10^{-2}$ реакции (7) и (8) не могут определять скорость продолжения цепи. Таким образом, наблюдаемое при $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-3}$ изменение порядка реакции следует связать с изменением механизма обрыва.

Приняв в соответствии с этим, что основными реакциями продолжения цепи по-прежнему являются стадии (4)–(6), получим, что отношение стационарных концентраций радикалов OH^\cdot и HO_2^\cdot зависит от $[\text{Cu}^{2+}]$:

$$[\text{OH}^\cdot]/[\text{HO}_2^\cdot] = k_4 [\text{Cu}^{2+}] / k_6 [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Поэтому при увеличении $[\text{Cu}^{2+}]$ роль реакций обрыва с участием OH^\cdot по сравнению с реакциями обрыва с участием HO_2^\cdot , будет возрастать и реакция



может стать значимой в обрыве цепи. Сопоставляя скорости реакций (02) и (03), получим

$$\frac{W_{02}}{W_{03}} = \frac{k_{02} [\text{HO}_2^\cdot]}{k_{03} [\text{OH}^\cdot]} = \frac{k_{02} k_6 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{03} k_4 [\text{Cu}^{2+}]}.$$

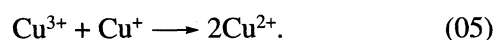
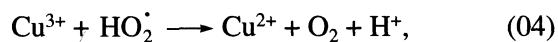
Это отношение становится равным единице лишь при $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Cu}^{2+}] = 10$. Следовательно, изменение порядков реакции, наблюдаемое при гораздо большей величине этого отношения (см. рис. 1), не может быть связано с реакцией (03). Таким образом, изменение механизма квадратичного обрыва цепи нельзя объяснить без привлечения нового переносчика цепи. Таковыми могут быть Fe^{2+} либо Cu^{3+} , возникающие соответственно в стадиях (7) и (8) со скоростями, меньшими скоростей основных реакций продолжения цепи, ведущих к выделению кислорода.

Отношение концентраций Cu^+ и Fe^{2+} не зависит от $[\text{Cu}^{2+}]$:

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = \frac{k_7 [\text{Fe}^{3+}]}{k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

и, значит, отношения скоростей окисления этих ионов как радикалами HO_2^\cdot , так и OH^\cdot не зависят от $[\text{Cu}^{2+}]$. Поскольку при малых концентрациях Cu^{2+} ионы Fe^{2+} не участвуют в обрыве цепи [1], то и в рассматриваемых условиях, т.е. при $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-3}$ М, реакции обрыва цепи с участием Fe^{2+} не существенны. Этот результат согласуется с приведенными выше данными об участии ионов железа лишь в стадии инициирования.

Таким образом, наиболее вероятной причиной изменения кинетических закономерностей процесса с ростом $[\text{Cu}^{2+}]$ является возникновение Cu^{3+} в реакции (8) и его участие в обрыве цепи:



Анализ кинетической схемы процесса, включающей каталитический цикл инициирования (1), (-1), (i), (2), реакции продолжения цепи (4)–(6), дополненные превращениями (8), (9), и реакции обрыва

(02), (04), (05) в стационарном приближении приводит к следующему кинетическому выражению:

$$W_i = \frac{2W_{02}^2}{[Cu^{2+}][H_2O_2]} \left\{ \frac{k_{02}}{k_4k_5} + k_{04} \left/ \left(\frac{k_6[H_2O_2]}{k_8[Cu^{2+}]} + 1 \right) \right. \right\} \times k_4k_9 + \left[k_{05} \left/ \left(\frac{k_6[H_2O_2]}{k_8[Cu^{2+}]} + 1 \right) k_5k_9 \right. \right] \frac{[Cu^{2+}]}{[H_2O_2]} \quad (III)$$

При $k_6[H_2O_2]/k_8[Cu^{2+}] \geq 10$ оно несколько упрощается:

$$W_i = \frac{2W_{02}^2}{[Cu^{2+}][H_2O_2]} \times \left\{ \frac{k_{02}}{k_4k_5} + \frac{k_{04}k_8[Cu^{2+}]}{k_4k_9k_6[H_2O_2]} + \frac{k_{05}k_8[Cu^{2+}]^2}{k_5k_9k_6[H_2O_2]^2} \right\} \quad (IV)$$

Полученные при этом экспериментальные данные указывают, что основными реакциями обрыва являются стадии (02) и (04) (рис. 3а). Приняв, согласно [5], что $W_i = 2.5 \times 10^{-9} \text{ М с}^{-1}$ для данных рис. 3 из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, получим $k_{02}/k_4k_5 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ М с}$, а из величины тангенса угла наклона зависимости: $k_{04}k_8/k_4k_9k_6 = 1.6 \text{ М с}$. Полученное значение комбинации констант скорости, соответствующей обрыву (02), согласуется с приведенным в [1, 2]. Используя значения k_4 , k_8 и k_9 , из второго соотношения получим, что отношение констант скорости восстановления Cu^{3+} радикалом HO_2 и пероксидом водорода (k_{04}/k_9) при $[HClO_4] = 0.1 \text{ М}$, $\mu = 1.5$ и 25°C равно 3×10^6 .

С увеличением концентрации меди значимость реакции (02) уменьшается и, пренебрегая ей в выражении (III) при $[Cu^{2+}]/[H_2O_2] \gg 10^{-2}$, упростим это выражение:

$$W_i = \frac{2W_{02}^2}{[Cu^{2+}][H_2O_2]} \left\{ \frac{k_6[H_2O_2]}{k_8[Cu^{2+}]} + 1 \right\}^{-1} \times \left\{ \frac{k_{04}}{k_4k_9} + \frac{k_{05}[Cu^{2+}]}{k_5k_9[H_2O_2]} \right\} \quad (V)$$

Экспериментальные данные подтверждают справедливость выражения (V) (рис. 3б). Из них при $W_i = 0.75 \times 10^{-9} \text{ М с}^{-1}$ следует, что $k_{04}/k_4k_9 = 0.10 \text{ М с}$ и $k_{05}/k_5k_9 = 0.30 \text{ М с}$ при $[HClO_4] = 0.1 \text{ М}$, $\mu = 1.5$ и 25°C . Используя значения k_4 и k_5 , получим $k_{04}/k_9 = 3.4 \times 10^6$, что удовлетворительно согласуется со значением, определенным выше из анализа экспериментальных данных при меньших концентрациях меди, и $k_{05}/k_9 = 1.3 \times 10^3$.

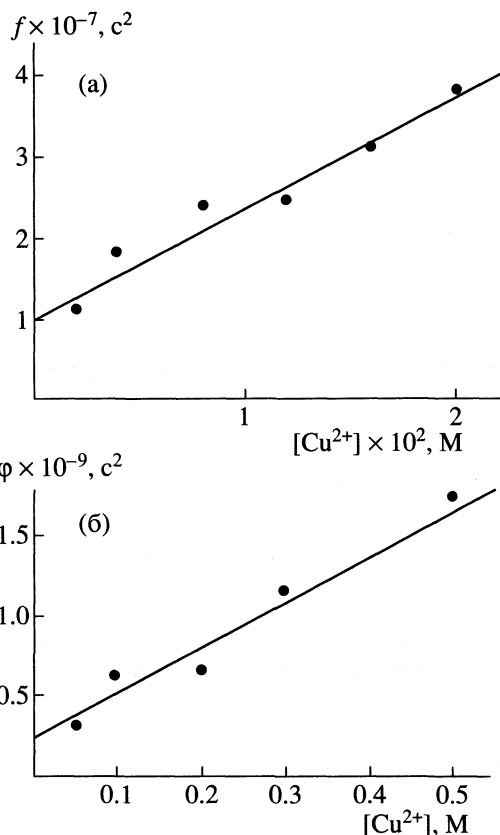


Рис. 3. Линейные анаморфозы экспериментальных зависимостей скорости разложения H_2O_2 от добавок меди, соответствующие кинетическим уравнениям: а – (IV), б – (V); $[Fe^{3+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ М}$, $[HClO_4] = 0.1 \text{ М}$, $\mu = 1.5$, 25°C ; $f = [Cu^{2+}][H_2O_2]/W_{02}^2$, $\phi = ([Cu^{2+}][H_2O_2]/W_{02}^2) \times (k_6[H_2O_2]/k_8[Cu^{2+}] + 1)$, $[H_2O_2] = 1$ (а) и 0.3 М (б).

Полученные данные о реакционной способности Cu^{3+} , а также рассчитанные по результатам фотохимических экспериментов при 10°C , приведенным в [3], и результатам каталитических экспериментов при 40°C [8], представлены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что результаты настоящей работы с учетом возможной температурной зависимости отношений констант скорости следует признать удовлетворительно согласующимися с литературными.

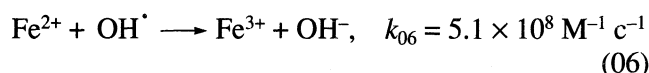
Наблюдавшееся выше изменение механизма процесса было целиком связано с появлением нового переносчика цепи Cu^{3+} , чему способствовало увеличение концентрации Cu^{2+} . Однако изменение механизма процесса возможно и при малых концентрациях Cu^{2+} , когда реакции продолжения и обрыва с участием Cu^{3+} несущественны. Если $[Fe^{3+}]/[H_2O_2] > 10^{-3}$, то реакция (7) становится значимой в продолжении цепи, а ее продукт Fe^{2+} – одним из переносчиков цепи. Появление нового переносчика Fe^{2+} , однако, не приводит к изменению

Таблица 3. Реакционная способность иона Cu^{3+}

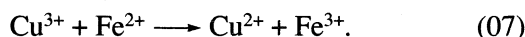
$(k_{04}/k_9) \times 10^{-6}$	$(k_{05}/k_9) \times 10^{-3}$	Условия экспериментов			Литература
		$t, ^\circ\text{C}$	μ	$[\text{HClO}_4], \text{M}$	
5 ± 1.5	2 ± 0.5	10	2.25	0.1	[3]
3 ± 0.3	1.3	25	1.5	0.1	
3.4*	0.9	40	1.42	0.18	[4]

* При пересчете данных к $[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ M}$ согласно представлениям [4] получено $k_{04}/k_9 = 1.9 \times 10^6$.

механизма обрыва цепи. Действительно, возможными реакциями обрыва с участием Fe^{2+} являются реакция (01),



(см. [5]), а также реакция окисления Fe^{2+} ионом Cu^{3+}



Оценка с помощью метода квазистационарных концентраций скоростей реакций (01) и (06) показывает, что

$$\frac{W_{02}}{W_{01}} = \frac{k_{02} [\text{Cu}^+]}{k_{01} [\text{Fe}^{2+}]} \approx \frac{k_{02} k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_7 k_{01} [\text{Fe}^{3+}]} = 0.016 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{W_{02}}{W_{06}} &= \frac{k_{02} [\text{Cu}^+]}{k_{06} [\text{Fe}^{2+}]} \frac{[\text{HO}_2^\cdot]}{[\text{OH}^\cdot]} = \\ &= \frac{k_{02} k_2 k_6}{k_{06} k_7 k_4} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cu}^{2+}]} = 6 \times 10^{-5} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cu}^{2+}]}, \end{aligned}$$

т.е. при $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}] > 60$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Cu}^{2+}] > 270$ скорости этих реакций незначительны по сравнению с (02). Далее, поскольку Fe^{3+} – более сильный окислитель, чем Cu^{2+} [9], то константа скорости реакции (07) должна быть меньше константы скорости окисления Cu^+ ионом Cu^{3+} (реакция (05)). Учитывая это, получим, что при $[\text{Fe}^{3+}] \approx 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}] < 10^{-3} \text{ M}$ и $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 1 \text{ M}$ значение $W_{07} \ll W_{02}$, т.е. действительно, несмотря на изменение меха-

Таблица 4. Сопоставление рассчитанных согласно (VI) и экспериментальных значений скорости разложения H_2O_2 при повышенных концентрациях Fe^{3+} и малых концентрациях Cu^{2+} (25°C , $\mu = 1.5$, $[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ M}$)

$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{M}$	$[\text{Cu}^{2+}] \times 10^4, \text{M}$	$[\text{Fe}^{3+}] \times 10^3, \text{M}$	$W_{02} \times 10^5, \text{M c}^{-1}$	
			расчет	опыт
1	3	2	6	4.8
0.3	3	2	2.9	3.5
0.3	0.5	2	1.2	1.0
0.3	3	0.5	0.8	0.85

низма продолжения цепи, доминирующим обрывом остается реакция (02). Учитывая в продолжении цепи наряду с реакциями (4)–(6) и реакции (2), (7), получим следующее выражение для стационарной скорости реакции:

$$W_{02} = \left\{ \frac{k_4 k_5}{2k_{02}} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Cu}^{2+}] W_i \left(1 + \frac{k_7 [\text{Fe}^{3+}]}{k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]} \right) \right\}^{1/2} \quad (\text{VI})$$

Результаты расчета W_{02} при повышенных концентрациях Fe^{3+} и малых концентрациях Cu^{2+} согласно (VI) с учетом установленной в [5] зависимости W_i от $[\text{Fe}^{3+}]$ представлены в табл. 4. Там же приведены и результаты экспериментальных измерений. Как видно, результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает предложенный механизм процесса.

Полученные результаты показывают, что ускоряющее действие добавок меди на цепной процесс каталитического разложения H_2O_2 ионами железа, складывающийся из последовательности стадий (1), (–1), (i), (2), (3), (6), (01), связано (в зависимости от концентраций реагентов) либо с более эффективным катализом ионами Cu^{2+} по сравнению с Fe^{3+} превращения радикала HO_2^\cdot в OH^\cdot (стадии (4), (5) вместо (3), (2)), либо с катализом стадии (3) (цикл (4), (7)), либо с катализом стадии (5) при высокой концентрации Cu^{2+} (превращения (8), (9)). Если бы обрыв цепи оставался при этом неизменным – (01), то синергический эффект был бы весьма значительным. Однако изменение доминирующей реакции обрыва снижает ускоряющее действие добавок ионов меди.

Так, например, при $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $\mu = 1.5$ и 25°C скорость выделения O_2 составляет $3.6 \times 10^{-7} \text{ M c}^{-1}$, в присутствии малых ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) и больших (0.1 M) добавок $\text{Cu}^{2+} - 6.5 \times 10^{-6}$ и $3.6 \times 10^{-5} \text{ M c}^{-1}$ соответственно. Добавки Cu^{2+} ускоряют реакцию в 18 и 100 раз; при неизменном же механизме обрыва – в 5×10^3 и 10^6 раз, т.е. во много раз больше. Более того, поскольку реакции обрыва с участием ионов меди (Cu^+ и Cu^{3+}) весьма эффективны, то они становятся значимыми в механизме процесса прежде,

чем происходит ускорение цикла продолжения цепи от введения Cu^{2+} . В связи с этим такие добавки Cu^{2+} уменьшают скорость процесса. Именно с указанным эффектом и связаны торможение скорости разложения H_2O_2 ионами Fe^{3+} очень малыми добавками Cu^{2+} , отмеченное в [10], и понижение порядка скорости реакции по концентрации Cu^{2+} (рис. 1) при $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-3}$ М (реакции с участием Cu^+ и Cu^{3+} соответственно оказываются значимыми в обрыве цепи).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33189).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Ю.Н., Дрибинский В.Л. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1792.
2. Козлов Ю.Н., Бердников В.М. // Там же. 1973. Т. 43. № 3. С. 593.
3. Козлов Ю.Н., Бердников В.М., Пурмаль А.П. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 4. С. 359.
4. Воробьева Т.П., Бердников В.М., Пурмаль А.П. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 1. С. 100.
5. Kozlov Yu.N., Nadezhdin A.D., Pourmal A.P. // Int. J. Chem. Kinetics. 1974. V. 6. P. 383.
6. Parker O.G., Espenson J.H. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 1523.
7. Meyerstein D., Mulac W.A. // Proc. Israel J. Chem. 1968. V. 6. P. 53.
8. Mildurn R.M., Wosburdh W.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1352.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
10. Бердников В.М., Журавлева О.С. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 1159.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.11+541.124

ПРИМЕНЕНИЕ КОНТАКТНЫХ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

© 2001 г. О. Ф. Шленский

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

Поступила в редакцию 07.04.2000 г.

Обоснована возможность применения контактных методов термического анализа с односторонним нагревом образцов для определения кинетических параметров испарения и терморазложения веществ при высоких температурах – вблизи верхней температурной границы фазовых состояний.

Спецификой исследований процессов испарения и терморазложения веществ вблизи верхней границы фазовых состояний (ГФС) является их малая продолжительность – времена протекания процессов могут составлять от долей минуты до малых долей секунды. Кратковременность испытаний исключает, как правило, возможность применения традиционных методов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА), поскольку соответствующие приборы рассчитаны на проведение испытаний в условиях нагрева образцов, близких к равновесным условиям изучаемых превращений. Скорости нагрева образцов в таких приборах обычно составляют 2–50 К/мин, а продолжительность испытаний – несколько десятков минут. Важной причиной большой продолжительности испытаний является требование достаточно высокой точности их результатов при конвективном нагреве тиглей с образцами, которую удается обеспечить снижая перепады температуры в рабочей ячейке прибора за счет уменьшения интенсивности нагрева.

Повышения интенсивности нагрева образцов при ограничении допустимых перепадов температуры в них и в рабочей ячейке прибора удается достигнуть, переходя от конвективного способа нагрева образцов к кондуктивному подводу тепла. Контактными методами термического анализа (ТА) условно названы такие, в которых исследуемые образцы находятся в тепловом и механическом контакте с нагревателем (теплоносителем) и термопреобразователем (термопарой или датчиком сопротивления) [1–3]. При таком размещении образца удается максимально снизить за счет кондуктивного нагрева тепловую инерционность рабочей ячейки приборов и достичь высоких скоростей нагрева (до 10^4 – 10^6 К/с в зависимости от толщины образца и его свойств) при сохранении достаточно высокой точности измерения температуры и высокой разрешающей способности.

Такие скорости могут быть достаточными для достижения верхней ГФС, однако остаются недоступными для приборов с конвективным нагревом образцов.

Описание различных методов контактного нагрева образцов, конструкций рабочих ячеек приборов приведено в работах [4, 5], где также можно найти и результаты проведенных исследований. Однако остается невыясненным вопрос о возможности определения параметров кинетики испарения и параметров терморазложения тех веществ, в которых оба эти процесса или отдельные их стадии протекают одновременно, а температурные интервалы превращений полностью или частично накладываются. Цель данной работы – рассмотрение возможности раздельного определения параметров испарения и терморазложения веществ вблизи ГФС и определение параметров ГФС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения параметров кинетики испарения веществ из многих контактных методов ТА применимы лишь те, в которых образец имеет открытую для испарения поверхность, контактирующую с газообразной средой или вакуумом. В этом случае возможен нагрев тонких слоев исследуемого вещества, вводимых в контакт с твердым или жидким теплоносителем, противоположная сторона которых остается открытой (методы одностороннего нагрева образцов). Схема такого вида нагрева показана на рис. 1. Образцы плавящихся веществ образуют на теплоносителе, например, металлической пластине, покрытой слоем защитного покрытия, тонкую пленку расплава, удерживаемую на теплоносителе силами адгезионного сцепления. В этом случае в качестве защитного покрытия следует использовать материалы, которые хорошо смачиваются исследуемым веществом. Твердые неплавящиеся веществ-

ва предварительно измельчаются до частиц размерами ~1–2 мкм и помещаются в промежуточный жидкий теплоноситель, представляющий собой термостойкую жидкость – расплав металла или соли. Возможно использование кремнийорганических полимеров и других веществ, не вступающих во взаимодействие с исследуемым образцом. После краткой стадии нагрева, время которой зависит от теплофизических свойств контактирующих сред и толщины образца, в образце устанавливается постоянная температура, равная температуре теплоносителя. На протяжении всего испытания образец находится в изотермических условиях, наиболее благоприятных для обработки результатов измерений. (При постоянной температуре образца не приходится прибегать к решению математически некорректной обратной задачи неизотермической кинетики для вычисления энергии активации и теплоты испарения, а результаты измерений могут быть отнесены непосредственно к температуре образца.)

После установления в образце постоянной температуры производятся измерения изменения тех или иных физических свойств исследуемого вещества – электропроводности, массы по яркости излучения в ИК-спектре, интенсивности отраженного луча, тангенса диэлектрических потерь и т.п. Наибольшей разрешающей способностью по времени обладает методика слежения за процессами превращений в образце с использованием лазерной диагностики [6]. При размещении на поверхности теплоносителя спаев дифференциальной термопары, на один из которых наносится расплав исследуемого вещества, контактный метод становится одной из модификаций ДТА, расшифровка сигналов которого общеизвестна [7].

При воздействии теплового потока на тонкий слой вещества температура образца может значительно превосходить температуру равновесного фазового перехода T_s “жидкость–пар” при заданном давлении. В тонких слоях жидкости (~1–7 мкм) не формируются большие полости, заполненные паром, ввиду ограничений их размеров малой толщиной образца, поэтому кипение жидкости не наступает и испарение идет только с поверхности. Это дает возможность определить плотность потока испаряющейся жидкости путем деления убыли массы на площадь испаряющей поверхности A образца: $q = M/At$, где t – время испарения.

Достоинством рассматриваемой методики является возможность непрерывной записи кинетических кривых убыли массы вещества в изотермических условиях нагрева в результате испарения и терморазложения за малые доли секунды [6].

В отличие от одностороннего нагрева образцов, при двустороннем их нагреве [1–3] испарения с поверхности вещества не происходит, что позволяет по изменению массы вещества определять

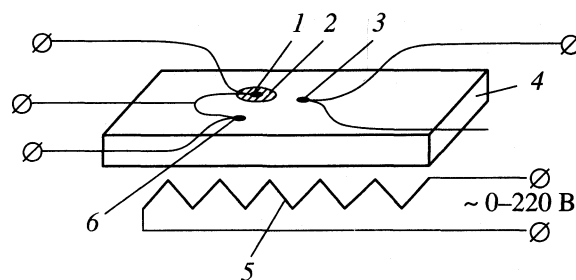


Рис. 1. Схема нагревательной ячейки контактного термоанализатора:

1 – рабочий спай дифференциальной термопары, расположенной под образцом, 2 – образец в виде пленки расплава, 3 – термопреобразователь для измерения температуры подложки, 4 – металлическая пластина (подложка), нагретая до постоянной температуры, 5 – спиральный нагреватель, 6 – второй спай дифференциальной термопары.

кинетические характеристики процессов терморазложения. Однако методы двустороннего нагрева образцов не позволяют достичь высоких перегревов вещества – выше температуры равновесного превращения. Оба указанных метода взаимно дополняют друг друга и позволяют вести контроль измеряемых параметров.

Применимость того или другого контактного метода ТА для исследования свойств данного вещества в области высоких температур зависит от уровня погрешностей измерений, определяемого свойствами вещества и размерами образцов. Основным источником методических погрешностей измерений температуры при одностороннем нагреве образцов является перепад температуры на нагреваемой и свободной поверхностях. Решение задачи нестационарной теплопроводности, выполненное в работе [8], позволило установить величину этого перепада в зависимости от времени нагрева. Решение имеет следующий вид

$$\Theta = \frac{T_c - T_1}{T_c - T_0} = \frac{2K_{12}R}{(1 + K_{12}K_{31})(\pi q_1 t)^{1/2}} \left[1 + \frac{2Qt}{T_c - T_0} \left(1 - \frac{2}{3}kt \right) \right],$$

где $K_{mn} = \left(\frac{\lambda_m C_m \rho_m}{\lambda_n C_n \rho_n} \right)^{1/2}$; $m = 1, 2, 3$; $n = 1, 2, 3$ – для

трех сред (образец, пластина, атмосфера), k – константа скорости поглощения тепла при терморазложении и испарении в уравнении вида $Q = Q_0 \exp(-kt)$, $2R$ – толщина образца, t – время нагрева, Q_0 – тепловой эффект.

Поскольку теплофизические свойства органических веществ различного химического состава, как правило, незначительно отличаются друг от друга, а в качестве теплоносителя обычно выби-

Таблица 1. Относительная погрешность измерения температуры (%) при помещении образцов ПС и ПТФЭ на металлическую подложку нагревателя

t, с	R, мм (ПС)			R, мм (ПТФЭ)		
	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
1	0.4	0.6	1.0	0.5	1.1	1.7
2	0.2	0.5	0.8	0.4	0.7	1.2
3	0.2	0.4	0.6	0.3	0.7	1.0
4	0.1	0.4	0.6	0.2	0.6	0.9
5	0.1	0.3	0.4	0.2	0.5	0.9

рается стальная пластина (подложка), отношение $(\lambda_m C_m \rho_m / \lambda_n C_n \rho_n)$, в проводимых испытаниях, можно считать постоянной величиной. Например, для образцов из полиолефинов и стальной подложки после подстановки значений теплофизических коэффициентов получаем для процесса их термозлоложения

$$\Theta = 1.5 \times 10^{-4} (1 + 8.4t - 5.6t^2 k) / t^{1/2}.$$

В табл. 1 приведены результаты расчетов по приведенным формулам значения перепадов температуры по толщине образца (отставание температуры поверхности от температуры подложки) в

зависимости от времени для двух веществ – полистирола (ПС) и политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Как видно из приведенных формул, погрешность измерений уменьшается с уменьшением толщины образца. Для образцов порядка нескольких микрон время нагрева составляет 10^{-3} – 10^{-4} с. Для образцов ПС толщиной 5 мкм уже через 10^{-3} с ошибка измерения температуры составляет всего 0.5%. Использование вместо пленок образцов в виде порошков еще больше сокращает время прогрева вещества. Например, для измельченных частиц твердых топлив размером 5 мкм время прогрева в среде газообразных продуктов горения менее 5×10^{-4} с [9].

Проведенные расчеты позволяют сделать важный вывод: заданной точности измерений температуры при заданном времени начала измерений кинетических параметров практически всегда можно достигнуть путем снижения толщины слоя вещества, наносимого на нагретую подложку. Ограничением могут стать столь малые толщины образцов, которые затрудняют измерение параметров кинетики убыли массы вещества. При современном уровне техники физического эксперимента такие толщины могут быть ничтожно малыми.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные исследования показали, что путем сокращения времени нагрева удается провести регистрацию кинетики испарения и термозлоложения многих веществ вплоть до температур ГФС [1–5]. Характерным признаком достижения ГФС является резкое увеличение скоростей процессов превращений. На рис. 2 приведены результаты измерений скоростей испарения толуола, бензола и хлороформа, которые были аппроксимированы предложенной ранее [1] полуэмпирической зависимостью, обоснование ее см. в [10, 11]:

$$\frac{1}{t_n} = C \left(\frac{T/T_l}{1 - T/T_l} \right)^{D/R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} (1 - \pi) \right), \quad (1)$$

где $\pi = \frac{T}{2T_l} \ln \frac{1 + T/T_l}{1 - T/T_l}$ – поправка на увеличение

скорости при достижении окрестности ГФС, T_l – температура на ГФС (температура достигаемого перегрева, регистрируемая в опытах, соответствующая аналитическим расчетам по теории флуктуационного вскипания летучих жидкостей [12, 13]). В результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов получены следующие значения параметров:

Для толуола $\Delta H = 33558$ Дж/моль;

$D = 26.53$ Дж/(моль К); $C = 56.65$ с⁻¹; $T_l = 526$ К.

Для бензола $\Delta H = 29680$ Дж/моль;

$D = 25.50$ Дж/(моль К); $C = 52.57$ с⁻¹; $T_l = 498$ К.

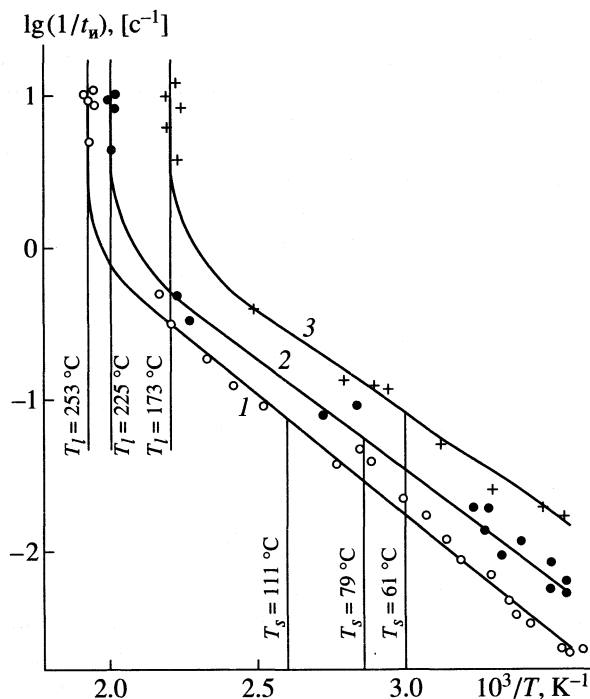


Рис. 2. Температурные зависимости обратных времен испарения образцов летучих жидкостей вблизи ГФС и равновесного фазового перехода жидкость–пар; 1 – толуол, 2 – бензол, 3 – хлороформ [1, 13]; T_l – температура на ГФС, T_s – температура на линии насыщения.

Величина ΔH в рамках описания кинетики испарения по уравнению Ленгмюра имеет смысл теплоты испарения летучей жидкости. Сопоставление вычисленных значений ΔH с литературными данными [12] показывает их близкое соответствие. Величина ΔH определяет тангенс угла наклона прямолинейного участка графиков (рис. 2). Участок подъема графиков (левая ветвь на рис. 2) соответствует увеличению скорости испарения по мере приближения к ГФС.

На установившейся стадии процесса испарения тонкого слоя жидкости ее объем в произвольный момент времени составит величину $V = A(\delta - ut)$, где u – линейная скорость испарения, т.е. скорость движения верхней плоской поверхности к подложке $u = q/\rho$, где ρ – плотность, q – массовая скорость испарения. При отсутствии других процессов время пребывания образца на подложке $t_{\text{п}}$ можно определить из условия $V = 0$, оно равно времени испарения $t_{\text{и}} = \delta/u$. В этом случае нет необходимости производить регистрацию кинетических кривых убыли массы образца и можно ограничиться измерением только времени $t_{\text{п}} = t_{\text{и}}$, поскольку $u = \text{const}$.

При протекании химических реакций терморазложения линейная скорость убыли массы образца имеет место только в том случае, если порядок реакции нулевой, и кинетика может быть описана одним уравнением вида

$$dC/dt = -kC^n, \quad (2)$$

где $C = M/M_0$ – относительная масса образца, n – порядок реакции. Кинетические кривые могут быть определены контактными методами ТА [1, 6], например, для органических кислот, полимеров и их растворов. При $n \neq 1$ масса и объем образца в соответствии с уравнением (2) изменяются во времени от начального до нулевого значения следующим образом:

$$M/\rho = V = A\delta(1 - (1 - n)kt)^{1/(1-n)}, \quad (3)$$

где δ – начальная толщина образца. Из уравнения (3), приравнявая $V = 0$, можно найти константу скорости реакции k , не строя кинетических кривых:

$$k = 1/(1 - n)t_{\text{п}}.$$

Можно показать, что зависимость $k(T)$ с точностью до коэффициента (при $n = 1$) при выполнении уравнения (2), а также других кинетических уравнений, в которые входит произведение kt , например, уравнений типа Проута–Томпкинса, формально соответствующих автокаталитической реакции, удастся получить путем построения графиков зависимости $\lg(1/t_{\text{п}})$, если при нагреве происходит только процесс терморазложения исследуемых веществ без предварительного испарения. На рис. 3 приведены такие графики, форма

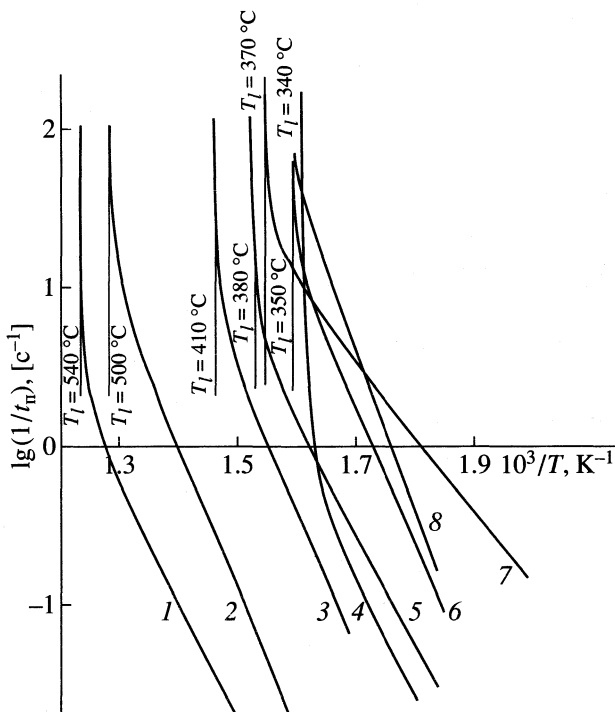


Рис. 3. Температурные зависимости обратных времен пребывания на подложке нелетучих веществ и расплавов и веществ, в которых процесс испарения сопровождается термолизом [1–6].

1 – полистирол ударопрочный, 2 – полиэтилен низкой плотности, 3 – полиэтилсилоксан, 4 – аммония нитрат, 5 – альфа аланин, 6 – пимелиновая кислота, 7 – азелаиновая кислота, 8 – октоген.

которых сходна с конфигурацией кривых рис. 2. Отметим, что зависимость температуры T_l на ГФС как летучих жидкостей, так и нелетучих веществ, разлагающихся при нагреве, может быть определена также и методом “теплового зонда” [12, 13]. Однако этот метод не позволяет исследовать кинетику испарения и терморазложения в окрестности ГФС в силу своей специфики. В табл. 2 приведены значения T_l некоторых веществ, разлагающихся при нагревании, определенные указанными выше методами.

Опираясь на сказанное выше, рассмотрим определение параметров кинетики испарения и терморазложения в тех случаях, когда эти процессы протекают одновременно (испарение с термолизом, диссоциативная сублимация). Убыль массы и объема образца может быть учтена следующим уравнением

$$M/\delta = V = A\delta(1 - kt(1 - n))^{1/(1-n)} - Aut. \quad (3')$$

Из условия $V = 0$ отсюда получаем выражение для времени $t_{\text{п}}$:

$$(1 - kt_{\text{п}})(1 - n) = (ut_{\text{п}}/\delta)^{(1-n)}. \quad (4)$$

Таблица 2. Значения температур T_i на ГФС некоторых веществ, разлагающихся при нагревании

Вещество	T_i , °C	Литература
Низкомолекулярные соединения		
Глицерин	460.475	[1, 13]
Пимелиновая кислота	350	[1]
Азелаиновая кислота	370	[1]
α -Аланин (аминопропионовая к-та)	380	[1]
Пероксид водорода (90%) 0.1 МПа	357	[14]
при различных давлениях 5.0 МПа	394	[14]
20.9 МПа	437	[14]
Калия перманганат	370	[2]
Меди сульфат пятиводный	370	[1]
Натрия гидрокарбонат	270	[2]
Высокомолекулярные соединения и олигомеры		
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-300)	585	[15]
(ПЭГ-400)	580.632	[1, 15]
Изопреновый каучук (СКИ)	777	[15]
Полиуретан	552	[16]
Полистирол блочный	530	[2]
Полиэтилен низк. плотности	500	[1, 2]
Полиэтилен выс. плотности	515	[1, 2]
Поливинилхлорид	470	[1, 2]
Энергоемкие соединения		
Аммония нитрат	340	[1, 17]
Азид натрия	550	[17]
Бихромат аммония	295	[17]
Нитроцеллюлоза	320.330	[1, 17]
Азид свинца	395	[17]
Циклотриметилентринитроамин	350	[1]

Наиболее просто решить уравнение (4) при $n = 0$. Тогда $t_n = 1/(k + u/\delta)$, откуда следует, что

$$1/t_n = k + u/\delta = 1/t_n + 1/t_p, \quad (5)$$

т.е. величина $1/t_n$ характеризует среднюю скорость убыли массы и равна сумме скоростей составляющих процессов испарения ($1/t_n$) и термолита ($1/t_p$). Нетрудно показать, что к аналогичному результату приводит рассмотрение реакций первого порядка, для которых при малых значениях kt выполняется $\exp(-kt) \approx 1 - kt$, а также реакций, порядок которых близок к 1.

Уравнение (5) относится к веществам, в которых происходит испарение продуктов термолита и к образцам достаточно малой толщины ($R \rightarrow 0$), при беспрепятственном удалении газообразных продуктов термолита (диффузионный критерий Фурье $Dt/R^2 \rightarrow \infty$, где D – коэффициент диффузии), например, высокомолекулярным соединениям, практически не испаряющимся.

Для учета возможности испарения исходного непрореагировавшего вещества изменение его массы и объема представим следующим образом:

$$M/\rho = V = A(\delta - ut)(1 - kt(1 - n))^{1/(1-n)}. \quad (6)$$

Из условия $V = 0$ определяем

$$(\delta - ut)(1 - kt)(1 - n)^{1/(1-n)} = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7) при $n \neq 1$ имеет два корня: $t_n = \delta/u$ и $t_p = 1/(1 - n)k$, и в качестве t_n следует принять наименьшее значение $t_n = \min[t_n; t_p]$. При $n = 1$ и малых значениях kt получаем сходный результат.

Полученное решение (7) позволяет сделать практический вывод: если для данного вещества изменение толщины образца приводит в заданном диапазоне температур к пропорциональному увеличению или уменьшению времени пребывания t_n , то убыль массы обусловлена процессами испарения. В качестве примера регистрации ско-

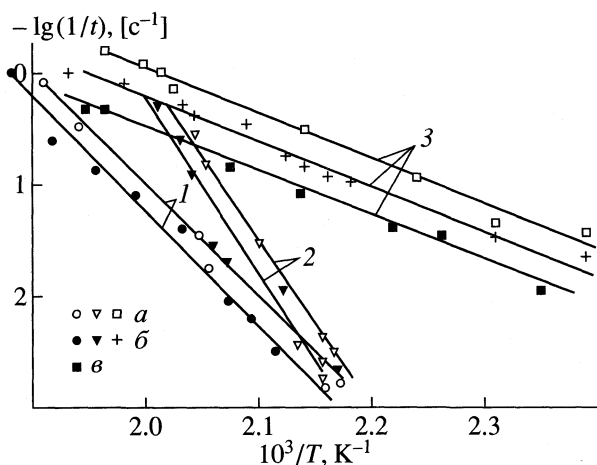


Рис. 4. Влияние начальной толщины пленки расплава на время пребывания образца на подложке: 1 – циклотриметилтринитроамин, 2 – дазин, 3 – тринитротолуол. Точки – результаты испытаний образцов различных толщин: а – 4, б – 8, в – 16 мкм.

чения теплового эффекта испарения ΔH по формуле

$$\Delta H = (\lg(1/t_1) - \lg(1/t_2))R/(1/T_2 - 1/T_1)$$

по двум крайним точкам графиков. Для циклотриметилтринитроамина рассчитанное таким образом значение $\Delta H = 21.05$ ккал/моль, что соответствует данным [18] (22.5 ккал/моль). Несколько заниженное расчетное значение ΔH вполне объяснимо, так как оно относится к более высокотемпературной области, чем данные [18].

Метод контактного ТА с нанесением пленки на подложки может быть легко трансформирован для измерения параметров только кинетики терморазложения образцов путем изоляции их от внешней среды прозрачной крышкой из кварцевого стекла. В этом случае над образцом создается атмосфера насыщенного пара летучего продукта, затормаживающая процесс испарения, но не препятствующая процессам терморазложения в образце. Тогда время t_n становится равным времени t_p вещества на подложке.

Температурная область, непосредственно прилегающая к ГФС, имеет специфику, поскольку в ней интенсифицируется процесс гомогенной нуклеации в объеме вещества, ускоряющий процессы испарения и термолитиза. Вследствие возникновения микрочастиц, заполненных паром или парогазовой смесью, отмечается уменьшение объема конденсированной фазы, тогда

$$V = A(\delta - ut)(1 - kt)(1 - JV_3t), \quad (8)$$

где V_3 – объем зародыша критических размеров, J – частота нуклеации.

Из условия $V = 0$ находим три корня уравнения (8):

$$t_n = \delta/u, \quad t_p = 1/k, \quad t_3 = 1/JV_3.$$

Тогда время “жизни” образца на подложке равно наименьшему значению из трех времен: $t_n =$

рости испарительного процесса, протекающего на фоне вялотекущего терморазложения на рис. 4 приведены результаты испытаний трех веществ, полученные при изменении толщин образцов в два раза. Испытания проводились на установке, схематично показанной на рис. 5. Регистрация сигнала о завершении процесса осуществлялась посредством измерения яркости от образца (1) луча подсветки от He–Ne лазера (4) с помощью фотоприемника (7). Подробное описание методики измерений приведено в [6]. Для исследованных веществ изменение толщины образцов в 2 раза привело к смещению графиков по оси ординат на величину $\lg 2 = 0.301$ соответственно выше и ниже исходного графика, что свидетельствует о протекании интенсивного процесса испарения веществ. Для проверки сделанного вывода по экспериментальным данным были рассчитаны зна-

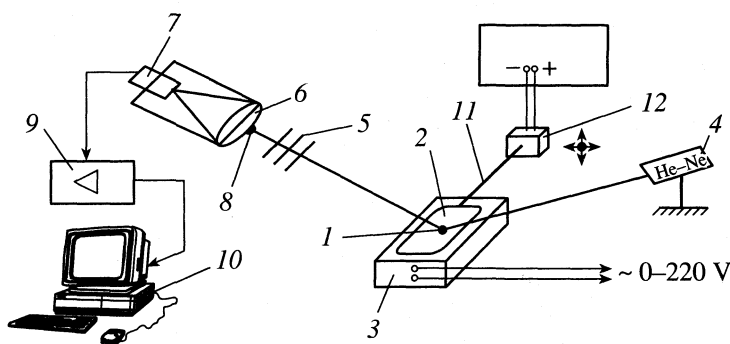


Рис. 5. Схема регистрирующего устройства: 1 – образец, 2 – подложка, 3 – нагреватель, 4 – He–Ne-лазер, 5 – фильтры, 6 – экран, 7 – фотоприемное устройство, 8 – объектив, 9 – инструментальный усилитель, 10 – персональный компьютер, 11 – шток, 12 – генератор колебаний.

$= \min\{t_n; t_p; t_3\}$. Соответственно для независимо протекающих указанных процессов

$$V = A\delta(1 - ut/\delta - kt - JV_3t) \quad (9)$$

получим $1/t_n = k + u/\delta + 1/JV_3$.

Теория зародышеобразования прогнозирует резкое увеличение частоты нуклеации вблизи ГФС до 10^{20} – 10^{30} $1/m^3c$ [12, 13], причем вычисленные значения по этой теории температур T_l соответствуют с высокой точностью экспериментальным для многих летучих веществ [12], и, в частности, для жидкостей, указанных на рис. 2. Изложенное позволяет трактовать ускорение процессов испарения и терморазложения на асимптотических участках графиков рис. 2 и 3 как результат не интенсификации поверхностных явлений, а обострения флуктуационного гомогенного зародышеобразования. Тогда вблизи ГФС имеем $t_n \approx 1/JV_3$. Для ответа на вопрос, является ли процесс нуклеации результатом вскипания или терморазложения, необходима дополнительная информация. В частности, если известна температура кипения, вычисленная по зависимости давления насыщенных паров от температуры, и она выше T_l , то очевидно, что зародыши заполнены продуктами термоллиза, а не парами вещества. Именно так обстоит дело с циклотриметилнитроамином, у которого согласно [18] температура кипения равна $471^\circ C$, что значительно выше измеренного значения $T_l = 350^\circ C$ (при $T < T_{кип}$ работа образования зародышей путем испарения бесконечно велика, и частота нуклеации равна нулю). Химический анализ, проведенный в [18], также подтверждает, что газы, образующиеся при $350^\circ C$, являются продуктами термоллиза, а не парами исходного вещества.

Уравнения (3), (6), (8) представляют собой простейшие математические модели одновременно протекающих процессов термоллиза и испарения. Для более полного и точного описания таких процессов в системах сложного химического состава следует привлекать традиционные методы кинетики гомогенных и гетерогенных химических реакций, включая в систему уравнений закономерности испарения и зародышеобразования. Контактные методы ТА предоставляют возможности определять параметры таких уравнений при высоких температурах вблизи ГФС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Традиционные методы ТА, рассчитанные на использование образцов больших линейных размеров, малопригодны для проведения исследований в условиях интенсивного нагрева вещества, необходимого для достижения ГФС, по целому ряду причин. Среди них – снижение точности измерений при увеличении темпа нагрева, вспени-

вание, диспергирование, а иногда и выброс вещества в результате бурного выделения газов. Особые трудности вызывает проведение испытаний энергоемких соединений, превращения в которых сопровождаются выделением больших количеств тепла.

Проведенный анализ показал, что методы ТА с применением тонких (микронных) слоев вещества, наносимых на предварительно нагретую подложку, имеют ряд достоинств. Они обладают высокой и контролируемой точностью измерений, обеспечивают высокие скорости нагрева, достаточные для достижения ГФС многих веществ при отсутствии диспергирования и разлета частиц. Изотермические условия испытаний наиболее благоприятны для обработки результатов экспериментов.

Контактные методы ТА позволяют определять кинетические параметры химических реакций и испарения веществ в ходе высокотемпературных превращений, происходящих за доли секунды. Такая информация необходима для выполнения инженерных расчетов плазмохимических реакторов, примеры которых приведены в [19], при оценке кратковременной термостойкости материалов в условиях пожаров и мощного радиационного нагрева [5], в расчетах фронтовых процессов горения и взрыва [1, 11], при оптимизации процессов переработки твердых топлив [9], термической обработке материалов [4], при совершенствовании других интенсивных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шленский О.Ф. Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996. 288 с.
2. Шленский О.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 39.
3. Шленский О.Ф. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 280.
4. Шленский О.Ф., Шашков А.Г., Аксенов Л.Н. Теплофизика разлагающихся материалов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 145 с.
5. Афанасьев Н.В., Шленский О.Ф., Шашков А.Г. Кратковременная термостойкость неметаллических материалов. Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петербургского техн. ун-та, 1995. 280 с.
6. Юндев Д.Н., Рогаткин Д.А., Моисеева Л.Г. // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 1. С. 161.
7. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 455 с.
8. Shlensky O.F., Matykhin A.A. // J. Thermal Analysis. 1986. V. 31. P. 107.
9. Чуханов З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 368 с.
10. Шленский О.Ф., Иевлева Н.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 18. № 2. С. 67.

11. Шленский О.Ф., Иевлева Н.М. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 4. С. 321.
12. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Энергоатомиздат, 1980. 208 с.
13. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: АН СССР УрО, 1988. 244 с.
14. Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 508.
15. Никитин Е.Д., Бессонова Н.В. // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 62. № 2. С. 271.
16. Скрипов П.В., Бегиев В.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34А. № 1. С. 140.
17. Шленский О.Ф., Аристов В.М. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 1. С. 33.
18. Ермолин Н.Е., Зарко В.Е. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 3. С. 65.
19. Зыричев Н.А., Шленский О.Ф. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 484.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 539.219.3

ВЗАИМНАЯ ДИФФУЗИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ СИСТЕМ $A^{III}-Sb$ И $A^{III}-Te$ ($A^{III} - Al, Ga, In$)
© 2001 г. **В. М. Глазов**, Л. М. Павлова*Московский институт электронной техники (Технический университет)*

Поступила в редакцию 16.02.2000 г.

На основе имеющейся информации о термодинамических свойствах жидких растворов в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ ($A^{III}-Al, Ga, In$), полученной ранее методом ЭДС, построены диаграммы распределения линий изоактивности компонентов A^{III} в указанных двойных системах. Сделан прогноз о характере концентрационной зависимости коэффициентов взаимной диффузии в жидких растворах рассматриваемых систем. Отмечена ограниченность таких прогнозов вследствие возможной сильной зависимости коэффициентов статистической корреляции от концентрации. Преобразовано уравнение Д.К. Белашенко путем введения в него флуктуационных структурных факторов $S_{xx}(0)$. Полученное выражение использовано для расчета изотерм коэффициентов взаимной диффузии и диффузии компонентов в жидких растворах изученных систем. Показано, что изотермы взаимной диффузии в системах $A^{III}-Sb$ описываются плавными кривыми, а в системах $A^{III}-Te$ отличаются наличием точек перегиба, соответствующих по составу образованию ассоциатов $A_2^{III}Te_3$.

Ранее нами были подробно исследованы методом ЭДС и проанализированы термодинамические свойства жидких растворов в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ ($A^{III}-Al, Ga, In$) [1–3]. В результате этих исследований получена подробная информация о термодинамических активностях компонентов указанных систем в широком диапазоне температур и концентраций. Эта информация позволяет установить и проанализировать ход линий изоактивности в расплавах рассматриваемых систем. При таком анализе важным фактором представляется плотность этих линий, определяемая величиной производной активности по концентрации $(da_i/dx_i)_{p,T}$, которая фигурирует во многих уравнениях статики и кинетики многокомпонентных растворов. В частности, плотность линий изоактивности может быть увязана с величиной и поведением кинетических коэффициентов в жидких системах [4, 5]. Производная $(da_i/dx_i)_{p,T}$ служит пересчетным множителем при переходе от истинных коэффициентов взаимной диффузии к эффективным, когда в качестве движущей силы диффузионного переноса берется градиент термодинамической активности либо химического потенциала компонентов.

Особый интерес представляют два предельных случая, когда плотность линий изоактивности приближается либо к нулю, либо к бесконечности. Первый случай соответствует критической области расслаивания растворов, а второй – отвечает образованию промежуточных фаз с узкой областью гомогенности [4]. В зоне, примыкающей к критической точке купола расслаивания рас-

творов, плотность линий изоактивности приближается к нулю. Соответственно должен стремиться к нулю и эффективный коэффициент взаимной диффузии, тогда как подвижность атомов остается практически постоянной, т.е. при наличии градиента концентрации диффузионный поток не образуется. В гомогенной области над критической точкой даже при значительном перегреве сохраняется характерный перегиб линий изоактивности, что приводит к понижению параметра da_i/dx_i в этой области.

Таким образом, по характеру изменения эффективного коэффициента диффузии можно судить о наличии или близости области расслаивания или однородного раствора на основе промежуточной фазы. Эти положения наглядно иллюстрируются с позиций геометрической термодинамики [5] и могут служить качественным ориентиром для предсказания характера концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии.

На рис. 1, 2 показано распределение линий изоактивности компонентов в системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ совместно с соответствующими диаграммами состояния. При наличии инконгруэнтного превращения или пологого максимума, соответствующего конгруэнтно плавающему соединению, заметного уплотнения линий изоактивности в области высокотемпературной фазы не наблюдается [4]. Такая ситуация наблюдается в рассматриваемых системах $Al-Sb, Ga-Sb$ и $In-Sb$. Сравнительно равномерная плотность линий изоактивности в этих системах позволяет прогнозировать монотонный характер концентрационной зависи-

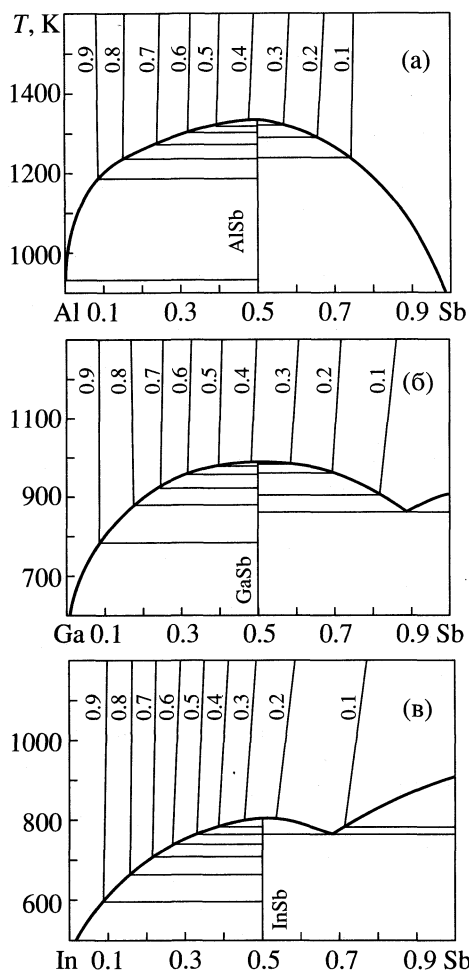


Рис. 1. Распределение линий изоактивностей компонентов A^{III} (Al, Ga, In) в системах Al-Sb (а), Ga-Sb (б) и In-Sb (в).

Отметим, что значения коэффициентов взаимной диффузии в растворах, определенные различными экспериментальными методами, зачастую плохо согласуются между собой, а иногда и обнаруживают противоречивый характер их концентрационной зависимости. Поэтому представляет интерес расчетное определение диффузионных характеристик в жидких растворах.

Согласно [6], для коэффициента взаимной диффузии можно записать следующее выражение:

$$D_{12} = (D_1^0 f_1 x_2 + D_2^0 f_2 x_1) \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T}, \quad (1)$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты самодиффузии в расплавах соответствующих компонентов; f_1 и f_2 – коэффициенты статистической корреляции.

Если допустить, что f_1 и f_2 примерно постоянны и концентрационно независимы, то тогда основным фактором, определяющим коэффициент взаимной диффузии, согласно уравнению (1), будет величина производной $(\partial \ln a_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}$. Однако такое допущение не корректно, так как коэффициенты статистической корреляции f_1 и f_2 зачастую существенно зависят от концентрации раствора, и особенно в ассоциированных растворах, где присутствуют различные ассоциаты. Поэтому точный прогноз характера концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии только на основе распределения линий изоактивности компонентов невозможен.

Выражая производную $(\partial \ln a_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}$ через флуктуационный структурный фактор $S_{xx}(0)$, характеризующий корреляцию концентрация – концентрация [7] в длинноволновом пределе (и, по существу, определяющий среднеквадратичные флуктуации концентрации), а также приняв во внимание то обстоятельство, что фактор статистической корреляции можно выразить че-

мости эффективного коэффициента взаимной диффузии в них. Более сложный характер концентрационной зависимости этого коэффициента можно ожидать в расплавах систем Ga-Te и In-Te на основе распределения линий изоактивности (рис. 2).

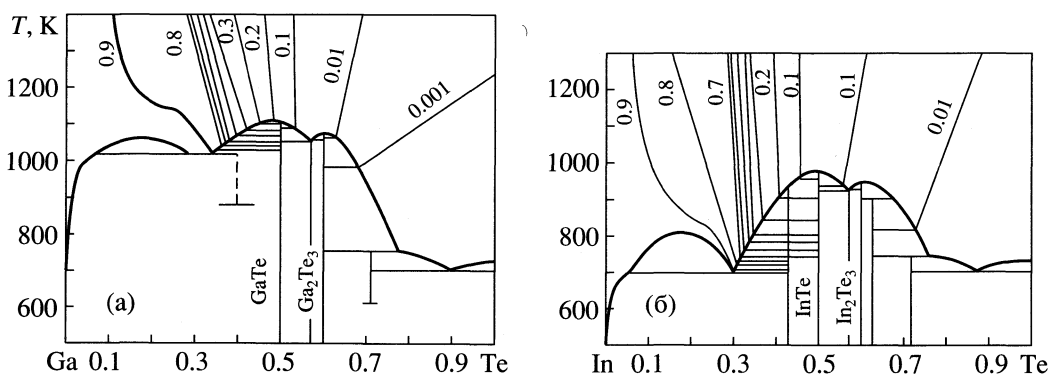


Рис. 2. Распределение линий изоактивностей компонентов A^{III}(Ga, In) в системах Ga-Te (а) и In-Te (б).

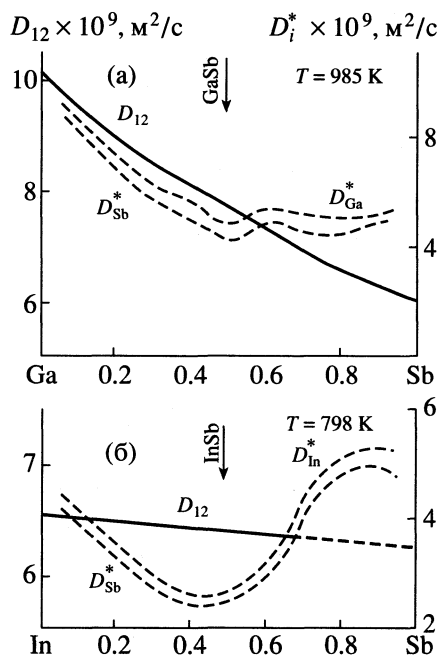


Рис. 3. Изотермы коэффициентов взаимной диффузии D_{12} и диффузии компонентов $D_{A^{III}}^*$ и D_{Sb}^* в жидких растворах систем $A^{III}-Sb$; A^{III} : а – Ga, б – In.

пределе для идеального раствора; остальные, входящие в выражения (3), величины были определены выше.

При помощи уравнения (3) были рассчитаны концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии компонентов в рассматриваемых системах $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$. Отсутствие необходимых для проведения расчета данных по жидкому алюминию не позволило провести указанные вычисления в системе $Al-Sb$. Коэффициенты самодиффузии компонентов были заимствованы из работ [9–11]. Результаты расчетов коэффициентов взаимной диффузии в жидких растворах систем $Ga-Sb$, $In-Sb$, $Ga-Te$ и $In-Te$ представлены на рис. 3, 4.

Как видно из рис. 3, концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии в расплавах систем $Ga-Sb$ и $In-Sb$ имеют достаточно плавный характер. Для коэффициентов диффузии компонентов A^{III} и Sb они отличаются наличием неглубоких минимумов в окрестности составов, отвечающих соединениям $GaSb$ и $InSb$. По всей видимости, это может быть связано с образованием и наличием соответствующих ассоциатов в расплавах. Из трех рассматриваемых систем $A^{III}-Sb$, система $Al-Sb$ отличается наибольшей устойчивостью соединения $AlSb$ в жидких растворах [12–14]. Поэтому концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии в этой системе может иметь особенности в окрестности состава, отвечающего конгруэнтно плавящемуся антимониду алюминия, а концентрационная зависимость коэффициентов диффузии компонентов должна характеризоваться наличием более глубоких минимумов, нежели в системах $Ga-Sb$ и $In-Sb$.

В расплавах систем $Ga-Te$ и $In-Te$ изотермы коэффициентов взаимной диффузии (рис. 4, сплошные линии), как и предполагалось выше, не соот-

рез фактор ΔN_i , определяющий флуктуацию координационного числа по сорту атомов [8]

$$f_i = 1 - \Delta N_i, \tag{2}$$

будем иметь

$$D_{12} = [D_1^0(1 - \Delta N_1)x_2 + D_2^0(1 - \Delta N_2)x_1]S_{xx}^{id}(0)/S_{xx}(0), \tag{3}$$

где S_{xx}^{id} – структурный фактор типа корреляции концентрация – концентрация в длинноволновом

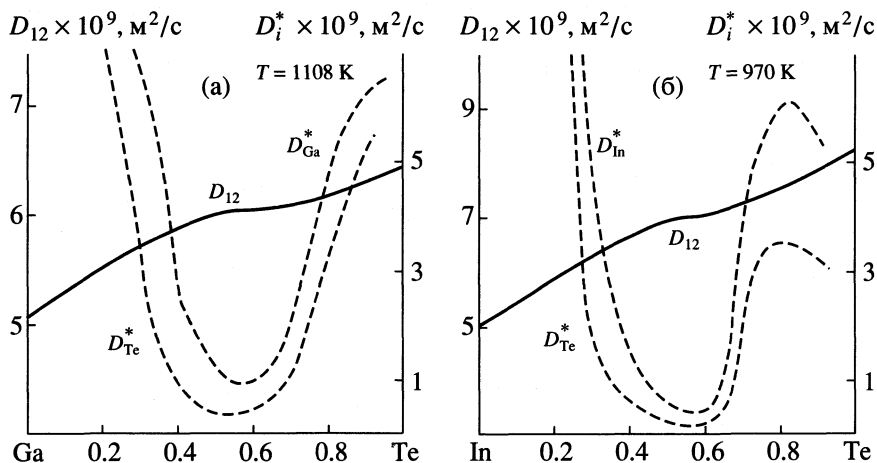


Рис. 4. Изотермы коэффициентов взаимной диффузии D_{12} и диффузии компонентов $D_{A^{III}}^*$ и D_{Te}^* в жидких растворах систем $A^{III}-Te$; A^{III} : а – Ga, б – In.

ветствуют тому характеру, который можно было прогнозировать для них, исходя только из распределения линий изоактивности. Это, по всей видимости, может быть связано с тем, что в указанных системах факторы статической корреляции f_i имеют сильно выраженную концентрационную зависимость, что предопределяет и сильно выраженную зависимость коэффициентов диффузии компонентов от состава (рис. 4, пунктирные линии), которая характеризуется наличием глубоких минимумов в окрестности составов соединений GaTe и Ga₂Te₃, а также InTe и In₂Te₃ в соответствующих системах. Зависимость факторов статической корреляции от состава в значительной степени компенсирует влияние производной $(\partial \ln a_1 / \partial \ln x_1)_{p, T}$ в формуле (3) на величину коэффициента взаимной диффузии в системах Ga–Te и In–Te. Результаты расчетов показывают (рис. 4, сплошная линия), что концентрационная зависимость коэффициентов взаимной диффузии в системах Ga–Te и In–Te отличается наличием точки перегиба, приходящейся на состав вблизи более многоатомных ассоциатов Ga₂Te₃ и In₂Te₃.

Таким образом, на основе имеющихся термодинамических данных по активности компонентов, а также с привлечением рассчитанных флуктуационных факторов в длинноволновом пределе произведены оценочные расчеты коэффициентов взаимной диффузии в расплавах двойных систем A^{III}–Sb и A^{III}–Te практически во всем диапазоне составов. Показана достаточно выраженная концентрационная зависимость коэффициентов диффузии компонентов $D_{A^{III}}^*$, D_{Sb}^* , D_{Te}^* и весьма монотонный ход изотерм взаимной диффузии D_{12} , на которых соединения A^{III}Sb себя практически

не проявляют, а в системах A^{III}–Te отличаются наличием выраженных точек перегиба.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов В.М., Павлова Л.М., Ломов А.Л., Ильина Е.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1213.
2. Глазов В.М., Павлова Л.М., Ломов А.Л., Ильина Е.Б. // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 926.
3. Ильина Е.Б. Термодинамические свойства и особенности строения расплавов в системах A^{III}–Sb и A^{III}–Te (A^{III}–Al, Ga, In): Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИЭТ, 1988. 239 с.
4. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1979. 232 с.
5. Жуков А.А., Снежной Р.Я. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 8. С. 2122.
6. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
7. Bhatia A.B., Thornton D.E. // Phys. Rev. 1970. V. 2. № 8. P. 3004.
8. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 2994.
9. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
10. Dedegkaev T.T., Gorochov V.A., Ilyin Yu.L. et al. // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. № 6. P. k95.
11. Глазов В.М., Щеликов О.Д. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 71. № 11. С. 2088.
12. Глазов В.М. // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. № 5. С. 190.
13. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
14. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд. М.: Металлургия, 1988. 560 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123.52.153

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

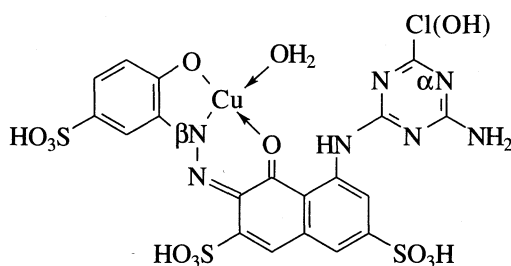
© 2001 г. Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. Н. Алексеева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.02.2000 г.

На основании результатов потенциометрических и спектрофотометрических измерений определены и идентифицированы константы диссоциации Активного Фиолетового 4К (АФ) в кислой и щелочной среде. Показано, что в водном растворе присутствует в основном гидразонный таутомер медьсодержащего красителя, который в сильнокислой среде демегаллизирует.

Активный Фиолетовый 4К (АФ, С.I. Reaktiv Violet) представляет собой внутримолекулярный медный комплекс (1 : 1) диортогидроксимонохлортриазинового азокрасителя и существует в растворе преимущественно в гидразоформе [1]:



Он образует прочную химическую связь с волокном в реакциях замещения хлора на активные группы целлюлозы и донорно-акцепторную связь в реакциях комплексообразования иона меди с активными группами протеиновых молекул [2]. Крашение целлюлозного волокна проводят из нейтральных и щелочных растворов, шерстяного – из кислых. В растворах АФ протекает реакция гидролиза, при этом краситель из активной (Cl) формы переходит в гидролизованную (OH) форму [3].

Протонирование АФ (Cl-формы) в кислой среде изучали ранее [4], полученные константы $pK_1 = 1.66 \pm 0.36$, $pK_2 = 1.97 \pm 0.13$ и $pK_3 = 2.75 \pm 0.06$ (293 К, $\mu = 0.01$) характеризуют последовательно диссоциацию переходной группы $-\dot{N}H_2-$ и групп гетероцикла $-\dot{N}H_3^+$ и $\alpha\dot{N}H^+$. Сведения о кислотно-основном равновесии в щелочной среде противоречивы, константы ионизации $(7.1 \pm 0.45) \times 10^{-11}$ (348 К) [5] и $(3-9) \times 10^{-11}$ [6] получены авторами различными методами и отнесены к диссоциации мостиковой ($-\dot{N}H-$) и гидроксильной ($-\dot{O}H$) групп соответственно.

В настоящей работе изучали протолитические равновесия в водном растворе активного и гидролизованного АФ в широком диапазоне concentra-

ций водородных ионов, а также влияние pH раствора на состояние внутримолекулярного комплекса и азогидразонную таутомерию ортогидроксиазокрасителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали очищенный АФ-4К в активной (КН) и гидролизованной (КН₂) формах. Растворы красителя концентрации 4.47 и 4.21 мМ готовили по точной навеске; 10.0 мл исходного раствора разбавляли в 2 раза и титровали 0.040 М кислотой HCl или 0.030 М щелочью NaOH. Значения pH измеряли стеклянным индикаторным электродом относительно хлорсеребряного электрода сравнения на приборе pH-150 при 293 ± 0.5 К. Ионная сила раствора 0.01 в кислой и 0.02 в щелочной среде не изменялась более, чем на 0.003 и 0.007 единиц соответственно.

Для изучения превращений, которые протекают в молекуле АФ при изменении кислотности среды, снимали электронные спектры поглощения в воде и в органических растворителях – этиловом спирте, диэтиламине (ДЭА), диметилформамиде (ДМФА) и уксусной кислоте, позволяющих получить растворы красителя для спектрофотометрических измерений. Спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне 450–620 нм в кювете 1.0 см относительно воды. Исходная концентрация Ярко-красного 6С составляла 0.162 мМ. Рабочие растворы красителей (0.020–0.040 мМ) готовили разбавлением в воде или в органическом растворителе. Необходимое значение pH создавали HCl или NaOH. Все растворы готовили на дистиллированной воде.

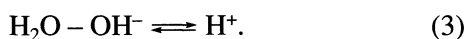
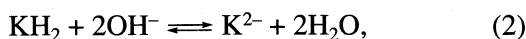
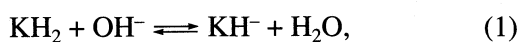
Обработку результатов потенциометрических измерений проводили с использованием программы РНМЕТР [7], которая позволяет в системе с произвольным числом реакций рассчитать константы равновесия исследуемых процессов по изменению равновесной концентрации одной из ча-

стиц. Для данной системы метод применен и описан в [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые потенциометрического титрования КН и КН₂ в кислой среде (рис. 1) практически совпадают и описываются, как показано ранее, набором из трех уравнений [4]. Из расчетов следует, что значения pK_1 и pK_2 для активной формы равны соответствующим константам для гидролизованной формы АФ и совпадают с данными [4]. Значение pK_3 для гидролизованного красителя (3.05 ± 0.09) немного больше, поэтому и рН водного раствора (рис. 1) меньше, чем для его активной формы. Ослабление кислотных свойств α -атома азота гетероцикла связано с влиянием ОН-группы – менее электроотрицательной, чем хлорид-ион [8].

В щелочной среде кривые 1 и 2 (рис. 1) значительно отличаются друг от друга, что связано с гидролизом КН по хлориду [4], не позволяющим провести корректную обработку кривой титрования 1. Для гидролизованного АФ можно получить полную картину диссоциации его протондонорных групп и определить их константы. С этой целью экспериментальные данные обрабатывали как в [4], равновесия записывали в виде следующей математической модели:



Используемая программа позволяет определить не только константы, но и число протекающих реакций. Расчеты показали, что в растворах АФ при рН 7–12 реализуется один процесс (1). С учетом K_w константа диссоциации красителя по четвертой ступени pK_4 равна 9.31 ± 0.08 .

Ионизация атомных групп АФ, расположенных на периферии хромофора, практически не влияет на распределение электронной плотности сопряженной системы π -электронов и не вызывает изменения электронных спектров [4]. С этой точки зрения на основании анализа светопоглощения красителя в нейтральных и щелочных средах (рис. 2, кривые 1 и 2), а также констант ионизации групповых аналогов [9], полученную константу следует отнести к диссоциации ОН-группы.

В растворах красителя с $\text{pH} < 2$ ($a_{\text{H}^+} > 10$) протекают процессы, связанные со структурной перестройкой центра хромофора: в спектрах поглощения наблюдаются перераспределение максимумов и изобестическая точка T_1 при 536 нм (рис. 3), свидетельствующая о наличии двух равновесных форм АФ, концентрация которых изменяется в зависимости от рН раствора. При графическом разделении спектра [10] установлено, что интег-

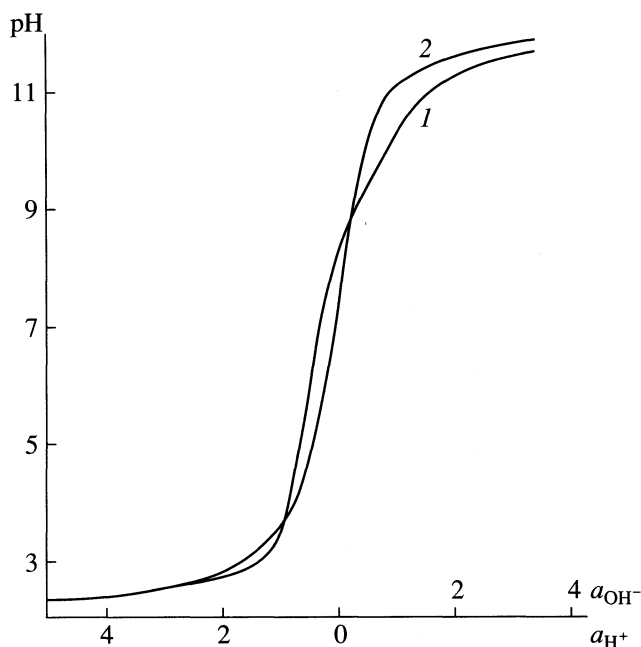


Рис. 1. Кривые титрования 0.04 М раствором НСl и 0.03 М NaOH 0.002 М растворов КН (1) и КН₂ (2), a_{H^+} и a_{OH^-} – количество эквивалентов кислоты и щелочи.

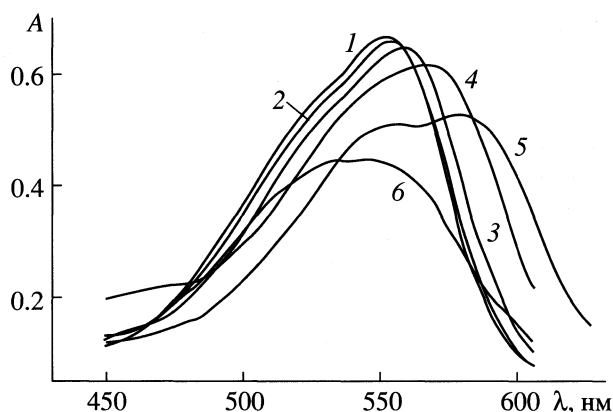


Рис. 2. Спектры поглощения 0.036 мМ раствора АФ в Н₂О (1), 0.1 М NaOH (2), С₂Н₅ОН (3), ДМФА (4), ДЭА (5) и СН₃СООН (6).

ральная полоса состоит из трех перекрывающихся полос: А ($\lambda_1 = 558\text{--}559$ нм), В ($\lambda_2 = 517\text{--}519$ нм) и С ($\lambda_3 = 480\text{--}488$ нм) (рис. 4). Показатели поглощения компонентов смеси $\epsilon_A = 23500$ и $\epsilon_B = 52000$ определены графически по методу [11].

В сильнокислых растворах АФ возможны следующие процессы, затрагивающие центральную часть хромофора: азо–гидразонная таутомерия, разрушение металлокомплекса и протонирование азогруппы по β -атому. Для идентификации дифференциальных составляющих спектра снимали кривые поглощения АФ в растворителях

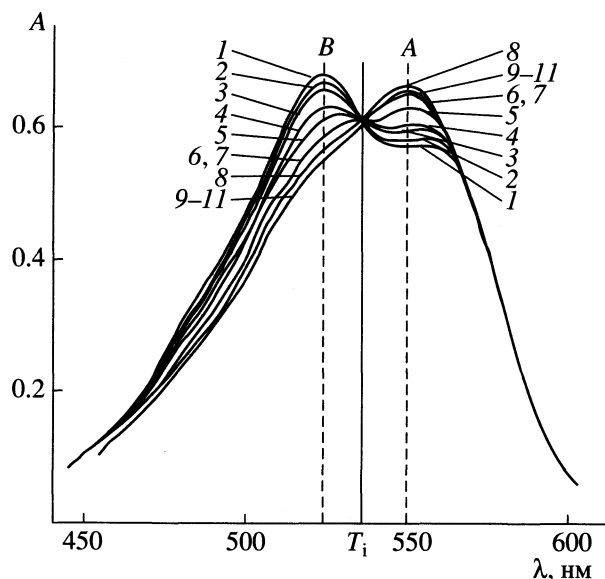


Рис. 3. Кривые светопоглощения 0.036 мМ раствора АФ при различных значениях рН: 1 – 1.28, 2 – 1.45, 3 – 1.56, 4 – 1.81, 5 – 2.26, 6 – 2.61, 7 – 2.89, 8 – 3.27, 9 – 3.84, 10 – 4.15, 11 – 4.55.

различной природы (рис. 2), а также поглощение растворов неметаллизированного аналога АФ – Ярко красного – 6С (ЯК) при различных значениях рН (рис. 5). Электронные спектры ЯК характеризуются двумя явными максимума при 517 и 547 нм (АФ 518 и 559 нм) и отсутствием изобестической точки вплоть до рН 0.92. Близость максимумов красителей (517 и 518 нм), а также изобестическая точка АФ при 536 нм, позволяют отнести λ_1 и λ_2 к двум формам – содержащим (559 нм) и не содержащим (518 нм) ион металла.

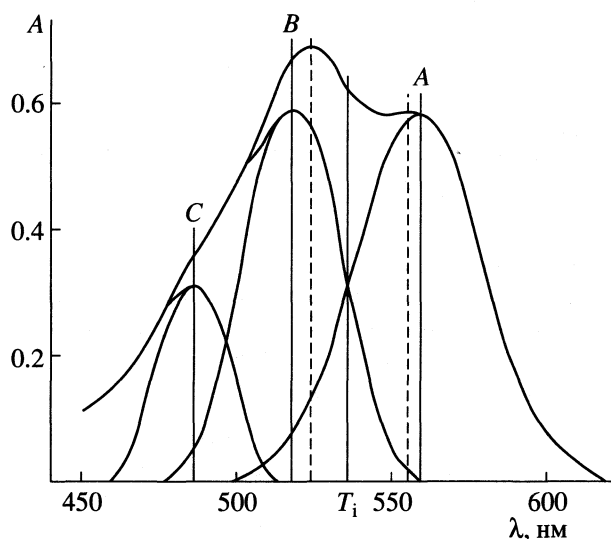


Рис. 4. Графическое разделение спектра 0.036 мМ раствора АФ, рН 1.28.

Известно [1], что природа растворителя оказывает существенное влияние на таутомерное равновесие, и соотношение азо- и гидразонных таутомерных форм определяется строением и микроструктурой окружения молекулы красителя в растворителе. Так, неструктурированные или образующие двумерную структуру растворители (низшие спирты и углеводороды), обычно стабилизируют азо-, а растворители с трехмерной структурой (вода, формамид и уксусная кислота) – гидразотаутомер. Влияние природы растворителя показано на рис. 2. Видно, во всех растворителях доминирует длинноволновая полоса, а в этиловом спирте (3) появляется плечо при 480 нм (азо). В уксусной кислоте (6) наблюдается смещение полосы в коротковолновую область за счет поглощения, как и в HCl, деме­таллизированного комплекса, оптические плотности при $\lambda \leq 480$ нм аналогично (1, 4, 5) – на уровне фона. Сопоставляя данные рис. 2, 3 и 5, можно предположить, что длинноволновая составляющая спектра А (558–559 нм) характеризует металлокомплекс АФ в гидразоформе, С (480–488 нм) – полоса поглощения азоформы, В (517–519 нм) – полоса поглощения неметаллизированного красителя, возможно, протонированного по азогруппе.

Таким образом, Активный Фиолетовый 4К представляет собой смесь неметаллизированного и металлизированного красителя, существующего в основном в гидразоформе. Коэффициент экстинкции последнего $\epsilon_{\max} = 23\,500$ удовлетворительно согласуется с приведенным в литературе (25000 [1]). Доля металлизированного АФ составляет 75–80% и при изменении рН от 3.5 до 1.5 уменьшается на 4%. При этом образуются ион меди и неметаллизированный краситель. Пик ме-

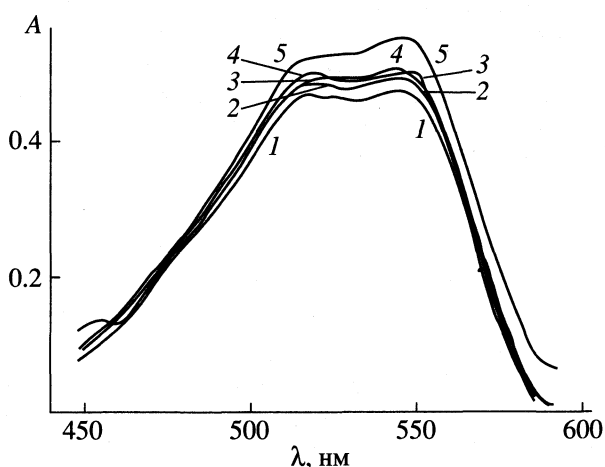


Рис. 5. Спектры поглощения 0.019 мМ растворов ЯК при различных значениях рН: 1 – 0.92–2.06, 2 – 6.38, 3 – 7.52, 4 – 10.88, 5 – 9.94.

ди в кислых растворах АФ обнаружен ранее полярографическим методом [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гордон П., Грегори П.* Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
2. *Порай-Кошиц Б.А.* Азокрасители. Л.: Химия, 1972. 160 с.
3. *Кричевский Г.Е.* Активные красители. М.: Легкая индустрия, 1968. 340 с.
4. *Раменская Л.М., Гришина Е.П., Алексеева А.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1029.
5. *Fisichella S., Alberghina G., Amato M., Occhipinti S.* // *Tintoria*. 1981. № 3. P. 65.
6. *Прусов А.Н., Радугин М.В., Захаров А.Г., Улитин М.В.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1806.
7. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
8. *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 588 с.
9. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 518 с.
10. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 247 с.
11. *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. С. 705.
12. *Гришина Е.П., Раменская Л.М., Алексеева А.Н.* // Текстильная химия. 1998. № 3 (15). С. 15.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.11

**ПЛОТНОСТЬ И ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СЖАТИЕ ВОДЫ
В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2001 г. Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.

Показано, что рассчитанная по методу А.Б. Здановского плотность воды ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$), интерпретируемая им как плотность воды на внешних гидратных сферах ионов электролитов, при равных концентрациях (c_3) хлоридов щелочных металлов практически одинакова (кроме LiCl); при увеличении c_3 величина $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает, при повышении температуры – уменьшается. Установлено, что результаты расчетов не согласуются с закономерностями гидратации. Полученные зависимости объяснены исходя из предположения, что рассчитанные значения $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ характеризуют среднюю плотность воды в растворе, а не на внешних сферах гидратных оболочек ионов.

О характере различных взаимодействий в растворах можно судить по отклонению от аддитивности их свойств. На данном принципе базируются расчеты термодинамических функций растворов [1, 2]. А.Б. Здановский [3] использовал этот метод для оценки относительного сжатия ($\Delta V/V$) воды при введении некоторого ее количества в раствор электролита концентрации c_1 :

$$\frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{c_2 \rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ (\rho_1 - \rho_2)}{(c_1 - c_2) \rho_1 \rho_2} - \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{\rho_2}, \quad (1)$$

где c_1 и c_2 – массовая концентрация растворов электролита, причем $c_1 > c_2$; ρ° , ρ_1 и ρ_2 – плотность добавленной воды, исходного и конечного растворов.

Рассчитанная с использованием значений $\Delta V/V$ по уравнению $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ / (100 - \Delta V)$ величина $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ интерпретирована автором [3] как плотность H_2O на внешних сферах гидратированных ионов электролитов. Здесь $\Delta V, \% = 100\Delta V/V$.

В данной работе для оценки влияния вида катиона на относительное сжатие и плотность воды значения $\Delta V/V$ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитаны для растворов хлоридов щелочных металлов. Кроме того, влияние на данные параметры температуры рассмотрено на примере растворов NaCl при 273–353 К. Выбор этих солей обусловлен тем, что Cl⁻-ионы практически не искажают структуру H_2O [4, 5]. Установлено, что они располагаются в каркасе ее трехмерной тетраэдрической структуры и почти не приводят к существенному изменению ближней упорядоченности последней. Слабое влияние Cl⁻-ионов на воду подтверждается расчетами [1, 2]. На основании сказанного отличия в свойствах выбранных растворов могут быть отнесены только к влиянию на воду катионов.

Значения $\Delta V/V$ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, рассчитанные по концентрационным зависимостям плотности [6, 7], представлены в табл. 1 и на рис. 1. Точность полученных результатов определяется точностью экс-

Таблица 1. Относительное сжатие и плотность воды в растворах электролитов (c_3 – в моль/кг H_2O)

KCl			RbCl			CsCl		
c_3	$\Delta V/V, \%$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \text{г/л}$	c_3	$\Delta V/V, \%$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \text{г/л}$	c_3	$\Delta V/V, \%$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \text{г/л}$
4.2359	0.88	1005.9	3.2161	0.61	1003.2	2.3097	0.40	1001.0
3.3534	0.66	1003.7	2.6115	0.45	1001.6	1.8757	0.28	998.8
2.5550	0.48	1001.8	2.0674	0.33	1000.3	1.4849	0.20	999.0
1.8302	0.31	1000.2	1.5753	0.21	999.2	1.1313	0.15	998.5
1.0528	0.18	998.8	1.1278	0.15	998.6	0.8100	0.09	997.9
0.5589	0.06	997.7	0.7191	0.08	997.9	0.5165	0.04	997.5

периментального измерения плотности растворов электролитов.

Отметим, что вода вводится в раствор, в котором при концентрации c_1 часть H_2O уже находится в сжатом состоянии, то есть упакована более плотно, чем чистая вода. Естественно предположить, что добавленная ее порция по достижении равновесия в системе (при $c_2 < c_1$) обладает свойствами уже этой системы, то есть характеризуется новыми величинами относительного сжатия и плотности воды. В связи с этим рассчитанные величины ρ_{H_2O} и $\Delta V/V$ должны быть отнесены не к средней концентрации интервала $(c_1 - c_2)/2$, как сделано в [3], а именно к конечной величине c_2 (табл. 1).

Известно, что по гидратируемости однозарядные катионы образуют ряд: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ [2, 8]. Поэтому логичным было ожидать такого же порядка расположения найденных величин ρ_{H_2O} . Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах разных электролитов при равных концентрациях рассчитанные показатели почти равны. Из этого следует, что плотность воды вблизи гидратных оболочек данных ионов (в трактовке автора [3]) практически не зависит от свойств катиона. Однако с отсутствием влияния на обсуждаемые параметры вида ионов, которые заметно отличаются друг от друга размерами и плотностью заряда, а также характером гидратации, трудно согласиться, так как последствия электрострикции молекул воды в поле данных ионов вряд ли одинаковы.

Слабая зависимость относительного сжатия и плотности H_2O в растворах этих солей от вида катиона приводит к мысли, что величина ρ_{H_2O} , представленная в [3] как плотность воды во внешних сферах гидратированных ионов, таковой, возможно, не является. Вероятнее всего, это – средняя плотность всей воды в растворе, которая определяется массой гидратной (m_r) и свободной ($m_{св}$) воды: $(m_r + m_{св})/V$, где V – суммарный объем воды.

Для обоснования такого предположения рассмотрен ряд факторов, в том числе возможное функциональное распределение добавленной воды в системе. В соответствии с данными [9], для приготовления 1.5052 моль/кг H_2O раствора NaCl из раствора с концентрацией 2.008 моль/кг H_2O нужно к 1000 см³ последнего добавить 18.558 молей H_2O . Хотя, как известно, при разбавлении раствора электролита гидратация усиливается [10], трудно допустить, что столько воды может войти в уже сформировавшиеся гидратные оболочки. Найденные разными методами [11–19] числа гидратации (h_r) ионов натрия укладываются в интервал 2–6. Следовательно, размещение добавленного количества воды вблизи катиона, причем более плотное, чем в чистой воде, представляется маловероятным.

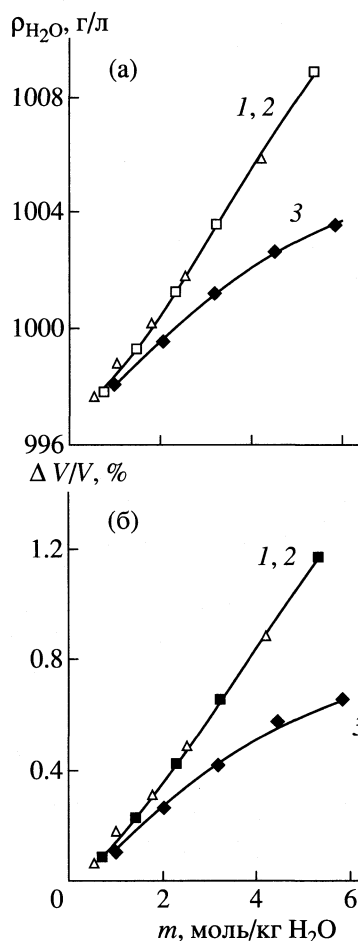


Рис. 1. Средняя плотность (а) и относительное сжатие (б) воды в растворах хлоридов K^+ (1), Na^+ (2) и Li^+ (3) при 298 К.

Далее из приведенных автором [3] и указанных в табл. 1 значений ρ_{H_2O} следует, что при переходе от разбавленных растворов к концентрированным на внешних сферах гидратных оболочек ионов электролита расчетная плотность воды увеличивается. Этот вывод противоречит вышеупомянутому факту уменьшения гидратируемости ионов с ростом содержания вещества в растворе [10]. Если бы вычисленная величина ρ_{H_2O} отражала действительно плотность воды на внешних границах гидратных оболочек, то следовало бы ожидать ее уменьшения с увеличением концентрации электролита. Если же считать, что найденная величина ρ_{H_2O} характеризует среднюю плотность воды, то полученную зависимость можно объяснить тем, что на фоне уменьшения общего содержания H_2O (рис. 2) в растворе гидратной воды с ростом концентрации становится больше ($m_r = h_r c_2$), а свободной – меньше, чем и объясняется рост величины ρ_{H_2O} с концентрацией.

Таблица 2. Относительное сжатие воды в растворах NaCl ($\Delta V/V$, %) при разной температуре

c_3 , моль/кг H ₂ O	273 К	283 К	298 К	313 К	333 К	353 К
3.3119	1.69	1.40	1.16	1.05	1.08	0.95
2.8519	1.36	1.11	0.9	0.79	0.76	0.70
2.3602	1.01	0.53	0.65	0.58	0.56	0.56
1.8334	0.65	0.29	0.40	0.36	0.35	0.33
1.2675	0.33	0.19	0.22	0.19	0.17	0.18
0.6581	0.15	0.12	0.08	0.06	0.06	0.07

На рис. 1 показано, что кривые зависимости $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = f(c_3)$ для растворов с положительно гидратированными ионами Na⁺ и отрицательно гидратированными ионами K⁺ практически совпали. Если учитывать разный тип гидратации, то, очевидно, этого быть не должно, так как вблизи первого из них $\rho'_{\text{H}_2\text{O}} > \rho''_{\text{H}_2\text{O}}$, в окружении же второго $\rho'_{\text{H}_2\text{O}} < \rho''_{\text{H}_2\text{O}}$, где $\rho'_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды вблизи иона [20]. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что рассчитанная величина – среднее значение плотности воды в растворе. При усреднении по всему объему разница в разнонаправленном влиянии ионов нивелируется.

Известно, что при повышении температуры гидратация ионов усиливается [2]. На этом основании следовало ожидать, что степень сжатия воды вблизи гидратных оболочек с температурой

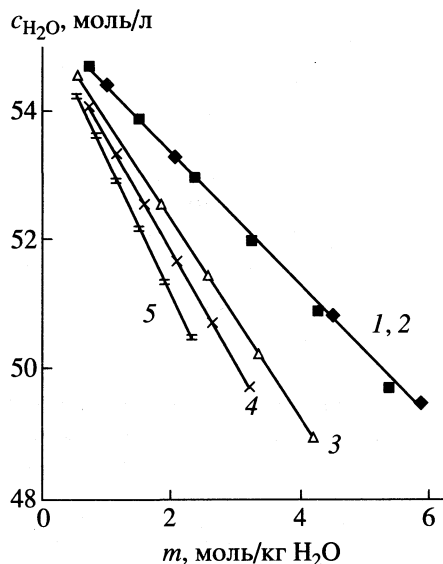


Рис. 2. Содержание воды в растворах хлоридов щелочных металлов при 298 К: 1, 2 – Li⁺, Na⁺, 3 – K⁺, 4 – Rb⁺, 5 – Cs⁺.

также возрастет. Полученные результаты расчетов значений $\Delta V/V$, проведенные для растворов NaCl по уравнению (1) в интервале температур 273–353 К (табл. 2), этого не подтверждают. Оказалось, что величина $\Delta V/V$ с ростом температуры не увеличивается, а уменьшается. Противоречие может быть объяснено тем, что значения $\Delta V/V$ отражают в среднем сжатие всего объема воды в растворе, а не только в гидратных или окологидратных оболочках. Можно предположить, что уменьшение объема воды за счет возрастающей степени ее сжатия компенсируется температурным расширением, оказывающим в данном случае решающее влияние на объем системы в целом. Количество гидратной воды, в соответствии с рядом гидратации, уменьшается от калия к цезию, при этом, как показано на рис. 2, в такой же последовательности уменьшается общее содержание воды в растворе. Соотношения масс воды гидратной и свободной, очевидно, остаются примерно одинаковыми в растворах равных концентраций, чем и объясняется факт независимости рассчитанных параметров от вида катиона.

Из порядка расположения кривых на рис. 1 следует, что средняя плотность воды в растворах NaCl превышает таковую в растворах LiCl. Это противоречит ряду гидратации катионов. Тем более считается, что ион лития имеет гидратную оболочку, состоящую не из одного, как у иона натрия, а из двух слоев молекул воды. Так как в растворах данных солей количество воды практически одинаковое во всем интервале концентраций (рис. 2), то величина $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит только от количества гидратной воды. На этом основании можно было ожидать максимальную величину $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ в растворах именно LiCl, чего не наблюдается в действительности. Однако данное противоречие может быть объяснено результатами работы [1], в которой расчетным путем установили, что в гидратной оболочке иона лития имеет место отталкивание слоев воды. Указанный процесс увеличивает объем гидратного комплекса, уменьшает коэффициент упаковки воды в гидратной сфере и снижает в конечном итоге среднюю плотность воды в растворе, т.е. полученные с использованием уравнения (1) данные подтверждают предположения о двухслойном строении гидратной оболочки иона лития в водном растворе.

Таким образом, рассчитываемое в соответствии с [3] значение $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ возможно не является плотностью H₂O вблизи гидратных оболочек ионов, а представляет собой среднюю плотность воды в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
2. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 303 с.
3. Здановский А.Б. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 775.
4. Лященко А.К. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 167.
5. Лященко А.К. Физическая химия растворов / Под ред. О.Я. Самойлова. М.: Наука, 1972. С. 5.
6. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 984 с.
7. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. М.: Сов. энциклопедия, 1930. С. 194.
8. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
9. Стаханова М.С., Васильев В.А. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 7. С. 1568.
10. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
11. Hinton J.F., Amis E.S. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 627.
12. Padova I.J. // Chem. Phys. 1963. V. 39. № 10. P. 2599.
13. McCall D.W. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 6. P. 2001.
14. Glueckauf E. // Trans. Faraday. Soc. 1955. № 51. P. 1235.
15. Пуховский Ю.П., Киселев М.Г., Вайсман И.И., Кесслер Ю.М. Термодинамика растворов электролитов. Межвузовский сборник. Иваново, 1993. С. 62.
16. Дракин И.С. Проблемы сольватации и комплексообразования. Межвузовский сборник. Иваново. 1978. С. 56.
17. Clementi E., Barsotti R. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. № 1. P. 21.
18. Heinzinger R., Vogel P. // Z. Naturforsch. 1976. B. 31a. № 5. S. 463.
19. Тростин В.Н., Смирнов П.Р. Химия растворов. По материалам юбилейной сессии Всесоюз. семинара по химии неводных растворов. Сб. научн. трудов. Иваново, 1990. С. 64.
20. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ
И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМ H_2O –2-БУТАНОЛ
И H_2O –2-БУТАНОЛ–АЦЕТОН

© 2001 г. Г. М. Дакар

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

Поступила в редакцию 16.05.2000 г.

По полученным данным о плотности, вязкости и скорости ультразвука в системах H_2O –2-бутанол и H_2O –2-бутанол–ацетон определены концентрационные и температурные зависимости адиабатической сжимаемости и эффективной энтропии активации вязкого течения. Сделан вывод, что отмеченные в области малых концентраций неэлектролитов закономерности связаны с процессами гидрофобной гидратации с образованием квазикристаллических (клатратоподобных) структур. Показано, что созданные в этой области молекулами неэлектролитов разные структуры в растворе могут сосуществовать вплоть до точки инверсии тройной системы (точка изменения знака температурного коэффициента адиабатической сжимаемости).

Многочисленные исследования последних десятилетий показали, что концентрационные зависимости физико-химических свойств ряда бинарных систем вода–органический неэлектролит в области малых концентраций неэлектролитов проявляют особенности, которые свидетельствуют об образовании в растворах более упорядоченных, чем в воде, структур. Типичным примером этих систем может служить система вода–ацетон, которая, по нашим данным, имеет следующие особенности: 1) изотермы адиабатической сжимаемости (или скорости ультразвука) в области 10–40°C как функция мольной доли ацетона x пересекаются в одной общей точке (точке инверсии) при составе раствора x_{inv} , близком к 0.06, который не меняется под воздействием добавок хлорида натрия вплоть до 2 моль/кг [1]; 2) эффективная энтропия активации вязкого течения водных растворов ацетона достигает максимального значения вблизи этой точки [2]. Мольная доля ацетона в его клатратном гидрате общей формулы $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ составляет $1/(1 + 17) = 0.056 \approx 0.06$. По литературным данным, около этой концентрации в водных растворах наблюдаются также минимум парциального молярного объема ацетона [3], максимумы молекулярного светорассеяния [4] и теплоемкости [3] и более свободное вращение молекулы ацетона в растворе, чем в чистом ацетоне [5]. С учетом изложенного в [1] было предположено, что в процессе гидрофобной гидратации молекулы неэлектролита в воде провоцируют образование вокруг себя довольно жесткой клатратоподобной структуры, в полостях которой они располагаются, слабо взаимодействуя с молекулами воды. Эта структура

устойчива к воздействию больших добавок соли, но при увеличении мольной доли неэлектролита выше x_{inv} она искажается, а затем разрушается, и вместо гидрофобной гидратации неэлектролита возникает другой тип взаимодействия между молекулами воды и неэлектролита (через Н-связи).

К аналогичным выводам приводят исследования систем вода–этанол ($x_{\text{inv}} \approx 0.06$) [1], вода–изопропанол ($x_{\text{inv}} \approx 0.04$) [6] и вода–гексаметилфосфортриамид (ГМФТ) ($x_{\text{inv}} \approx 0.02$) [7–9] с добавками солей, но при этом отмечается некоторое смещение положения особых точек ряда свойств этих систем в сторону больших концентраций неэлектролитов относительно их значений x_{inv} [2, 9].

Изложенное выше касается особенностей бинарных систем вода–неэлектролит. В связи с этим возникает вопрос о том, наблюдаются ли подобные особенности в тройных системах H_2O –А–В, состоящих из воды и двух неэлектролитов А и В, и как влияет присутствие одного неэлектролита на поведение другого в разбавленных водных растворах.

Ранее [1] была исследована скорость ультразвука в некоторых растворах систем вода–этанол–ацетон и вода–этанол–ГМФТ. Были сделаны предварительные выводы о том, что эти тройные системы, как и соответствующие им бинарные системы H_2O –А и H_2O –В, имеют свои точки инверсии, отвечающие определенному сочетанию чисел молей компонентов $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{A} и n_{B} , которое, в пределах ошибок эксперимента, удовлетворяет соотношению:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = [(1 - x_{\text{inv}}^{\text{A}})/x_{\text{inv}}^{\text{A}}]n_{\text{A}} + [(1 - x_{\text{inv}}^{\text{B}})/x_{\text{inv}}^{\text{B}}]n_{\text{B}}$$

Плотность ρ (10^3 кг/м³), скорость ультразвука v (м/с) и коэффициент динамической вязкости η (10^{-3} Па с) в системе H₂O–2-бутанол–ацетон при 293.15, 298.15, 303.15 и 308.15 К и различных значениях мольной доли спирта x_2 и мольной доли ацетона x_3

x_2	293.15 К			298.15 К			303.15 К			308.15 К		
	ρ	v	η	ρ	v	η	ρ	v	η	ρ	v	η
$x_3 = 0$												
0.000	0.9982	1483	1.005	0.9970	1498	0.894	0.9956	1510	0.801	0.9940	1521	0.722
0.010	0.9922	1518	1.231	0.9910	1541	1.079	0.9894	1545	0.956	0.9869	1550	0.852
0.020	0.9875	1569	1.462	0.9861	1572	1.267	0.9843	1575	1.109	0.9814	1587	0.977
0.025	0.9852	1577	1.604	0.9837	1578	1.376	0.9816	1580	1.193	0.9787	1583	1.042
0.030	0.9830	1581	1.735	0.9814	1580	1.475	0.9791	1579	1.269	0.9759	1581	1.104
0.035	0.9809	1582	1.864	0.9788	1579	1.569	0.9765	1575	1.346	0.9731	1571	1.167
0.040	0.9783	–	1.995	0.9761	–	1.671	0.9735	–	1.432	–	–	–
$x_3 = 0.01$												
0.010	0.9885	1499	1.304	0.9868	1522	1.140	0.9852	1539	1.007	0.9825	1551	0.894
0.015	0.9913	1527	–	0.9897	1542	–	0.9829	1553	–	0.9800	1556	–
0.020	0.9842	1562	1.523	0.9825	1564	1.312	0.9806	1563	1.144	0.9776	1561	1.006
0.025	0.9821	1571	1.660	0.9802	1568	1.418	0.9780	1568	1.227	0.9749	1567	1.075
0.030	0.9799	1587	1.777	0.9779	1571	1.511	0.9753	1567	1.300	0.9721	1555	1.134
0.035	0.9777	1589	1.920	0.9755	1570	1.622	0.9729	1566	1.392	0.9694	1547	1.205
0.040	0.9753	–	2.010	0.9728	–	1.687	0.9700	–	1.445	0.9666	–	1.270
$x_3 = 0.02$												
0.010	0.9851	1529	1.392	0.9835	1536	1.204	0.9816	1550	1.055	0.9784	1566	0.929
0.015	0.9829	1568	1.485	0.9811	1567	1.276	0.9791	1569	1.113	0.9759	1566	0.978
0.020	0.9806	1587	1.616	0.9788	1576	1.383	0.9764	1576	1.200	0.9732	1567	1.053
0.025	0.9785	1597	1.727	0.9763	1595	1.472	0.9739	1593	1.271	0.9703	1568	1.112
0.030	0.9764	1604	1.839	0.9741	1598	1.560	0.9718	1590	1.343	0.9679	1570	1.169
0.035	0.9744	1610	1.920	0.9720	1595	1.621	0.9693	1585	1.391	0.9656	1570	1.205
$x_3 = 0.03$												
0.005	0.9840	1557	1.330	0.9822	1561	1.159	0.9802	1563	1.020	0.9779	1558	0.907
0.010	0.9818	1566	1.445	0.9799	1566	1.248	0.9777	1568	1.092	0.9754	1568	0.966
0.015	0.9798	1586	1.546	0.9777	1582	1.327	0.9755	1581	1.154	0.9731	1576	1.018
0.020	0.9774	1582	1.654	0.9755	1581	1.416	0.9730	1582	1.227	0.9706	1579	1.077
0.025	0.9754	–	1.751	0.9731	–	1.491	0.9704	–	1.285	0.9677	–	1.127
0.030	0.9732	1576	1.867	0.9707	1577	1.580	0.9680	1567	1.358	0.9652	1560	1.189
0.035	0.9705	–	1.935	0.9682	–	1.638	0.9651	–	1.406	0.9622	–	1.232
0.040	0.9682	1573	2.044	0.9654	1574	1.727	0.9624	1565	–	0.9593	1560	–

или (после деления обеих частей этого соотношения на общее число молей)

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = [(1 - x_{\text{inv}}^{\text{A}})/x_{\text{inv}}^{\text{A}}]x_{\text{A}} + [(1 - x_{\text{inv}}^{\text{B}})/x_{\text{inv}}^{\text{B}}]x_{\text{B}}, \quad (1)$$

где $x_{\text{H}_2\text{O}}$, x_{A} и x_{B} – мольные доли компонентов раствора, а $x_{\text{inv}}^{\text{A}}$ и $x_{\text{inv}}^{\text{B}}$ – мольные доли неэлектролитов А и В в точках инверсии соответствующих им бинарных систем.

С целью выяснить вопрос о том, являются ли сделанные в [1] выводы справедливыми в случае других тройных систем типа H₂O–А–В, в данной работе акустическим и вискозиметрическим методами подробно исследованы тройная система вода–2-бутанол–ацетон и ранее не исследованная бинарная система H₂O–2-бутанол.

Плотность растворов (ρ) определяли пикнометрическим методом, а их коэффициент динамической вязкости (η) измеряли с помощью вискози-

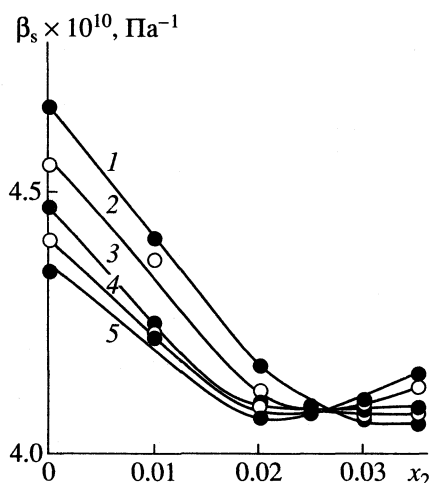


Рис. 1. Изотермы адиабатической сжимаемости водных растворов 2-бутанола как функция мольной доли спирта x_2 при 288.15 (1), 293.15 (2), 298.15 (3), 303.15 (4) и 308.15 К (5).

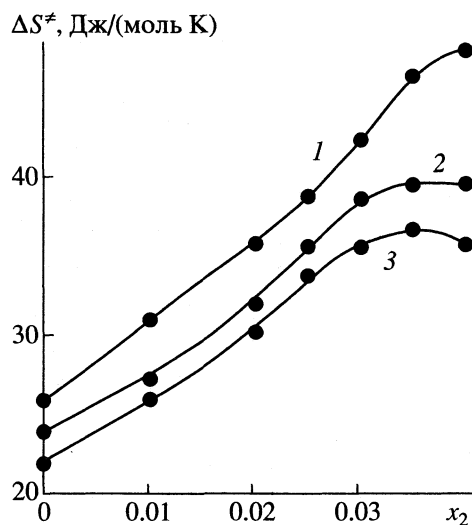


Рис. 2. Зависимости эффективной энтропии активации вязкого течения ΔS^\ddagger систем вода–2-бутанол от мольной доли спирта x_2 в интервалах температур: 293.15–298.15 К (1), 298.15–303.15 К (2) и 303.15–308.15 К (3).

метра Оствальда с учетом кинетического фактора. Для определения скорости ультразвука (v) использовали акустический интерферометр с постоянной базой с варьированием частоты ультразвука от 0.69 до 0.84 МГц. Значение v вычисляли по формуле $v = A\Delta f$, где Δf – средняя разность между двумя последовательными частотами акустического резонанса, A – постоянный параметр ячейки, равный удвоенному расстоянию между двумя пьезопреобразователями интерферометра (≈ 10 см).

Из полученных значений ρ , v и η (таблица) определены адиабатическая сжимаемость ($\beta_s = 1/\rho v^2$) и

эффективная энтропия активации вязкого течения ΔS^\ddagger , рассчитанная в интервале температур $T_2 - T_1$ по формуле

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta G_{T_2}^\ddagger - \Delta G_{T_1}^\ddagger)/(T_1 - T_2).$$

Энергию Гиббса активации вязкого течения при температуре T (ΔG_T^\ddagger) рассчитывали, как в [2], применяя к растворам соотношение Эйринга:

$$\eta = (Nh/V) \exp(\Delta G_T^\ddagger/RT),$$

где N , h и R – соответственно число Авогадро, постоянная Планка и газовая постоянная; V – молярный объем раствора, принятый равным $\sum x_i M_i / \rho$ (x_i и M_i – мольная доля и молекулярная масса компонента i в растворе). Полученные результаты представлены в виде зависимостей β_s и ΔS^\ddagger от концентрации и температуры (рис. 1–4).

На рис. 1, где дополнительно к данным таблицы представлены результаты, полученные при 288.15 К, видно, что для системы вода–2-бутанол, как и для подобных бинарных систем, изотермы адиабатической сжимаемости (288.15–303.15 К) имеют общую точку пересечения при мольной доле спирта $x_2 \approx 0.025$. Это является одним из показателей образования квазикристаллической структуры, в которой на одну молекулу спирта приходится $\sim (1 - 0.025)/0.025 \approx 40$ молекул воды. Как следует из рис. 2, с образованием такой структуры увеличивается эффективная энтропия активации вязкого течения, но положение ее максимума несколько смещено в сторону больших значений $x_2 (> 0.025)$.

Таким образом, исследуемая тройная система вода–2-бутанол–ацетон содержит два неэлектролита, которые образуют в своих отдельных разбавленных водных растворах квазикристаллические (вероятно, клатратоподобные) структуры, в которых число молекул воды, приходящееся на одну молекулу неэлектролита, составляет ~ 17 в случае ацетона и 40 в случае 2-бутанола. На рис. 3 представлена зависимость адиабатической сжимаемости тройной системы от мольной доли 2-бутанола x_2 при заданной мольной доле ацетона x_3 . Видно, что в интервале 20–30°C эта система также имеет точку инверсии при определенном сочетании концентраций спирта и ацетона. Так, при $x_3 = 0.01$ изотермы β_s пересекаются при $x_2 \approx 0.02$, т.е. точка инверсии соответствует составу раствора: $x_1 \approx 0.97$, $x_2 \approx 0.02$, $x_3 \approx 0.01$ (x_1 – мольная доля воды). При $x_3 = 0.02$ точка пересечения изотерм находится при $x_2 \approx 0.015$, и состав раствора в новой точке инверсии: $x_1 \approx 0.965$, $x_2 \approx 0.015$, $x_3 \approx 0.020$. Легко проверить, что в пределах ошибок опыта состав тройной системы в каждой точке инверсии удовлетворяет равенству:

$$x_1 = [(1 - 0.025)/0.025]x_2 + [(1 - 0.06)/0.06]x_3.$$

Это равенство тождественно соотношению (1) при замене x_{inv}^A и x_{inv}^B на их конкретные значения и выражает материальный баланс воды в точке инверсии тройной системы, когда все молекулы воды в растворе участвуют в образовании квазикристаллических структур, характерных для обоих неэлектролитов в их отдельных разбавленных водных растворах. Действительно, слагаемые правой части равенства составляют доли воды, связанные с каждым из двух неэлектролитов ($\approx 40x_2$ со спиртом и $17x_3$ с ацетоном), а их сумма в точке инверсии равна общей мольной доле воды (x_1) в системе.

Из изложенного выше можно заключить, что при совместном присутствии двух неэлектролитов в воде в области малых концентраций в результате гидрофобной гидратации могут образоваться и сосуществовать две разные квазикристаллические структуры, характерные для этих неэлектролитов в их отдельных водных растворах. Это подразумевает также, что молекулы неэлектролитов в растворах, вплоть до точки инверсии, не взаимодействуют между собой, а находятся в полостях, созданных ими в воде структур. Однако для исследуемой в настоящей работе тройной системы эти выводы верны только до 303.15 К. Как следует из кривых 4 и 8 рис. 3, изотермы β_s при 308.15 К имеют иной характер концентрации зависимости, чем при меньших температурах, и не проходят через отмеченные точки инверсии, что может быть связано с распадом предполагаемых квазикристаллических структур при повышении температуры.

Как и в случае бинарных систем вода–неэлектролит, образование квазикристаллических структур в тройной системе должно привести к увеличению энтропии активации вязкого течения. На рис. 4 приведены зависимости ΔS^\ddagger в интервале температур ΔT (298.15–303.15 К) от концентрации 2-бутанола (x_2) при заданных концентрациях ацетона (x_3): 0, 0.01, 0.02 и 0.03. Видно, что характер этой зависимости аналогичен наблюдаемому в случае системы H_2O –2-бутанол (рис. 2) и других бинарных систем [2], и свидетельствует об увеличении упорядоченности в растворах с ростом концентрации неэлектролитов до определенных значений. Отмечается, что эти зависимости пересекаются практически в одной точке, отвечающей некоторой мольной доле спирта x_2' . Эта точка определяет две области концентраций, в которых добавки ацетона действуют на структуру растворов по-разному. Так, в области меньших концентраций спирта ($x_2 < x_2'$) увеличение мольной доли ацетона от 0 до 0.03 (линии 1–4 на рис. 4) усиливает упорядоченность в растворах (значение ΔS^\ddagger растет).

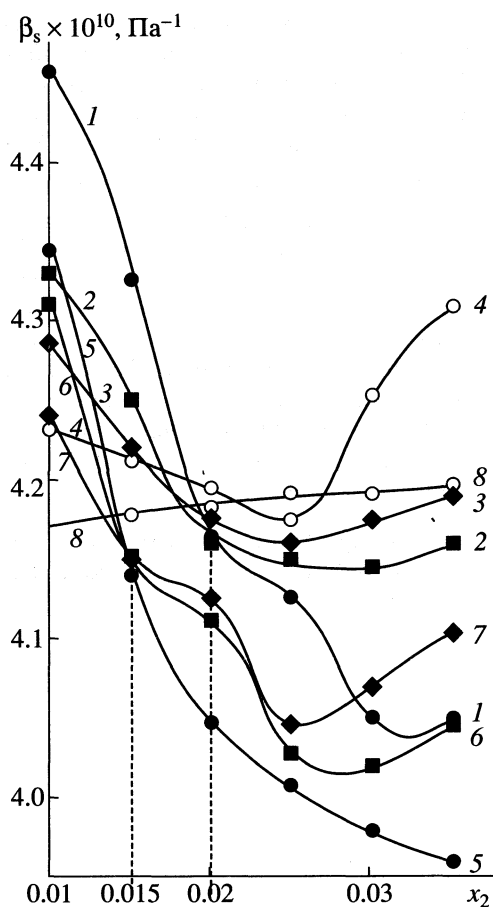


Рис. 3. Изотермы адиабатической сжимаемости растворов системы вода–2-бутанол–ацетон как функция мольной доли спирта x_2 при различных мольных долях ацетона: 0.01 (1–4) и 0.02 (5–8) и температурах: 293.15 (1, 5), 298.15 (2, 6), 303.15 (3, 7) и 308.15 К (4, 8).

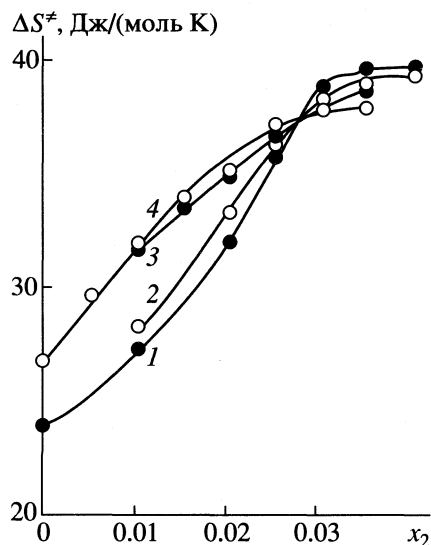


Рис. 4. Зависимости эффективной энтропии активации вязкого течения ΔS^\ddagger систем вода–2-бутанол–ацетон от мольной доли спирта x_2 при различных мольных долях ацетона: 0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3) и 0.03 (4) в интервале температур 298.15–303.15 К.

Это может быть обусловлено тем, что введенные в раствор молекулы ацетона либо образуют свою собственную квазикристаллическую структуру, либо внедряются в свободные полости существующей в растворе структуры. Обратная картина наблюдается при $x_2 > x_2'$. Такая же концентрационная зависимость величины ΔS^\ddagger получена в других интервалах температур (293.15–298.15 К и 303.15–308.15 К) с тем лишь различием, что с ростом температуры отмеченные точки пересечения графиков смещаются в сторону меньших концентраций спирта. Это согласуется со сделанным ранее выводом о начале распада образующихся в растворах квазикристаллических структур при увеличении температуры выше определенного значения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32084а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дакар Г.М., Хакимов П.А., Корицова М.Л. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 200.
2. Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю. // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 662.
3. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
4. Лиснянский Л.И., Вукс М.Ф. // Вестн. ЛГУ. 1962. № 4. С. 67.
5. Goldammer E.V., Hertz H.G. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 21. P. 3734.
6. Дакар Г.М., Хакимов П.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 996.
7. Хакимов П.А., Дакар Г.М., Каршибаев А.К. и др. // Узб. физ. журн. 1992. № 5. С. 94.
8. Taniewska-Osinska S., Jozwiak M. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1989. V. 85. № 8. P. 2141.
9. Castagnolo M., Inglese A., Petrella G., Sacco A. // Thermochim. Acta. 1981. V. 44. № 1. P. 67.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193:541.623

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРЕГРУППИРОВОК
В ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

© 2001 г. В. М. Мамаев*, А. В. Присяжнюк**, Л. С. Логутенко**, Ю. В. Бабин**

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

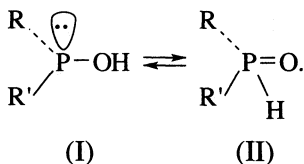
** Дальневосточная государственная академия экономики и управления, Владивосток

Поступила в редакцию 31.08.99 г.

Рассчитаны пространственное строение и энергии структур, соответствующих стационарным точкам поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций перегруппировки различных фторзамещенных производных фосфинистой кислоты в производные фосфиноксида в газовой фазе. Проведено квантово-химическое исследование спин-ограниченным методом Хартри–Фока–Рутана в базе 6-31G** с учетом корреляционных эффектов по многочастичной теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка (ОХФ-МП2), а также методом функционала плотности (ФП) в трехэкспонентном базисе. В результате теоретического изучения найдено, что прототропная перегруппировка ряда гидрофосфорильных соединений проходит по бимолекулярному механизму, туннелирование преобладает при температурах ниже 340 К. Предсказано соединение, две таутомерные формы которого близки к равновесию.

Органические соединения фосфора играют большую роль в биохимических процессах. Развитие органической химии фосфора тесно связано с созданием адекватных квантово-химических моделей электронного строения соединений фосфора, позволяющих предсказывать строение и пути синтеза новых соединений. Гидрофосфорильные соединения (ГФС) являются основным сырьем для синтеза различных классов химических продуктов, таких, как катализаторы, экстрагенты, лекарства и др. [1, 2]. Настоящая работа посвящена теоретическому изучению диадной прототропной таутомерной перегруппировки ГФС.

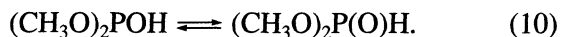
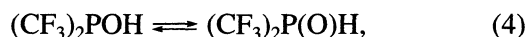
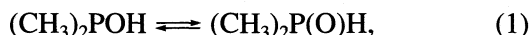
Известно, что для большинства кислот трехвалентного фосфора стабильной является форма гидрофосфорильного соединения (II) (R, R' = Alk, AlkO) [3]:



Согласно данным ион-циклотронного резонанса [4], при R,R' = CH₃O энергия таутомеризации составляет –6.5 ккал/моль. С другой стороны, для бис-пентафторфенилфосфинистой кислоты [5] и некоторых циклических эфиров фосфористой кислоты [6] наблюдается равновесие форм I и II. В случае, если R и R' – сильные электроакцепторные заместители (как, например, CF₃), равновесие практически полностью смещено в сторону I [7]. Поскольку экспериментальное определение механизма и энергии таутомеризации прототроп-

ной перегруппировки ГФС затруднено, то большой интерес представляет теоретическое изучение таких систем. По мнению автора [1], изучение различных фторзамещенных производных диметилфосфинистой кислоты позволит выяснить закономерности прототропного равновесия, самоассоциации и других важных вопросов кислотно-основных взаимодействий.

В настоящей работе представлены результаты расчетов структур стационарных точек поверхностей потенциальной энергии следующих реакций:



Для расчета спин-ограниченным методом Хартри–Фока–Рутана с учетом поправок по многочастичной теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка (ОХФ-МП2) была использована программа GAMESS [8]. Расчет по методу функционала плотности (ФП) с использованием формулы РВЕ для корреляционно-обменного функ-

Таблица 1. Некоторые геометрические параметры изученных соединений (длины связей, Å) по экспериментальным данным [10], данным методов ОХФ (6-21G**) + МП2 (А) и ФП (Б)

Параметр	Реакция	[10]	А	Б
R(P-C)	(1)	1.844(P(CH ₃) ₃)	1.831	1.855
R(P-C)	(4)	1.904(P(CF ₃) ₃)	1.866	1.922
R(P-O)	(5)	1.620(P(OCH ₃) ₃)	1.639	1.656
R(P=O)	(1)	1.476	1.482	1.511
R(P-C)	(1)	1.809	1.855	1.832
R(P=O)	(4)	1.517	1.475	1.495
R(P-O)	(4)	1.5725	1.610	1.620
R(P=O)	(5)	1.477	1.475	1.495
R(P-O)	(5)	1.5806	1.639	1.656
R(O-C)	(5)	1.4326	1.443	1.450

Таблица 2. Энергии структур II по отношению к I для реакций (1)–(9) в газовой фазе, кДж/моль по данным методов ОХФ + МП2 (А) и ФП с учетом энергии нулевых колебаний (Б)

Реакция	А	Б	Реакция	А	Б
(1)	-35.2	-14.0	(6)	-20.4	12.8
(2)	-10.0	15.6	(7)	0.4	8.8
(3)	20.0	34.4	(8)	-5.2	20.0
(4)	10.0	28.2	(9)	8.8	32.4
(5)	-48.0	-3.6	(10)	-	-26.4

ционала [9] производился по компьютерной программе [10], предоставленной Д. Лайковым.

Геометрические параметры полученных в расчетах равновесных структур находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными

данными для родственных соединений (см. табл. 1). Результаты расчетов методами ОХФ + МП2 и ФП хорошо согласуются между собой. Однако, как видно из табл. 1, метод ОХФ-МП2 систематически занижает длины связей (по сравнению с данными метода ФП), что, по-видимому, объясняется недостаточной полнотой атомного базиса 6-31G**. Необходимо подчеркнуть, что метод ФП, согласно нашим расчетам, количественно воспроизводит экспериментальные значения энергии газовой таутомеризации в случае R, R' = OCH₃ и жидкофазной таутомеризации для R, R' = C₆F₅.

Энергии структур II относительно структур I представлены в табл. 2. При расчете методом ФП учитывались энергии нулевых колебательных уровней данных структур. Согласно табл. 2, в газофазных реакциях (3), (4) равновесие в реакционной системе должно быть смещено в сторону формы I, в то время как для реакции (1) – в сторону II. Для газофазных реакций (1) и (4) это соответствует экспериментальным данным [6]. Интересно, что для реакции (3) оба расчетных метода предсказывают смещение равновесия в сторону I в большей степени, чем для реакции (4). Это означает, что нет однозначной зависимости между электроотрицательностью заместителей R, R' и энергией таутомеризации. Для реакции (2) используемые расчетные методы приводят к противоречивым результатам.

Метод ОХФ + МП2 дает систематически более низкую энергию таутомеризации $\Delta E = E_{II} - E_I$ по сравнению с методом ФП (см. рис. 1 и 2). В случае симметричных заместителей на атоме фосфора различие значений ΔE , рассчитанных обоими методами, составляет 16–24 кДж/моль, а в случае несимметричных – 12–20 кДж/моль. В то же время оба метода дают сходный вид изменения ΔE при последовательном замещении атомов водорода метильных групп на атомы фтора. Прини-

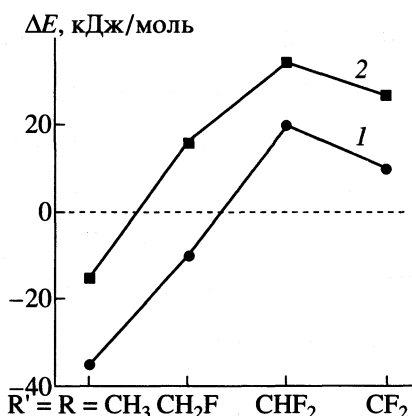


Рис. 1. Сравнительные энергии газофазной таутомеризации для реакций (1)–(4) по данным методов ОХФ+МП2 (1) и ФП (2).

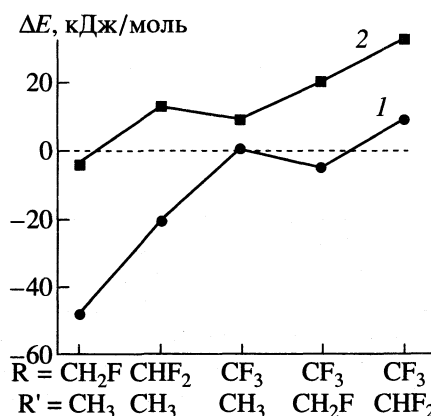
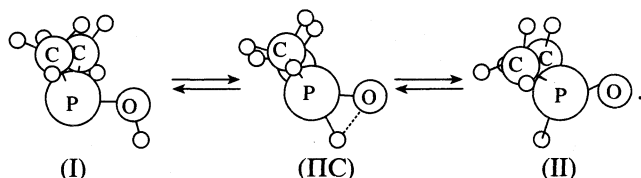


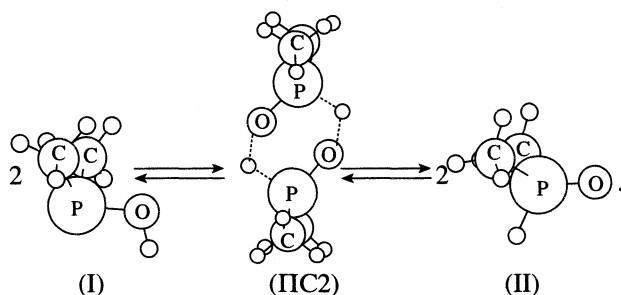
Рис. 2. Сравнительные энергии газофазной таутомеризации для реакций (5)–(9) по данным методов ОХФ+МП2 (1) и ФП (2).

мая во внимание то, что значения ΔE газофазной реакции, рассчитанные методом ФП для реакции (10), совпадают с экспериментальными данными [4], можно считать результаты, полученные методом ФП, более достоверными и для остальных исследованных реакций. Таким образом, из анализа рис. 2 видно, что в газовой фазе ГФС вида $(\text{CH}_2\text{F})(\text{CH}_3)\text{POH}$ будет представлять собой близкую к равновесию смесь двух таутомерных форм I и II.

Мы исследовали как моно-, так и бимолекулярный механизмы перегруппировки в газовой фазе. В случае мономолекулярного механизма реакций (1)–(9) перегруппировка проходит из связанного состояния I в II через переходное состояние (ПС). Структуры ПС реакций (1)–(4) обладают плоскостью симметрии:



По данным метода ФП, активационные барьеры для реакций (1)–(9) в случае мономолекулярного механизма перегруппировки находятся в пределах 200–240 кДж/моль. В случае бимолекулярного механизма перегруппировки образуется переходное состояние (ПС2) следующей структуры:



В этом случае активационный барьер снижается примерно на порядок. Для реакций (1)–(4) структура ПС2 обладает симметрией C_2 . Следует заметить, что замещение атомов водорода на атомы фтора практически не влияет на высоту барьера.

Согласно методу гамильтониана реакционного пути (ГРП) [12], реакционным путем (РП) называется путь минимальной энергии, определяемый решением уравнения Фукуи, проходящий хотя бы через три стационарные точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). ГРП для N -частичной молекулярной системы (МС) записывается в ортогональных криволинейных координатах, называемых естественными координатами реакции (ЕКР). В ЕКР положение точки, изображающей N -частичную МС на реакционной плоскости, определяется координатой реакции s и $3N - 7$ ортогональными колебательными координатами Q_i ,

$i = 1 \dots 3N - 7$. Переход в ЕКР дает то преимущество, что для всех структур, соответствующих точкам, находящимся на РП и в его близкой окрестности, ППЭ имеет простой аналитический вид:

$$V(s, Q_1 \dots Q_{F-1}) = V_0(s) + \sum_{k=1}^{3N-7} \frac{\omega_k^2(s) Q_k^2}{2},$$

где $V_0(s)$ – сечение ППЭ вдоль опорной кривой, ω_i – частоты нормальных колебаний Q_i , являющиеся квадратными корнями $(3N - 7)$ ненулевых собственных чисел матрицы Гессе. Собственные векторы матрицы Гессе дают формы нормальных колебаний системы. Так как в ходе реакции происходит изменение геометрического строения молекулы, то формы нормальных колебаний при движении вдоль РП претерпевают непрерывные изменения.

В методе ГРП матрица Гессе рассчитывается в масс-взвешенных декартовых координатах ядер, и ее собственные векторы также дают смещения положений атомов, пропорциональные их масс-взвешенным декартовым координатам. Выраженные во внутренних координатах, эти векторы дают наглядное представление о форме нормальных колебаний молекулы, как в стационарных точках ППЭ, так и на всем протяжении РП.

Сравнение собственных чисел и вида собственных векторов гессиана, рассчитанного в стационарных точках ППЭ структур I и II, дает информацию об изменениях, происходящих с колебательными модами, поперечными реакционному пути, в ходе реакции. Координате реакции в стационарной точке ППЭ, отвечающей структуре I, соответствует мода $\nu(\text{РОН})$, которая переходит в моду $\nu(\text{НРО})$ в точке ППЭ, соответствующей структуре II. Колебание $q(\text{О-Н})$ фосфинистой кислоты с частотой $\omega_1 \approx 3700 \text{ см}^{-1}$ переходит в колебание $q(\text{P-H})$ фосфиноксида, при этом его частота снижается на $\approx 1500 \text{ см}^{-1}$. Колебание $Q(\text{P-O})$ фосфинистой кислоты с частотой $\omega_2 \approx 720 \text{ см}^{-1}$ переходит в колебание $Q(\text{P=O})$ фосфиноксида, при этом его частота повышается на $\approx 500 \text{ см}^{-1}$. Остальные нормальные колебания системы, ортогональные реакционному пути, в ходе реакции изменяются незначительно. В итоге при учете энергии нулевых колебаний молекулярных структур в стационарных точках ППЭ, энергии структур II понизятся на $\approx 1.6 \text{ кДж/моль}$ по сравнению с энергиями I.

Известно, что реакции переноса протона сопровождаются существенным туннельным эффектом [12]. Для того, чтобы оценить туннельный эффект, необходимо рассчитать так называемый коэффициент прохождения $\chi(T)$ (т.е. отношение полной термической константы скорости к ее надбарьерной составляющей) [13]. В случае не-

больших туннельных поправок можно использовать выражение Вигнера для $\chi(T)$ [14]:

$$\chi(T) = 1 + (h\omega^{\ddagger}/24k_B T)^2,$$

где ω^{\ddagger} – мнимая “колебательная частота” в седловой точке ПС, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. При $\chi = 2$ туннельный и активационный вклады в константу скорости при данной температуре равны. Расчеты по формуле Вигнера показывают, что для мономолекулярного механизма реакций (1)–(9) величина $\chi \geq 2$ (т.е. туннелирование преобладает) при $T \leq 420$ К, а для бимолекулярного механизма $\chi \geq 2$ при $T \leq 340$ К.

Таким образом, для реакций в газовой фазе (1)–(9) предпочтителен бимолекулярный механизм, причем туннелирование вносит основной вклад в константу скорости при $T \leq 340$ К.

Авторы благодарят профессора Дальневосточного государственного университета В.И. Высоцкого за ценные консультации и советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нифантьев Э.Е.* Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983.
2. *Александров В.М., Емельянов В.И.* Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1990.
3. *Кабачник М.И.* // Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 18–41.
4. *Pietro W.J., Hehre W.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3594.
5. *Magnelly D.D., Test G., Lowe J.U., McQuiston W.E.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 457.
6. *Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А.* // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 471.
7. *Griffits J.E., Burg A.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1507.
8. *Schmidt M.W., Balridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
9. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982.
10. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
11. *Наумов В.А., Вилков Л.В.* Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1986.
12. *Miller W.H., Handy N.C., Adams J.E.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 99.
13. *Truhlar D., Hase W., Hynes R.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2264.
14. *Bell R.P.* The tunnel effect in chemistry. L.: Chapman and Hall, 1980.

УДК 541.183+538.971

РАСЧЕТЫ СКОРОСТЕЙ СПОНТАННЫХ ПЕРЕХОДОВ АТОМА
КСЕНОНА ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ
И НА ВОЛЬФРАМОВОЕ ОСТРИЕ
СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА

© 2001 г. А. А. Валуев*, **, С. А. Казакова*, Г. Э. Норман*

* Московский физико-технический институт

** Московский государственный университет инженерной экологии

Поступила в редакцию 20.12.99 г.

С помощью исходных выражений теории переходного состояния и рассчитанной поверхности потенциальной энергии оценены частоты спонтанных переходов атома Хе с поверхности Ni на вольфрамовое острие сканирующего туннельного микроскопа, а также вдоль поверхности никеля. Для атома Хе рассчитаны глубины потенциальных ям, высоты барьеров между соседними ямами и собственные частоты нормальных колебаний в яме и в активированном комплексе. Показано, что найденные значения частот переходов согласуются с классическим пределом при высоких температурах, вычисленным методом ланжевеновской динамики. Выявлены влияние ангармонизма при высоких температурах и роль квантовых эффектов при низких температурах. Рассчитана зависимость частот переходов от расстояния подложка–острие.

Вопросы о вероятностях спонтанных и индуцированных туннельным током переходов атомов с подложки на острие сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и обратно, а также латеральных переходов вдоль поверхности возникают в связи с перспективностью применения СТМ и сканирующего атомно-силового микроскопа (САСМ) для исследований физических основ нанотехнологий [1–5]. Попытки численного моделирования спонтанных переходов такого типа предприняты в [6, 7]. При молекулярно-динамическом моделировании [6] исследовались потенциальные поверхности взаимодействия атома ксенона с подложкой и острием, а также перемещение атома ксенона при движении острия вдоль подложки; динамика и частоты переходов не рассматривались. Частоты спонтанных переходов атома Хе с поверхности Ni на вольфрамовое острие СТМ, а также вдоль поверхности никеля оценивались методом ланжевеновской динамики [7].

Расчеты с использованием ланжевеновской, а тем более, молекулярной динамики, весьма трудоемки. Поэтому для массовых оценок, требуемых при манипулировании атомами с помощью СТМ или САСМ, желательно найти другие методы. Задача еще более усложняется при наличии химических реакций или для переходов, индуцированных туннельным током [3–5]. В настоящей работе для оценки частот переходов используется исходная формула теории переходного состояния (ТПС) и рассчитываются требуемые собственные частоты и энергии активации. Вычислены частоты спонтанных переходов для конкретной конфи-

гурации атомов подложки и острия. Обсуждены зависимости частот переходов от температуры и расстояния подложка–острие, проведено сопоставление с результатами ланжевеновской динамики (ЛД).

ЧАСТОТЫ ПЕРЕХОДОВ

Рассматриваются переходы атома Хе из потенциальной ямы на поверхности (обозначим это исходное состояние символом 0) в другие ямы: в направлениях x или y на поверхности или z – на острие. Между ямой 0 и каждой из других ям существуют седловые точки. Состояния атома Хе в таких точках называются переходными состояниями или активированными комплексами (обозначим их символом s). Следующее выражение для частоты рассматриваемых переходов является исходным в ТПС (см., например, [8]):

$$v = (kT/h)(Z^{\ddagger}/Z_0)\exp(-E/kT), \quad (1)$$

где E – истинная энергия активации. В приближении гармонических осцилляторов Z_0 – колебательная статистическая сумма исходного состояния

$$Z_0 = \sum_{i=0}^{N_{0x}} \exp(-ihv_{0x}/kT) \times \sum_{i=0}^{N_{0y}} \exp(-ihv_{0y}/kT) \times \sum_{i=0}^{N_{0z}} \exp(-ihv_{0z}/kT), \quad (2)$$

Параметры для переходов из точки “под острием”

Точка	Минимум			Седло (0-x)			Седло (0-y)			Седло (0-z)		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Координата, Å	0	0	2.25	1.28	0	2.49	0	1.81	2.88	0	0	4.08
E_{cl} , см ⁻¹	22.6	46.9	73.4	–	36.5	54.8	12.3	–	34.2	35.5	35.5	–
$h\nu$, см ⁻¹	5.24	8.15	10.4	–	7.42	9.92	3.87	–	9.20	1.13	1.05	–

ν_{0x} , ν_{0y} , ν_{0z} – собственные частоты нормальных колебаний в состоянии 0, $N_{0x} - N_{0z}$ – число колебательных уровней соответствующих мод. В случае седла в (2) имеются только два множителя для колебательных степеней свободы активированного комплекса, т.е. без вклада поступательного движения вдоль координаты реакции. Если N достаточно велико, что реализуется в рассмотренных нами случаях, например, для седла перехода 0-z, то суммирование можно распространить до бесконечности, и статистическая сумма равна

$$Z^+ = [1 - \exp(-h\nu_{s1}/kT)]^{-1} [1 - \exp(-h\nu_{s2}/kT)]^{-1}, \quad (3)$$

где ν_{s1} , ν_{s2} – соответствующие собственные частоты нормальных колебаний, T – температура, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Использование формул (1)–(3) в современной литературе иногда также называется расчетами по ТПС [9–11]. В отличие от ранних работ, в которых была предложена ТПС, сейчас величины энергии активации и статистических сумм находятся по многомерным потенциальным поверхностям, рассчитанным квантово-химическими методами без каких-либо дополнительных приближений. Таким образом, из ТПС используются только исходные выражения. Данный подход применен в [9–11] для расчетов констант скорости прямой и обратной реакции изомеризации карборанов $C_2B_nH_{n+2}$, $3 \leq n \leq 10$. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными результатами.

В данной работе используется молекулярная модель поверхности (110) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки Ni и острия W (объемноцентрированная кубическая (ОЦК)), построенная в [7]. Поверхность и острие моделируются трехмерными совокупностями атомов по несколько сотен каждая, с которыми атом ксенона взаимодействует по парным потенциалам $\Phi(r)$ типа Леннарда-Джонса. Полная потенциальная энергия взаимодействия атома ксенона со всеми атомами подложки и острия равна

$$u = u(x, y, z) = \Sigma\Phi(r). \quad (4)$$

Использованные параметры потенциалов приведены в [7]. Начальные значения этих параметров

выбирались согласно [6]. Затем глубина потенциалов калибровалась так, чтобы высоты потенциальных барьеров согласовались со значениями из [2], где, однако, исследовалась только одномерная модель. Зависимость частот переходов от типа потенциалов требует дополнительного исследования ввиду отсутствия более точных потенциалов.

Для расчета собственных частот исходного состояния и активированного комплекса рассматриваются матрицы

$$\begin{vmatrix} \partial^2 u / \partial x^2 & \partial^2 u / \partial x \partial y & \partial^2 u / \partial x \partial z \\ \partial^2 u / \partial y \partial x & \partial^2 u / \partial y^2 & \partial^2 u / \partial y \partial z \\ \partial^2 u / \partial z \partial x & \partial^2 u / \partial z \partial y & \partial^2 u / \partial z^2 \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Значения матричных элементов в (5) как для исходного состояния, так и для активированного комплекса вычисляются непосредственным суммированием после предварительного двойного дифференцирования суммы $\Sigma\Phi(r)$ в (4). Как и в [7], была выбрана конфигурация, в которой центральный атом острия находится над центральным атомом второго слоя подложки. Ввиду симметрии этой конфигурации матрица (5) близка к диагональной. Некоторая недиагональность обусловлена различием периодов решетки поверхности Ni по x и по y . Поэтому матрица (5) приводится к диагональному виду.

Диагональные элементы представляют собой жесткости соответствующих осцилляторов и позволяют вычислить собственные частоты нормальных колебаний атома с массой m . Значения энергий соответствующих колебательных квантов $h\nu$, полученные для ксенона при расстоянии поверхность–острие $H = 8 \text{ Å}$, приведены в таблице. Здесь же даны значения энергии активации E_{cl} для всех седловых точек. Эти значения (как минимум) в несколько раз превышают величины колебательных квантов и рассматриваемые температуры.

В таблице значения E_{cl} суть классические высоты барьеров, т.е. приведены без учета энергии нулевых колебаний. Поэтому они отличаются от истинных энергий активации в (1) для соответствующих переходов на величины

$$E_{cl} - E = (h/2)(\nu_{0x} + \nu_{0y} + \nu_{0z} - \nu_{s1} - \nu_{s2}). \quad (6)$$

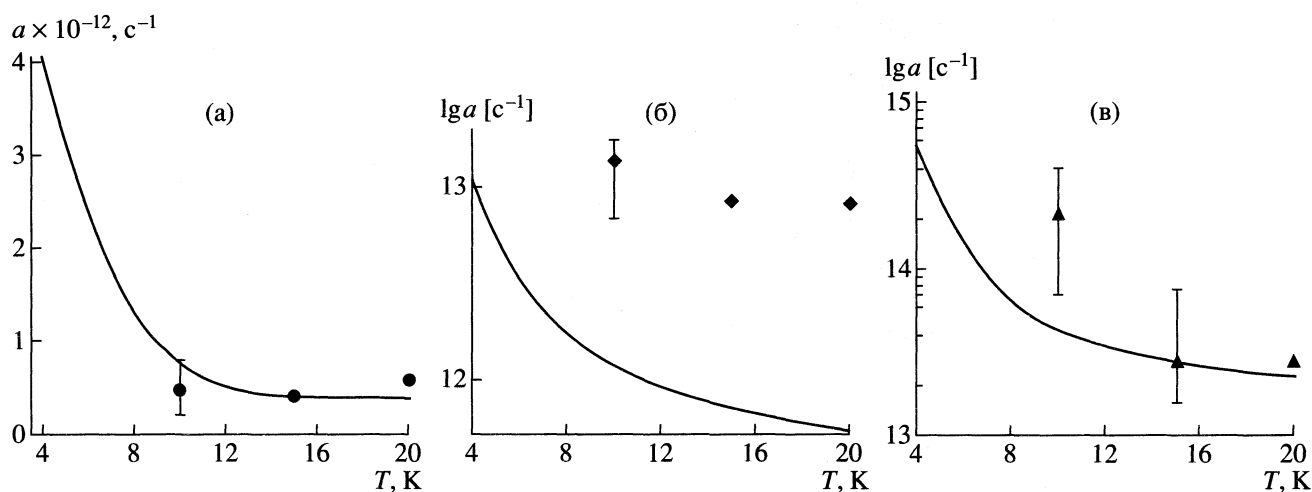


Рис. 1. Предэкспоненты для переходов 0–x (а), 0–y (б) и 0–z (в) при расстоянии поверхность–острие $H = 8 \text{ \AA}$; кривая – расчет (1)–(6), точки – ЛД (указана статистическая погрешность расчета).

Это различие заметно влияет на вероятности переходов на острие при низких температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Выражения (1)–(6) позволяют оценить частоты спонтанных переходов атома Хе с поверхности Ni на вольфрамовое острие СТМ и вдоль поверхности никеля. Результаты, а также необходимые для их анализа промежуточные величины представлены на рис. 1–3. При оценках по (1)–(6) учитывалось, что для латеральных переходов существуют две симметричные одинаковые седловые точки. Для сравнения на рис. 1 и 3 представлены также данные, полученные методом ЛД [7].

Модель (1)–(6) и метод ЛД не эквивалентны. Формулы (1)–(6) учитывают нулевые колебания и квантование колебательных степеней свободы. Эта теория является приближенной (с точностью до коэффициента трансмиссии) квантовой теорией, включающей квазиклассический случай. При расчете колебательных уровней в данной работе использовалось гармоническое приближение. Ангармонизм может проявиться при высоких температурах, когда выражения (1)–(6) с учетом ангармонизма и классическое приближение должны были бы дать близкие результаты. Именно для проверки выхода (1)–(6) на классический предел с ростом температуры и выявления вклада ангармонизма были привлечены данные ЛД [7].

ЛД способна дать удовлетворительные результаты только для классического предела, но с учетом ангармонизма. Этот метод позволяет рассчитать частоты переходов при высоких температурах (>10 К), когда высота барьера превышает энергию теплового движения атома ксенона лишь в несколько раз, и достаточная статистика переходов может быть набрана за разумное ком-

пьютерное время. Частоты переходов определяются как обратные средние времена жизни атома ксенона при температуре T в яме 0 до одного из возможных переходов (в направлениях x , y или z). Расчет повторялся в [7] до 1000 раз для одной и той же температуры T . За это число испытаний набиралась статистика для переходов каждого из указанных типов, после чего отдельно для направлений x , y и z находились средние времена. (Значения в [7] отличаются от данных рис. 1 и 2, поскольку в [7] использовалась иная процедура усреднения.)

ЛД сразу дает частоту переходов в реальном потенциальном рельефе, т.е. с учетом ангармонизма. В ЛД, которая формулируется как классическая модель, квантовая механика используется лишь неявно, при определении амплитуды случайной силы [7], что несколько расширяет границу применимости ЛД в сторону низких температур. Для сравнения с (1)–(6) удобно использовать известную высоту барьера и вычислить предэкспоненциальный множитель a , соответствующий результатам ЛД. Расчет повторялся для нескольких значений амплитуды случайной силы, и результаты еще раз усреднялись по этому параметру. Для экстраполяции в область гелиевых температур (рабочие температуры СТМ) использовались значения a для температуры $T = 10$ К (наименьшая температура, доступная ЛД-расчету).

С учетом изложенного рассмотрим результаты, представленные на рисунках. Из рис. 1 видно, что ЛД не дала статистически достоверной зависимости $a(T)$. Согласие результатов ЛД и (1)–(6) улучшается для переходов 0–x и 0–z при высоких температурах, где оно более значимо, поскольку колебательные статистические суммы определяются большим числом колебательных уровней (рис. 2), т.е. ситуация ближе к классической. При этом основной вклад вносят уровни, распо-

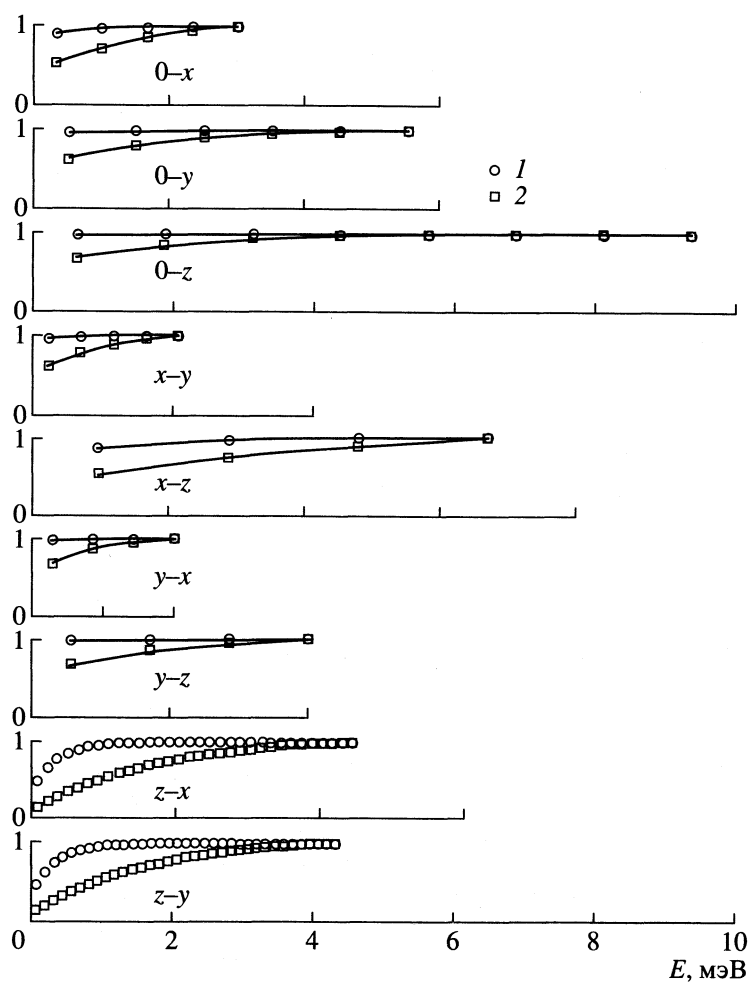


Рис. 2. Зависимость статистических сумм в экстремальной и седловых точках от количества учтенных колебательных уровней при $H = 8 \text{ \AA}$. Значения на оси ординат нормированы на значения полных статистических сумм. Энергия на оси абсцисс отсчитывается от дна потенциальной ямы или от уровня перевала; $T = 4$ (1) и 20 K (2).

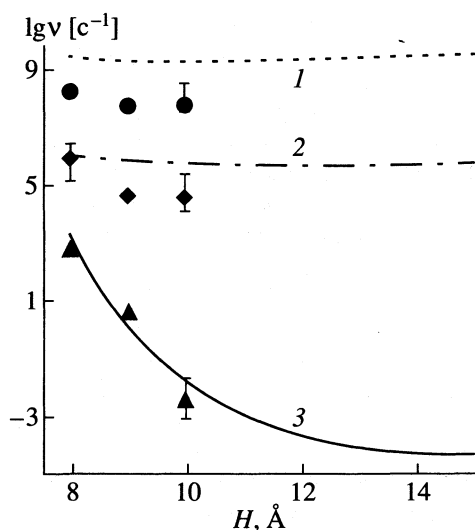


Рис. 3. Зависимости частот переходов от расстояния поверхность–острие при $T = 4 \text{ K}$ для переходов $0-x$ (1), $0-y$ (2) и $0-z$ (3); кривые – расчет (1)–(6), точки – ЛД.

ложенные в том интервале энергий, где можно предполагать малую роль ангармонизма. Обратной является ситуация для переходов $0-y$, для которых в седловой точке ввиду малости числа колебательных уровней по обоим направлениям $y-x$ и $y-z$ нельзя рассчитывать на справедливость гармонического приближения. Соответственно и расхождение между (1)–(6) и ЛД значительно. Учет ангармонизма привел бы к увеличению числа уровней и статистических сумм, т.е. к приближению результатов (1)–(6) к ЛД.

Сравнение результатов (1)–(6) с ЛД на рис. 1 показало, что оценки по (1)–(6) действительно удовлетворительны при высоких температурах, когда, согласно рис. 2, эти выражения должны выходить на классический предел. Из рис. 2 видна также температурная область, в которой можно пользоваться классическими подходами типа ЛД. При низких температурах возрастает роль вклада основного состояния, и сравнение с ЛД показывает, что здесь классический подход теряет смысл.

Зависимость частот переходов от расстояния подложка–острие представлена на рис. 3. Отметим, что в данной работе, как и в [7], под расстоянием поверхность–острие понимается расстояние между центром “нижнего” атома острия и плоскостью центров первого слоя атомов поверхности. С учетом некоторой неопределенности этого расстояния в эксперименте значение частоты перехода $0-z$ согласуется с приведенной в [1, 2] измеренной величиной 1 с^{-1} при $H \approx 9 \text{ \AA}$. Согласие экстраполяции ЛД на низкие температуры с результатами (1)–(6) может быть случайным. Отметим, что и (1)–(6), и ЛД не дают заметной зависимости частот латеральных переходов от расстояния поверхность–острие, тогда как эта зависимость для “вертикального” перехода очень сильна.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-32594 и № 00-02-16310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eigler D.M., Lutz C.P., Rudge W.E.* // *Nature*. 1991. V. 352. P. 600.
2. *Walkup R.E., Newns D.M., Avouris Ph.* // *Phys. Rev.* 1993. V. B48. P. 1858.
3. *Avouris Ph., Walkup R.E., Rossi R. et al.* // *Surface Sci.* 1996. V. 363. P. 368.
4. *Avouris Ph., Walkup R.E., Rossi R. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 257. P. 148.
5. *Avouris Ph., Hertel T., Martel R.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. P. 285.
6. *Buldum A., Ciraci S., Erkoç S.* // *Forces in Scanning Probe Methods / Ed. by J. Guntherodt.* Amsterdam: Kluwer Acad. Publishers, 1995.
7. *Валуев А.А., Норман Г.Э.* // *Хим. физика*. 2000. Т. 19. № 3. С. 92.
8. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984.
9. *Slutsky V.G., Tsyganov S.A., Severin E.S.* // *Abstracts 26th Intern. Symp. on Combustion*. 1996. P. 262.
10. *Слуцкий В.Г.* // Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1997.
11. *Slutsky V.G., Tsyganov S.A., Severin E.S.* // *27th Intern. Symp. on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Institute, Pennsylvania. 1998. P. 405–411.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.421

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА
ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА
НА ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛ–ЖИДКОСТЬ

© 2001 г. В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 11.02.2000 г.

Поверхностное натяжения σ на границе кристалл–расплав при атмосферном давлении рассчитано на основе экспериментальных данных о кинетике спонтанной кристаллизации переохлажденных жидкостей с использованием теории гомогенной нуклеации. Расширение области определения σ на линии плавления $p_{SL} = f(T)$ и ее метастабильном продолжении за тройную точку сделано из соображений термодинамического подобия. Постулировано постоянство безразмерного комплекса Nc , связывающего σ со скачком энтропии при плавлении и удельным объемом кристалла для большого участка линии плавления. Функция $p_{SL}(T)$ аппроксимирована уравнением Симона. В этом приближении построена температурная зависимость $\sigma(T)$ для Ag, Na, Sn, Hg, Pb. Показано, что для функции $\sigma(T)$ характерно существование максимума.

Термодинамическое различие равновесно существующих кристалла (индекс S) и жидкости (индекс L) индивидуальных веществ характеризуется разностями (скачками) удельных значений энтропии, $\Delta s = s_L - s_S$ и объема $\Delta v = v_L - v_S$ фаз. Эти разности связаны с наклоном линии плавления уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$dp/dT = \Delta s/\Delta v. \quad (1)$$

В уравнении (1) может фигурировать удельная энтальпия (теплота) плавления Δh , так как $\Delta h = T\Delta s$. Со скачками объемных свойств равновесных фаз связано существование поверхностной плотности энергии Гиббса межфазной границы σ . (Как равнозначный будем использовать для σ термин поверхностное натяжение.)

Для равновесия жидкость–пар чистого вещества поведение $\sigma(T)$ хорошо изучено. Поверхностное натяжение монотонно убывает с ростом температуры и обращается в нуль в критической точке по степенному закону $\sigma \sim (1 - T/T_c)^\mu$, где $\mu \approx 1.25$ [1]. Метод капиллярного поднятия позволяет экспериментально находить значения σ с погрешностью $\sim 1\%$. Однако нет простого и надежного способа измерения σ на линии плавления $p_{SL} = f(T)$ при разных температурах [2].

Расчетно-теоретические оценки поверхностного натяжения для границы кристалл–расплав весьма приблизительны. Об этом можно судить по сводке результатов расчета σ для металлов [3], полученных разными авторами. Нет сведений о температурной зависимости σ . Отсутствие для фазового равновесия кристалл–жидкость особой точки типа критической приводит к неуверенности в предсказаниях поведения $\sigma(T)$.

У нормально плавящихся веществ ($\Delta v > 0$) скачок объема убывает с ростом температуры, но в отличие от фазового равновесия жидкость–пар плотности обеих фаз $\rho_L = 1/v_L$, $\rho_S = 1/v_S$ возрастают. Кроме того, рост температуры сопровождается повышением упругости $(\partial p/\partial p)_T$, т.е. термодинамической устойчивости сосуществующих кристаллической и жидкой фаз. Если с приближением к критической точке жидкость–пар обе фазы не только сближаются по плотности, но каждая из них снижает устойчивость по отношению к малым гомофазным возмущениям, то для равновесия кристалл–жидкость такая тенденция проявляется в низкотемпературном пределе $T \rightarrow 0$ на метастабильном продолжении линии плавления за тройную точку [4]. На основе изложенного можно ожидать более сложного поведения поверхностного натяжения простых веществ на линии плавления по сравнению с поведением на линии кипения $p_{LV} = g(T)$.

Линию плавления $p_{SL} = f(T)$ будем аппроксимировать уравнением Симона [5]

$$1 + p/p_* = (T/T_0)^c, \quad (2)$$

где $c > 1$ и p_* – индивидуальные постоянные, T_0 – температура плавления при $p = 0$. Заметим, что уравнение (2) допускает продолжение линий плавления в область $p < 0$, где обе сосуществующие фазы находятся в растянутом состоянии при соблюдении равенства химических потенциалов как условия фазового равновесия: $\mu_S(T, p) = \mu_L(T, p)$. При $T \rightarrow 0$ имеем $p \rightarrow -p_*$. Уравнение (2) подробно обсуждается в обзоре [4]. В дальнейшем

зависимость $\sigma(T)$ будет распространена и на случай $T < T_0, p < 0$.

Известны оценки энергии Гиббса межфазной границы кристалл–жидкость из опытов по спонтанной кристаллизации капелек переохлажденных жидкостей [6, 7] с привлечением теории гомогенной нуклеации [8, 9]. Для стационарных условий теория приводит к следующей зависимости скорости нуклеации J от работы образования критического кристаллического зародыша W_* :

$$J, \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3} = N_1 V \exp(-W_*/kT), \quad (3)$$

где N_1 – число молекул в единице объема жидкости, V – кинетический фактор, k – постоянная Больцмана. Для маловязких расплавов значение V слабо изменяется с ростом переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$. По порядку величины имеем $N_1 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $V \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Определяющую роль в кинетике нуклеации играет термодинамический фактор, содержащий в показателе экспоненты число Гиббса [10]

$$G = W_*/kT. \quad (4)$$

Теория гомогенной нуклеации построена в термодинамическом приближении. Переохлажденная жидкость и кристаллический зародыш рассматриваются как объемные фазы, влияние межфазной границы учитывается введением поверхностного натяжения. Для сферического неустойчиво-равновесного зародыша радиуса r имеем

$$W_* = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 v_s^2}{(\Delta\mu)^2} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 v_s^2}{(\Delta s)^2 (\Delta T)^2}. \quad (5)$$

Равенства (5) получены с точностью до первых членов разложения химического потенциала $\mu(T, p)$ по переменным T, p [10]. Число Гиббса (4) с учетом последней записи в равенствах (5) приобретает вид

$$G = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 v_s^2}{kT(\Delta s)^2 (\Delta T)^2}. \quad (6)$$

Небольшое изменение переохлаждения ΔT жидкости сильно влияет на скорость нуклеации J . Так, при увеличении переохлаждения на 10 К величина J возрастает на 9 десятичных порядков у ртути и на 4 порядка у олова при значениях $\Delta T = 52$ и 122 К соответственно для $J \approx 10^5 \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3}$ [10]. Сопоставляя результаты экспериментов по наблюдению спонтанной кристаллизации с теорией гомогенной нуклеации, можно оценить поверхностное натяжение, которое является единственным существенным подгоночным параметром в (3), (5). Этот подход был реализован в работе [6] для органических жидкостей, а затем в [7] для металлов. Основную трудность представляла преждевременная кристаллизация на примесных частицах. Это приводило к занижению σ и к сильной

температурной зависимости поверхностного натяжения. “Чистые” условия легче создать в малых образцах, поэтому в экспериментах применялись капли субмиллиметровых размеров.

Условие $G = 62$, использованное в работе [6], соответствует $J \approx 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3}$. Более детальное изучение гомогенной нуклеации металлов, воды и некоторых органических жидкостей проведено в серии исследований, представленных в монографии [10]. Но все известные опыты относятся к атмосферному и более низкому давлению, они дают значение σ в одной точке линии плавления, вблизи $p = 0$. Масштабной величиной давления для равновесия кристалл–жидкость служит p_* в уравнении (2), а это несколько гигапаскалей для металлов. Экспериментальное изучение кинетики спонтанной кристаллизации при таких давлениях – дело будущего.

В предлагаемой работе мы делаем попытку оценить поверхностное натяжение для разных веществ на большом участке линии плавления, располагая данными по гомогенной нуклеации только вблизи $p = 0$. Привлекаются соображения термодинамического подобия, инициированные анализом имеющихся данных по кинетике спонтанной кристаллизации.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 построена линия плавления олова при аппроксимации ее уравнением Симона (1), $T_0 = 505 \text{ К}$, $p_* = 5.70 \text{ ГПа}$, $c = 3.4$ [11]. Она содержит метастабильное продолжение в область отрицательных давлений и низких температур $T/T_0 < 1$. Переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$ в опытах по кинетике гомогенной нуклеации [10] отмечены квадратами. Первая группа точек получена в опытах с субмиллиметровыми каплями в нейтральной среде [12], левая – соответствует кристаллизации олова в островковых пленках (субмикронные капли) [13, 14].

При обработке экспериментов выявлены два факта [10]: 1) зависимость $J(T)$ удовлетворительно описывается теорией гомогенной нуклеации с постоянным значением σ (для олова $\sigma \approx 60 \text{ мДж/м}^2$); 2) имеющая форму купола зависимость $J(T)$ спрямляется в координатах $\lg J - [T(\Delta T)^2]^{-1}$ при $T > T_m$, где T_m – температура вершины купола (см. рис. 2). Из этого факта следует постоянство комплекса

$$Z = \sigma^3 v_s^2 / k(\Delta s)^2, \quad (7)$$

который служит угловым коэффициентом для зависимости $\lg J$ от $[T(\Delta T)^2]^{-1}$, если полагать $\ln J = \text{const} - G$, т.е. пренебрегать изменением $\ln(N_1 V)$ по сравнению с изменением величины G .

При $p = \text{const}$ отнесение экспериментальных данных (a_1, a_2, \dots, a_n) делается к одной точке (a_0) линии плавления (см. рис. 1). Удельный объем v_s

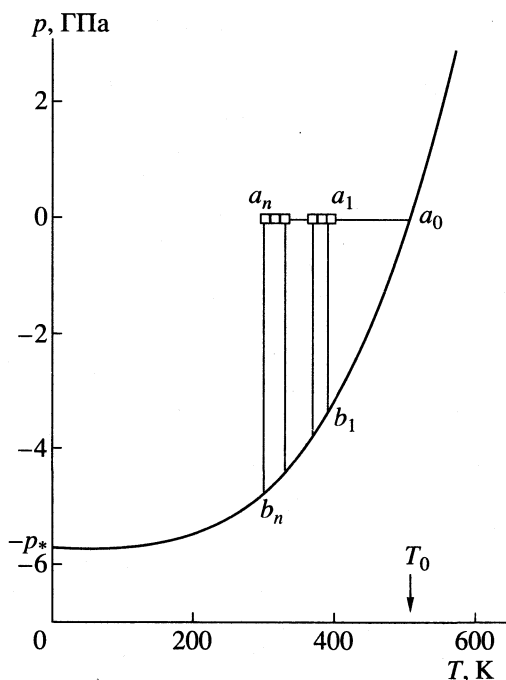


Рис. 1. Линия плавления олова с метастабильным продолжением в область отрицательных давлений. Точки ($a_1 - a_n$) соответствуют опытам по гомогенной нуклеации в переохлажденных каплях и островковых пленках.

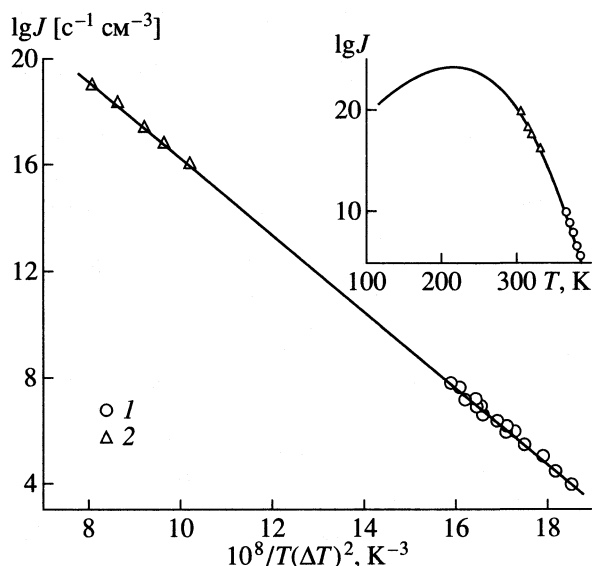


Рис. 2. Температурная зависимость скорости нуклеации в переохлажденном жидком олове; 1 – опыты с каплями диаметром $d = 20-1000$ мкм, 2 – опыты с островковыми пленками ($d = 4-40$ нм), сплошная линия – расчет по теории гомогенной нуклеации.

и энтропия плавления Δs берутся для этой точки. Тогда из факта $Z = \text{const}$ при увеличивающемся переохлаждении и фиксированных v_s и Δs следует постоянство σ .

Можно дать более широкую трактовку условию $Z = \text{const}$, если отнести точки a_i к разным точкам b_i линии плавления, как показано на рис. 1, где пары a_i, b_i соответствуют одинаковой температуре. Каждая точка b_i характеризуется своими значениями $\Delta s, v_s$. Тогда из условия $Z = \text{const}$ получают для точек b_1, b_2, \dots , вообще говоря, разные значения σ . Отмеченный в п. 2 факт спрямления указывает на существование связи между $\sigma, \Delta s$ и v_s в форме условия $Z = \text{const}$, где Z имеет вид (7). Делением на T_0^3 можно привести комплекс Z к безразмерному виду $Nc = Z/T_0^3$, где T_0 является температурой на линии плавления разных веществ в сходственных точках $p = 0$,

$$Nc = \sigma^3 v_s^2 / k T_0^3 (\Delta s)^2. \quad (8)$$

Оказалось, что числа $(Nc)^{1/3}$ для разных веществ мало отличаются (таблица).

Использование комплексов (7), (8) для определения σ на межфазной границе кристалл–жидкость означает обращение к феноменологии термодинамического подобия. Поверхностное натяжение считается явной функцией только температуры. Давление соответствует этой температуре на линии плавления или на ее метастабильном продолжении в область $p < 0$.

Мы делаем следующий шаг: допускаем, что условие $Nc = \text{const}$ сохраняется не только вблизи $p = 0$, но и на большом протяжении линии плавления каждого вещества. Тогда для расчета зависимости $\sigma(T)$ необходимо знать скачок энтропии Δs или энтальпии $\Delta h = T\Delta s$ и удельный объем кристаллической фазы в разных точках линии плавления $p_{SL} = f(T)$.

В таблице приведены величины, определяющие число Nc для ряда простых веществ в сходных точках линий плавления при нулевом (атмосферном) давлении. Значения $T_0, v_s, \Delta h$ для лития и натрия взяты из [15], для остальных веществ – из [16]. Для σ_0 использовались данные из монографии [10], кроме натрия, лития [3] и аргона. Для аргона значение σ_0 получено из условия $Nc^{1/3} = 0.5$, что соответствует среднему значению безразмерного комплекса для нормально плавящихся веществ.

Результаты расчета $\sigma(T)$ представлены на рис. 3 для ртути и аргона, а на рис. 4 – для олова, свинца и натрия. Значения Δs и v_s взяты из литературных данных для $p_{SL} > 0$ и на основе аппроксимаций, согласованных с уравнением Симона, для $p_{SL} < 0$ [4]. Квадратами отмечены значения σ в той области температуры, где экспериментально изучалась кинетика нуклеации [10]. Кружками показаны точки, для которых при расчете использовалось условие $Nc = \text{const}$ и экспериментальные данные $\Delta h, v_s$ из литературы. Для построения непрерыв-

Величины, относящиеся к равновесию кристалл–жидкость ряда веществ при атмосферном давлении; N_c – безразмерный комплекс (8)

Вещество	T_0 , К	$v_S \times 10^3$, м ³ /кг	Δh , кДж/кг	σ_0 , мДж/м ²	$N_c^{1/3}$
Литий	453.8	1.902	428.6	30	0.44
Натрий	370.8	1.019	115.2	20	0.50
Медь	1356	0.119	203.1	200	0.54
Серебро	1235	0.102	104.7	143	0.55
Индий	429.8	0.139	28.4	31	0.49
Олово	505.0	0.139	60.7	60	0.54
Ртуть	234.3	0.070	11.5	23	0.51
Свинец	600.0	0.091	22.6	40	0.50
Аргон	83.8	0.608	29.8	7	0.5
Тетрахлорметан	250.6	0.570	16.4	6.7	0.47
Бензол	278.6	0.990	128.2	21.7	0.54
Галлий	302.9	0.175	80.3	40	0.41
Сурьма	903.7	0.152	163.9	101	0.41
Висмут	544.5	0.103	52.6	69	0.55
Вода	273.2	1.090	334.4	28.7	0.41

ных кривых применялась экстраполяция значений Δh и v_S .

Для ртути и олова стрелкой показана температура T_0 . Для остальных веществ на рис. 3, 4 температуре T_0 соответствует крайняя левая точка (кружок). Значения σ , отмеченные квадратами, относятся к отрицательным давлениям, так как спонтанная кристаллизация наблюдалась [10] при конечном переохлаждении жидкости ($T < T_0$), и проекция изображающей точки при данном T попадает на участок линии плавления, где $p < 0$. Это не противоречит тому, что значение σ_0 определя-

лось из опытов по кинетике нуклеации при фиксированных величинах Δh , v_S , взятых при T_0 .

Ширина температурной области изменения σ на рис. 3, 4 зависит от наличия данных для Δh , v_S при высоких давлениях. Для аргона крайняя правая точка соответствует давлению 1.77 ГПа [17], для ртути – 2.00 ГПа [18], для олова – 2.60 ГПа [19], для свинца – 5.00 ГПа [20, 21] и для натрия – 2.20 ГПа [22]. Принятый способ оценки $\sigma(T)$ на линии плавления дает значения поверхностного натяжения, уменьшающиеся с ростом температуры при $p > 0$. Вместе с тем, выявляются наличие максиму-

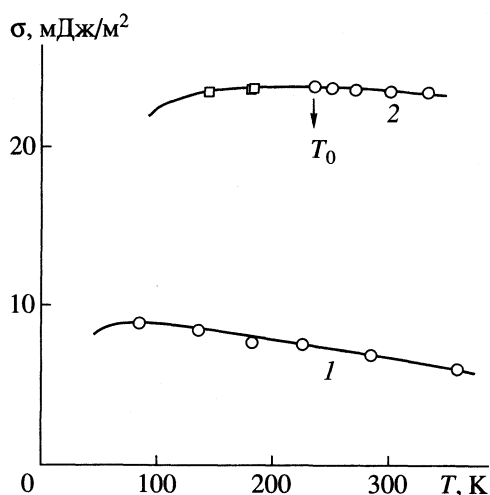


Рис. 3. Температурные зависимости поверхностного натяжения аргона (1) и ртути (2) на линии плавления.

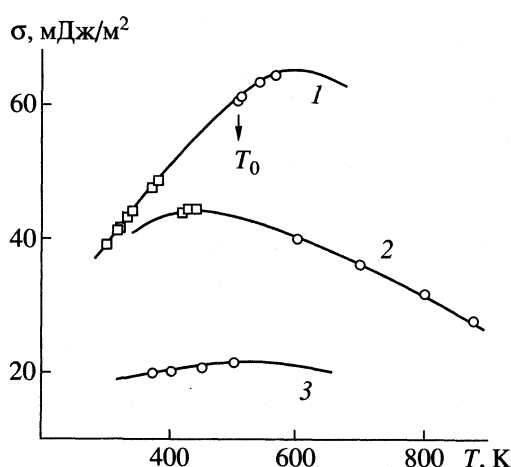


Рис. 4. Температурные зависимости поверхностного натяжения олова (1), свинца (2) и натрия (3) на линии плавления.

ма и тенденция к уменьшению σ при понижении температуры в области отрицательных давлений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Более надежные результаты определения σ из опытов по гомогенной нуклеации получены для межфазной границы жидкость–пар, чем для рассмотренного выше случая спонтанной кристаллизации. Исследование спонтанного вскипания проведено систематически при разных давлениях и в широком диапазоне скорости нуклеации [23, 24]. Независимое от этих опытов определение σ методом капиллярного поднятия подтвердило правильность оценки поверхностного натяжения с использованием теории гомогенной нуклеации. Одновременно показано, что поправка на кривизну поверхности раздела фаз для пузырьков, содержащих 10^2 – 10^3 молекул, не превышает 2–5% от значения σ при плоской границе раздела. Поверхностное натяжение определяется температурой опыта. Этот результат важен, поскольку для неустойчиво-равновесного (критического) пузырька характерны три значения давления $p_L < p_V < p_{LV}$ при заданной температуре (p_L – давление в жидкости, p_V – давление в пузырьке, p_{LV} – давление насыщения при плоской границе раздела, $p_{LV} = g(T)$). Правилу $\sigma = \sigma(T)$ мы следуем и при оценке поверхностного натяжения на границе кристалл–жидкость. Там имеют место неравенства $p_{SL}(T) < p_L(T) < p_S(T)$, где p_S – давление в кристаллическом зародыше. Давления p_{SL} , p_L , p_S существенно различаются, но при сравнении с масштабным давлением p_* разности $p_L - p_{SL}$ и $p_S - p_L$ можно считать небольшими.

Ограниченность подхода, использованного в данной работе к оценке σ , обусловлена узостью экспериментально изученного интервала спонтанной кристаллизации: все данные по кинетике нуклеации относятся практически к одному давлению ($p = 0 + \delta p$). Оказывается невозможным проверить сохранение свойства 2 (спрямление, см. выше) при других давлениях. Поэтому принятое условие $Nc = \text{const}$ для большого участка линии плавления является допущением и требует подтверждения. Однако в физике и механике известно много примеров, когда введение безразмерного комплекса из существенно связанных переменных величин помогает установить вид функциональной зависимости между ними. В нашем случае на эту роль претендует число Nc (8).

Полученное в данной работе изменение $\sigma(T)$ на линии плавления, характеризуемое наличием максимума, обусловлено поведением отношения $(\Delta s/v_c)^{2/3}$. Существенно, что уменьшение скачка энтропии Δs при $T/T_0 \ll 1$ предполагается теоремой Нернста. Уравнение (2) для $c > 1$ удовлетворяет условию $dp/dT \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, что влечет за собой обращение в нуль скачка энтропии Δs при $T \rightarrow 0$ и конечном значении Δv . В соответ-

ствии с уравнением (2), заметное снижение Δs начинается при $T > T_D$, где T_D – температура Дебая. При высоких температурах ($T > T_0$) производная $d\sigma/dT$ отрицательна вследствие увеличения амплитуды атомных колебаний с ростом температуры, что приводит к разбуханию межфазной границы и к снижению σ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-02-16227).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: Наука, 1994. 376 с.
2. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 740 с.
3. Дохов М.П. // Металлы. 1999. № 4. С. 28.
4. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. // ТВТ. 1999. Т. 37. № 5. С. 814.
5. Simon F.E., Glatzel G. // Z. Anorg. Chem. 1929. В. 178. № 3. S. 309.
6. Thomas D.G., Staveley L.A.K. // J. Chem. Soc. 1952. № 12. P. 4569.
7. Холломон Д.Н., Тарнбалл Д. // Успехи физики металлов. Т. 1. М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1956. С. 304.
8. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. Вып. 11–12. С. 525.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
10. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
11. Babb S.E. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 2. P. 400.
12. Скрипов В.П., Коверда В.П., Буторин Г.Т. // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 6. С. 1219.
13. Жданов Г.С. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 5. С. 1415.
14. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. // Кристаллография. 1982. Т. 27. Вып. 2. С. 358.
15. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. 280 с.
16. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Т. 1, 2. М.: Металлургия, 1988.
17. Lahr P.H., Eversole W.G. // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 1. P. 42.
18. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.А., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. 312 с.
19. Cavalery M.E., Plymate T.G., Stout J.H. // J. Phys. Chem. Solids. 1988. V. 49. № 8. P. 945.
20. Урлин В.Д. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. № 2(8). С. 485.
21. Mirwald P.W., Kennedy G.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. № 8. P. 795.
22. Ivanov V.A., Makarenko I.N., Nikolaenko A.M., Stishov S.M. // Phys. Lett. 1974. V. A47. № 1. P. 75.
23. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
24. Байдаков В.Г. Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. 264 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ АТОМОВ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

© 2001 г. С. Г. Гагарин

Институт горючих ископаемых, Москва

Поступила в редакцию 03.04.2000 г.

На основе спектральных данных и результатов расчета электронного сродства методом X_α оценены изменения химической жесткости η для нижних электронно-возбужденных состояний атомов Li, Na, K, Rb, Cs (состояния 2P); Be, Mg, Ca, Sr, Ba (3P и 1P). Установлено, что при возбуждении атомов щелочных элементов химическая жесткость снижается в 1.7–1.9 раза, а снижение жесткости атомов щелочно-земельных элементов зависит от мультиплетности электронно-возбужденного состояния: в триплетных и синглетных состояниях – значения η понижаются соответственно в 1.4–1.8 и 1.5–2.9 раза. Определены условия снижения жесткости атомов при электронном возбуждении.

Широко применявшаяся для решения различных проблем физической химии концепция электроотрицательности атомов и молекул Малликена и Полинга [1] в последние годы дополнена Пирсоном и Парром [2] близким по смыслу понятием химической жесткости. Если электроотрицательность χ определяется полусуммой потенциала ионизации I и сродства к электрону A , то химическую жесткость аппроксимируют половиной разности этих величин:

$$\eta = (I - A)/2. \quad (1)$$

Теоретическое обоснование оба показателя нашли в рамках теории функционала электронной плотности: χ , как абсолютная электроотрицательность, равна взятому с обратным знаком химическому потенциалу μ системы (производной полной энергии E по числу электронов N), а химическая жесткость η представляет собой половину аналогичной производной химического потенциала (второй производной E по N) [3]. При этом полная (абсолютная) жесткость при заданном внешнем потенциале определяется через локальную $\eta(r)$:

$$\eta = \int \eta(r) f(r) dr, \quad (2)$$

где $f(r) = \delta\rho(r)/\delta N$ – так называемая локальная функция Фукуи; $\rho(r)$ – нормированная на N электронная плотность; r – пространственная координата [4].

В [5] на примере атомов 12 элементов второго и третьего периодов Периодической системы проведена численная апробация формулы (2). Математико-статистическая обработка результатов [5] показывает, что расчет η по (2) в среднем превышает значения химической жесткости. Среднеквадратическое отклонение вычисленных в [5] значений η_c от экспериментальных η_e составляет

$\sigma = 1.28$ эВ при среднем относительном отклонении $\Delta = 21\%$. Описание данных может быть несколько улучшено при использовании регрессии:

$$\eta = 0.934\eta_c - 0.329, \quad (3)$$

однако, параметры отклонений ($\sigma = 1.04$ эВ; $\Delta = 18\%$) все еще существенны. По-видимому, расчет химической жесткости по (2) весьма чувствителен к распределению электронной плотности атомов и для практических целей целесообразнее пока ориентироваться на экспериментальные данные с оценкой η по (1).

Именно с таких позиций ниже анализируется характер изменения химической жесткости атомов при их электронном возбуждении. Этот аспект проблемы в литературе не обсуждался. В данном сообщении пробел частично заполняется результатами оценок для ряда атомов щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочно-земельных (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) элементов.

Исходя из простой одноэлектронной модели, можно ожидать уменьшения значений η по сравнению с данными для атомов в основном электронном состоянии. При возбуждении создается низкоэнергетическая “дырка”, что стимулирует повышение электронного сродства, а уменьшение энергии отрыва возбужденного электрона приводит к снижению потенциала ионизации атома. При использовании экспериментальных значений энергии электронного перехода ΔE и изменения сродства к электрону ΔA в результате возбуждения параметры формулы (1) для возбужденного состояния составят

$$I_{e.s.} = I_{g.s.} - \Delta E, \quad (4)$$

$$A_{e.s.} = A_{g.s.} - \Delta A, \quad (5)$$

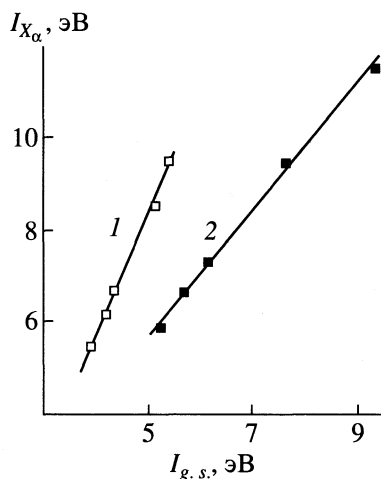


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных $I_{g.s.}$ и расчетных значений I_{X_α} потенциалов ионизации атомов щелочных (1) и щелочно-земельных (2) элементов.

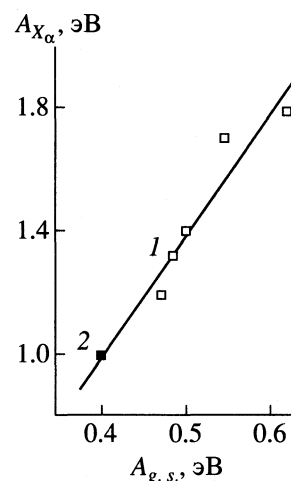


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных $A_{g.s.}$ и расчетных значений A_{X_α} сродства к электрону атомов щелочных элементов (1) и Be (2).

и искомое значение химической жесткости будет

$$\eta_{e.s.} = \eta_{g.s.} - (\Delta E + \Delta A)/2. \quad (6)$$

В (4)–(6) $Z_{g.s.}$ и $Z_{e.s.}$ ($Z = I, A, \eta$) – параметры основного и возбужденного состояний соответственно. Для определения значений $\eta_{e.s.}$ параметры основных состояний атомов приняты по [6–8], величины ΔE – по [7, 9], а оценки ΔA выполнены по результатам расчета нейтральных атомов и анионов методом X_α . В расчетах электронной структуры использован алгоритм [10], адаптированный к персональному компьютеру с процессором Pentium-S.

Известно [11], что абсолютные значения параметров структуры в методе X_α обладают определенной погрешностью, тогда как относительные величины в рядах родственных систем передаются вполне удовлетворительно. Для рассматриваемых рядов атомов это можно видеть на примере данных о потенциалах ионизации основных состояний (рис. 1). При построении рис. 1 использованы экспериментальные значения $I_{g.s.}$ из [6] и их теоретические аналоги I_{X_α} , полученные при расчете атомов в переходном состоянии по Слэтеру [11] с заселенностью внешней ns -оболочки, уменьшенной на $1/2$ электрона.

Линии 1 и 2 на рис. 1 описываются соответственно уравнениями

$$I_{g.s.} = 1.834 + 0.3795 I_{X_\alpha}, \quad (7)$$

$$I_{g.s.} = 0.895 + 0.7257 I_{X_\alpha} \quad (8)$$

при $\sigma = 0.04$ эВ; $\Delta = 0.6\%$ и коэффициенте корреляции $r = 0.998$ в первом случае и $\sigma = 0.08$ эВ; $\Delta = 0.9\%$; $r = 0.999$ – во втором. Аналогичные взаимосвязи характерны также для сродства атомов к электрону в их основном состоянии (рис. 2). Значения

сродства A_{X_α} щелочных и щелочно-земельных элементов определены по величине энергии ϵ соответствия уровней ns (“переходная” конфигурация $s \uparrow^1 s \downarrow^{0.5}$) и np ($s \uparrow^1 s \downarrow^{0.5} p \uparrow^{0.5}$) при моделировании термов анионов 1S и 2P соответственно. Взаимосвязь между A_{X_α} и экспериментальными [7, 8] значениями $A_{g.s.}$ представлена в виде

$$A_{g.s.} = 0.183 + 0.228 A_{X_\alpha} \quad (9)$$

при $\sigma = 0.02$ эВ, $\Delta = 2.2\%$, $r = 0.976$.

Следует отметить, что на опыте надежно установлено (методом фотоотрыва электрона [12]) лишь сродство к электрону атомов щелочных элементов. Для щелочно-земельных элементов, кроме бериллия [8], обычно используются значения $A_{g.s.}$, полученные в полуэмпирических приближениях [6], либо методом экстраполяции данных для изоэлектронных серий [12]. Оба подхода дают отрицательные значения сродства к электрону для всех атомов щелочно-земельных элементов. В справочнике [7] конкретизированы конфигурации электронных оболочек анионов (кроме Mg^-), из которых следует, что при использовании метода экстраполяции находились значения энергии сродства к электрону для возбужденных состояний: $Be^-(^2S, 2s^2 3s)$; $Ca^-(^2D, 3d 4s^2)$; $Sr^-(^2D, 4d 5s^2)$; $Ba^-(^2D, 5d 6s^2)$. Расчеты анионов с этими конфигурациями методом X_α показали, что данных состояний действительно не существует, поскольку в процессе итераций несущие $1/2$ электрона уровень $(n+1)s$ иона Be^- и уровни $(n-1)d$ ионов Ca^- , Sr^- и Ba^- вытесняются в непрерывный спектр (энергии уровней становятся положительными). При возбуждении ns -электрона на эти уровни они возвращаются в область дискретных

Таблица 1. Конфигурация переходных состояний анионов M^- и сродство атомов M к электрону в приближении метода X_α

Термы		Заселенности уровней				A_{X_α} , эВ				
M	M^-	$ns\uparrow$	$ns\downarrow$	$np\uparrow$	$np\downarrow$					
Щелочные элементы						Li	Na	K	Rb	Cs
$2S^*$	$1S$	1	1/2	0	0	1.79	1.70	1.40	1.3	1.19
$2P$	$3P$	1/2	0	1	0	2.02	1.98	1.56	1.46	1.29
$2P$	$1P$	1/2	0	0	1	1.96	1.94	1.54	1.44	1.28
Щелочно-земельные элементы						Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$1S^*$	$2P$	1	1	1/2	0	0.99	0.88	0.83	0.79	0.76
$3P$	$2P$	1	1/2	1	0	2.96	2.62	1.96	1.78	1.55
$3P$	$4D$	1	0	3/2	0	1.30	1.08	0.96	0.90	0.75
$3P$	$2D$	1	0	0	3/2	1.05	0.93	0.86	0.82	0.78
$1P$	$2P$	1	1/2	0	1	3.23	2.75	2.04	1.85	1.60

* Основные электронные состояния атомов

энергий, что согласуется с существованием возбужденных состояний при переходах $ns \rightarrow (n+1)s$ и $ns \rightarrow (n-1)d$ в нейтральных атомах [7, 9].

Поскольку при расчете атомов всех щелочно-земельных элементов были получены *положительные* значения сродства к электрону при его помещении в np -оболочку, основными можно считать состояния анионов $2P$, а уточненные значения $A_{g.s.}$ определять по формуле (9). Аналогичным образом оценены и значения сродства $A_{e.s.}$ при возбуждении атомов.

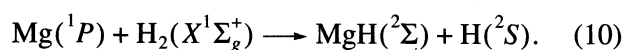
Низкоэнергетическое возбуждение рассматриваемых атомов связано с переходом валентного ns -электрона в np -оболочку с формированием дублетных $2P$ -состояний атомов щелочных и триплетных $3P$ -, синглетных $1P$ -состояний атомов щелочно-земельных элементов [7, 9]. Полное в первом и частичное во втором случае освобождение ns -уровня атома означает возможность захвата электрона на этот уровень при образовании аниона. Поэтому при X_α -расчете величины сродства к электрону $A_{X_\alpha} = -\epsilon(ns)$ должна учитываться энергия ϵ уровня ns с заселенностью 1/2 для атомов щелочных и 3/2 – для щелочно-земельных элементов при заселенности уровня np , равной 1 во всех случаях. При размещении дополнительного электрона на np -оболочке возбужденного атома заселенность уровней ns и np должна быть соответственно уменьшена и увеличена на 1/2 по сравнению с предыдущим случаем. В спин-поляризованном варианте метода X_α при выборе конфигурации необходимо учитывать также мультиплетность соответствующих состояний (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, расчетное значение сродства к электрону возбужденного атома всегда выше при размещении 1/2 электрона на

уровне ns . Наиболее низкими по энергии являются состояния анионов с наивысшей возможной мультиплетностью. Поэтому при оценке $A_{e.s.}$ по (9) следует выбрать энергию сродства A_{X_α} , отвечающего состояниям $3P$ анионов щелочных и $2P$ – щелочно-земельных элементов.

В табл. 2 дана сводка исходных данных для оценки химической жесткости по (1) и значения η для основных и возбужденных состояний рассматриваемых атомов. Во всех случаях при возбуждении $s \rightarrow p$ химическая жесткость атомов уменьшается, причем основной вклад в снижение $\eta_{e.s.}$ по сравнению с $\eta_{g.s.}$ вносит энергия возбуждения ΔE . По определению $\Delta E > 0$, поэтому условие снижения жесткости будет всегда выполняться при неотрицательном значении изменения электронного сродства ΔA . При $\Delta A < 0$ необходимым и достаточным условием снижения жесткости при электронном возбуждении является превышение энергии возбуждения ΔE над модулем величины ΔA .

По данным табл. 2, в состоянии $1P$ химическая жесткость атома Mg уменьшается от 3.63 до 1.26 эВ, т.е. в ~3 раза. В соответствии с этим при теоретическом исследовании системы Mg + H₂ с учетом взаимодействия конфигураций (всех одно- и двукратно возбужденных) установили [13] наличие значительного барьера для реакции с участием Mg в основном состоянии $1S$ и практическое его исчезновение при переходе к Mg ($1P$):



При сближении атома с мишенью определяющий вклад в понижение энергии системы вносили конфигурации, описывающие структуру $Mg^+H_2^-$ (донорно-акцепторное взаимодействие), при за-

Таблица 2. Потенциалы ионизации I (эВ), сродство к электрону A (эВ) и химическая жесткость η (эВ) в основном и возбужденных состояниях атомов

Атом	Основное состояние			ΔE , эВ [7, 9]	ΔA , эВ*	Возбужденное состояние*			
	$I_{g.s.}$ [6]	$A_{g.s.}$ [7]	$\eta_{g.s.}^*$			Терм	$I_{e.s.}$	$A_{e.s.}$	$\eta_{e.s.}$
Li	5.392	0.609	2.391	1.848	0.035	$2P$	3.544	0.644	1.450
Na	5.139	0.548	2.296	2.102	0.087	$2P$	3.037	0.635	1.201
K	4.341	0.501	1.920	1.610	0.038	$2P$	2.731	0.539	1.096
Rb	4.177	0.486	1.845	1.560	0.030	$2P$	2.617	0.516	1.051
Cs	3.894	0.471	1.712	1.386	0.007	$2P$	2.508	0.478	1.015
Be	9.323	0.40 [8]	4.466	2.725	0.520	$3P$	6.598	0.920	2.839
				5.277	0.459	$1P$	4.046	0.859	1.594
Mg	7.646	0.384*	3.631	2.709	0.427	$3P$	4.937	0.811	2.063
				4.346	0.397	$1P$	3.300	0.781	1.259
Ca	6.113	0.373*	2.870	1.879	0.276	$3P$	4.234	0.649	1.793
				2.932	0.258	$1P$	3.181	0.631	1.275
Sr	5.694	0.364*	2.665	1.775	0.241	$3P$	3.919	0.605	1.657
				2.690	0.225	$1P$	3.004	0.589	1.207
Ba	5.211	0.357*	2.427	1.120	0.191	$3P$	4.091	0.548	1.772
				1.413	0.180	$1P$	3.798	0.537	1.630

* Оценки данной работы

метной роли конфигураций, отвечающих $Mg^-H_2^+$ (дативное взаимодействие) [13]. Действительно, в реакциях, протекающих с разрывом химических связей в молекулах, важным моментом является реализация возможности частичного переноса электронной плотности от активной частицы к разрыхляющим орбиталям молекул, что более вероятно в случае возбуждения электронов атакующих частиц. При этом становится возможным дополнительное снижение прочности связей за счет обратной передачи плотности со связывающих орбиталей молекул на полузаполненные оболочки активной частицы.

Как видно из данных табл. 2, снижение химической жесткости атомов щелочно-земельных элементов в возбужденных состояниях $1P$ в среднем более существенно по сравнению с $\Delta\eta$ возбужденных дублетных состояний атомов щелочных элементов. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными [13], когда при взаимодействии электронно-возбужденного $Na(2P)$ с H_2 результатом процесса являлось лишь колебательное возбуждение $H_2(v=0) \rightarrow H_2(v>0)$. Разумеется, для выявления более определенных взаимосвязей между степенью электронного возбуждения, изменением химической жесткости и реакционной способностью реагирующих частиц произвольной структуры требуются дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. М.: Мир, 1977. 496 с.
2. Parr R.G., Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 28. P. 7512.
3. Liu G.-H., Parr R.G. // Ibid. 1995. V. 117. № 11. P. 3179.
4. Chattaraj P.K., Cedillo A., Parr R.G. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 17. P. 7645.
5. Chattaraj P.K., Cedillo A., Parr R.G. // Ibid. 1995. V. 103. № 24. P. 10621.
6. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 352 с.
7. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
8. Pearson R.G. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 4. P. 734.
9. Moore C.E. Atomic energy levels as derived from the analysis of optical spectra. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1949. V. 1. 309 p.; 1952. V. 2. 227 p.
10. Herman F., Skillman S. Atomic structure calculations. Englewood Cliffs, N.J., USA: Prentice-Hall, 1963.
11. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 662 с.
12. Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978. 176 с.
13. Blickensderfer R.P., Jordan K.D., Adams N., Breckenridge W.H. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 11. P. 1930.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.539.1:541

ВЫСШИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ В ТЕОРИИ ИЗОМЕР-ИЗОМЕРНЫХ ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ МОЛЕКУЛ

© 2001 г. Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
Поступила в редакцию 27.04.2000 г.

Предложенный ранее метод вычисления вероятностей оптических переходов между структурно-изомерными формами молекул распространен на случай учета зависимости электронных сомножителей базисных электронно-колебательных координат. Рассмотрен случай разложения этих сомножителей в ряд по колебательным координатам изомеров. Сформулирован приближенный подход, при котором появляются слагаемые, отвечающие перекрыванию электронных функций деформированных состояний изомеров.

В работах [1–5] излагалась общая теория фотоиндуцированных (или спонтанных) переходов между уровнями энергии сложной не распадающейся системы, когда комбинирующиеся уровни относятся к разным сильно различающимся друг от друга пространственным изомерным формам (бензолу и призмату, например) одного и того же атомного состава. Были рассмотрены общие закономерности таких переходов и способы вычисления их вероятностей (квантового выхода реакций фотоизомеризации). При этом предполагалось, что электронные составляющие (сомножители) в адиабатических электронно-колебательных функциях изомеров не зависят от колебательных координат и вычисляются для равновесных относительных расположений ядер атомов в двух комбинирующих изомерных состояниях. Это соответствует франк-кондоновскому приближению в обычной теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул.

Хорошо известно, однако, что в ряде случаев, особенно при наличии симметрии и действии правил отбора, франк-кондоновское приближение оказывается недостаточным и необходимо переходить к более высокому – герцберг-теллеровскому приближению. Как показали результаты работ [3–5], необходимость использования приближения Герцберга–Теллера может возникнуть и при анализе вероятностей переходов между уровнями энергии, относящимися к существенно различающимся по геометрическим структурам изомерным формам. Следовательно, необходимо сформулировать более высокое приближение изомер-изомерных переходов и указать метод проведения соответствующих расчетов.

Будем исходить из общего выражения для матричного элемента дипольного перехода между уровнями энергии двух разных изомерных форм:

$$\langle \mu \rangle_k^n = \iint \Psi_e^{(k)} \Psi_v^{(k)} (\mu_e + \mu_v) \Psi_e^{(n)} \Psi_v^{(n)} dr dQ. \quad (1)$$

Здесь индексы k и n относятся к уровням энергии и состояниям двух существенно разных изомерных форм. Индексы e и v характеризуют соответственно электронные и колебательные составляющие оператора дипольного момента и сомножители адиабатических электронно-колебательных собственных функций комбинирующих изомеров. Интегрирование ведется как по электронным (r), так и по колебательным (Q) координатам.

Будем считать пока, что зависимость электронных функций от колебательных координат невелика и поэтому можно ограничиться линейным приближением (первое слагаемое в герцберг-теллеровском приближении). После интегрирования по электронным координатам выражений

$$\int \Psi_e^{(k)} \mu_e \Psi_e^{(n)} dr = \langle \mu_e \rangle_k^n(Q)$$

и

$$\int \Psi_e^{(k)} \Psi_e^{(n)} dr = S_e^{(k,n)}(Q)$$

(заметим, что функции $\Psi_e^{(k)}$ и $\Psi_e^{(n)}$ не ортогональны) и разложения их в ряды по колебательным координатам с точностью до линейных членов, получим

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle_k^n &= \langle \mu_e \rangle_{0k}^n S_v^{(k,n)} + \\ &+ \sum_i [(\partial/\partial Q_i) \langle \mu_e \rangle_k^n]_0 \langle vn | Q_i | vk \rangle + \\ &+ \mu_{0v} \sum_i [(\partial/\partial Q_i) S_e^{(k,n)}]_0 \langle vk | Q_i | vn \rangle + \\ &+ S_{0e}^{(k,n)} \sum_i (\partial \mu_v / \partial Q_i) \langle vk | Q_i | vn \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражении (2) дополнительно учтено, что и слагаемое μ_v в операторе дипольного момента также является функцией колебательных координат и может быть разложено в ряд около некоторого начального состояния (например, около расположения ядер в декартовом пространстве исходного изомера или в окрестности точки, отвечающей максимуму произведения $(\Psi_v^{(k)} \Psi_v^{(n)})$ (см. [3]). Опущено также слагаемое $\mu_{0v} S_{0e}^{(k,n)} S_v^{(k,n)}$ вследствие его заведомой малости.

Поскольку нормальные координаты комбинирующих изомеров связаны известным соотношением (см. [6]), то можно считать, что все разложение ведется по нормальным координатам одного из изомеров и не маркировать их. Формула (2) как составную часть включает выражение, отвечающее франк-кондоновскому приближению:

$$\langle \mu \rangle_k^n = \langle \mu_e \rangle_{0k}^n S_v^{(k,n)} + \sum_i (\partial \mu_v / \partial Q_i)_0 S_{0e}^{(k,n)} \langle vk | Q_i | vn \rangle.$$

Интеграл перекрывания электронных сомножителей электронно-колебательных функций изомеров равен, как показано в [1],

$$S_e^{(k,n)} = \text{Det} S_{\text{MO}}^{(k,n)}.$$

Здесь $\text{Det} S_{\text{MO}}^{(k,n)}$ – детерминант, составленный из элементов $s_{ml}^{(k,n)}$ матрицы $S_{\text{MO}}^{(k,n)}$ перекрывания всевозможных МО ЛКАО двух комбинирующих состояний пары изомерных форм. По причинам, изложенным в [3], все 1s-АО исключаются.

Первые производные $(\partial S_e^{(k,n)} / \partial Q_i)$ легко вычисляются с помощью очевидного соотношения:

$$\partial S_e^{(k,n)} / \partial Q_i = \sum_{m,l} (-1)^{(m+1)} M_{m,l}^{(k,n)} \partial s_{ml}^{(k,n)} / \partial Q_i.$$

Здесь индекс m относится к строке соответствующей матрицы, а индекс l – к столбцу. Символом $M_{m,l}^{(k,n)}$ обозначен соответствующий минор порядка $(N-1)$, где N – порядок определителя. Аналогичное правило можно использовать и при вычислении производных $\partial \langle \mu_e \rangle_k^n / \partial Q_i$, так как

$$\langle \mu_e \rangle_k^n = \frac{1}{N} \sum_{\gamma} \text{Det} S_{\gamma e}^{(k,n)}.$$

Здесь $S_{\gamma e}^{(k,n)}$ – матрицы порядка N , полученные из матрицы всевозможных интегралов перекрывания МО изомеров заменой последовательно всех строк на строки матричных элементов для ди-

польных переходов между орбитальными уровнями энергии (и соответствующими МО) всех комбинирующих изомеров.

Заметим, что в таких выражениях при наличии локальных нормальных колебаний (характерно для крупных молекул) многие производные $\partial s_{ml}^{(k,n)} / \partial Q_i$ и др. обратятся в нуль или будут иметь малую величину. Это приведет к резкому уменьшению объема вычислений, особенно когда изомерное превращение совершается в ограниченной области крупной молекулы. Видно, что на всех этапах вычислений встречаются только операции и приемы, уже известные в теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул [2, 7]. Если перейти к более высоким приближениям Герцберга–Теллера, т.е. учесть при разложениях по колебательным координатам и члены, содержащие производные второго порядка, то при дифференцировании детерминантов появятся, наряду с производными второго порядка от матричных элементов $s_{ml}^{(k,n)}$, произведения производных первого порядка от разных матричных элементов.

Необходимое выражение для второй производной от $\text{Det} S_{\text{MO}}^{(k,n)}$ легко найти, если воспользоваться теоремой Лапласа для определителей (о разложении определителя в сумму произведений миноров и их алгебраических дополнений). Получим

$$\begin{aligned} & (\partial^2 / \partial Q_i \partial Q_j) \text{Det} S_{\text{MO}}^{(k,n)} = \\ & = \sum_{l,m,p,q} (-1)^{(l+m+p+q)} M_{l,m}^{(p,q)} (\partial^2 / \partial Q_i \partial Q_j) S_{2,l,m,p,q}^{(k,n)}. \end{aligned}$$

Здесь $S_{2,l,m,p,q}^{(k,n)}$ – всевозможные миноры второго порядка и $M_{l,m}^{(p,q)}$ – алгебраические дополнения порядка $(N-2)$. Индексы m, p, l, q относятся к выбранным парам строк и столбцов. Хотя общий объем вычислений и возрастает, но все этапы продолжают оставаться достаточно простыми и наглядными.

Пользуясь описанным выше алгоритмом, можно перейти и к разложению соответствующих матричных элементов в ряды по колебательным координатам с точностью до третьего и более высоких порядков. Тем самым можно учесть “расплывание” электронных сомножителей полных электронно-колебательных функций комбинирующих состояний при росте колебательных возбуждений, т.е. амплитуд изменений колебательных координат. Вполне может быть, что именно добавочные герцберг-теллеровские слагаемые будут играть существенную роль при изомер-изомерных переходах, повышая общую величину перекрывания электронных составляющих полных

электронно-колебательных собственных функций комбинирующих состояний изомерных форм. Физически этот вывод представляется вполне ожидаемым. Если данное предположение подтвердится соответствующими компьютерными экспериментами, то получим, что, если в обычной теории электронно-колебательных спектров герцберг-теллеровское приближение приводит к относительно малым поправкам (эффект становится определяющим только тогда, когда в силу правил отбора 0–0-переходы запрещены), то при изомер-изомерных превращениях именно использование такого приближения может оказаться принципиальным и обеспечивающим основной вклад в значение матричного элемента изомер-изомерного диполь-дипольного перехода.

Ситуация в известной степени аналогична шагу от однодетерминантного хартри-фоковского приближения для электронного множителя адиабатической электронно-колебательной функции к многодетерминантному (наложение конфигураций). В этом случае возбужденные конфигурации, МО которых вообще не содержит 1s-АО, дают основной вклад в значение $S_e^{(k,n)}$, хотя “энергетическая” их роль и невелика. Конкретные расчеты показали, что как использование расширенного базиса АО при решении электронных задач, так и переход к методу наложения конфигураций, и к герцберг-теллеровскому приближению действительно приводят к возрастанию значений интегралов $S_e^{(k,n)}$ и $\langle \mu_e \rangle_k^n$. Еще большего эффекта можно ожидать, если для каждого из изомеров решать электронно-колебательные задачи в неадиабатическом приближении методом наложения электронно-колебательных конфигураций (см. монографию [2]). В монографии [2] отмечалось, что и такое приближение не приводит к излишне громоздким вычислениям. При этом крайне важно, что, поскольку неадиабатические электронно-колебательные функции имеют вид линейной комбинации адиабатических электронно-колебательных функций каждого из изомеров, то новых по форме матричных элементов, необходимых для расчетов интегралов $S_e^{(k,n)}$, по сравнению с уже изученными, не возникает.

Возрастание интегралов $S_v^{(k,n)}$ естественно ожидать при решении колебательных задач в ангармоническом приближении. При этом можно использовать потенциальные функции изомеров более сложные, чем параболические. Очень удобными могут оказаться “уширенные” (см. [8]) гармонические функции, наилучшие параметры которых, особенно для описания высших колебательных состояний, можно найти, сравнивая почти точные ангармонические решения с приближенными. Снова получатся собственные функции в

форме линейных комбинаций гармонических. Поэтому и не возникает новых вычислительных проблем.

Заметим теперь, что ангармонические потенциальные поверхности изомеров должны пересекаться [4] при меньших энергиях, чем параболические. Поэтому использование параболических поверхностей при вычислениях энергий активации даст оценки сверху. Можно снизить эти оценки и приблизить к реальным энергиям, если и потенциальные параболические функции брать “уширенными”. Конечно, это целесообразно делать тогда, когда область пересечения “ям” отвечает энергиям сильно возбужденных колебательных состояний.

Остановимся на одном принципиальном вопросе, связанном с электроциклическими реакциями. Важнейшая особенность таких реакций – нециклические изомерные формы всегда имеют, наряду с кратными, одиночные связи. Поэтому в таких изомерных структурах всегда существуют слабо заторможенное внутреннее вращение. Это, в свою очередь, означает, что в свободном состоянии не существует отдельных изомерных форм, и следует рассматривать “размазанность” их в соответствии с квадратом волновой функции, описывающей внутренние вращения. При переходе цикл-ациклическая структура для вычисления интеграла $S_e^{(k,n)}$ необходимо тогда брать такую “скрученную” форму ациклической структуры с геометрией, ближайшей к циклу. При обратном переходе следует поступать также, но при оценке вероятности принимать “скрученное” состояние с “весом”, равным значению для такой конфигурации квадрата “вращательной” волновой функции.

Сделаем еще важное дополнение. Оно касается вычислений матричных элементов $h^{(k,n)}$ при решении вариационной задачи методом линейной комбинации функций изомеров (ЛКФИ) [1–3]. Как и в случае расчета обычных электронно-колебательных уровней энергии, собственных функций и спектров, принималось, что электронные составляющие электронно-колебательных функций “совмещены” с равновесными геометрическими фигурами каждой из изомерных форм так, что составляющие АО в МО изомерных форм центрированы на соответствующих ядрах атомов. Если перекрывание отдельных АО и МО двух разных изомерных структур в этом случае оказывается малым, то и соответствующие $S_e^{(k,n)}$ также могут быть сильно заниженными.

Особенно ярко это проявляется для основных колебательных состояний, изомерных структур с сильно различающимися геометрическими формами. Между тем ясно, что наиболее вероятные делокализованные состояния могут образоваться в точках пересечения параболических потенци-

альных ям для комбинирующих изомеров, а они, как правило, будут отвечать достаточно сильно возбужденным колебательным состояниям.

Интеграл $S_e^{(k,n)}$ может увеличиться, если от однодетерминантного приближения перейти к приближению конфигурационного взаимодействия. Тогда

$$S_e^{(k,n)} = \sum_{i,j} C_i^{(k)} C_j^{(n)} \text{Det} S_{\text{МО}}^{(ki,nj)},$$

где индексы k и n относятся, по-прежнему, к изомерам, а индексы i и j – к электронным конфигурациям, учтенным при решении электронных задач методом КВ для каждого из изомеров. Если учитывать все значимые конфигурации, в том числе и те, которые содержат МО, состоящие фактически только из $1s$ -электронов, то соответствующие значения $\text{Det} S_{\text{МО}}^{(ki,nj)}$ будут зануляться. Ясно, как это и очевидно из простых наглядных физических соображений, что вклад в интегралы $S_e^{(k,n)}$ будут давать только валентные МО, особенно такие, которые будут содержать возбужденные АО типа d и f и др.

Именно указанные соображения и приводят к заключению о возможности исключить с самого начала МО с $1s$ -АО. Эффект от включения даже только d -АО и возбужденных МО значителен (см. [3]). Еще большего увеличения интегралов $S_e^{(k,n)}$ следует ожидать при переходе к герцбергер-теллеровскому приближению и, особенно, неадиабатическому. Так что ясно, в каком направлении следует совершенствовать теорию, если базироваться на достаточно строгих основаниях.

К сожалению, за это придется расплачиваться резким усложнением всей вычислительной процедуры. Выгодным может оказаться следующий, вполне естественный с физической точки зрения, упрощенный подход. Учтем, что произведения $\psi_v^{(k)} \psi_v^{(n)}$ могут иметь заметную величину только в местах пересечения потенциальных поверхностей (в простейшем случае параболических), фиксирующих комбинирующие изомерные структуры. Значения нормальных координат, отвечающих точкам пересечения, как для одного изомера ($Q_m^{(k)}$), так и для другого ($Q_m^{(n)}$), могут быть найдены методом, описанным ранее в [4]. Естественно как-то учитывать и такие геометрические структуры для перекрывающихся изомерных форм, которые получаются путем добавления к равновесным геометрическим характеристикам приращений $q_i^{(k)}$ и $q_i^{(n)}$, отвечающих значениям нормальных координат изомеров в точках пересечения “ям” изомеров.

Значения $q_i^{(k)}$ и $q_i^{(n)}$ могут быть получены также упрощенным способом по соотношениям $q^{(k)} = L^{(k)} Q^{(k)}$ и $q^{(n)} = L^{(n)} Q^{(n)}$ с постоянными матрицами $L^{(k)}$ ($L^{(n)}$), отвечающими решениям колебательных задач в гармоническом приближении, т.е. в приближении независимости матрицы кинематических коэффициентов T от колебательных координат ($T = \text{const}$) (строго это верно только для малых колебаний) и квадратичности потенциала.

Примем теперь во внимание, что с ростом колебательного и электронного возбуждения для каждого из изомеров будут расти интегралы как $S_e^{(k,n)}$, так и $S_v^{(k,n)}$. Это приведет к “смешиванию” электронно-колебательных состояний, особенно при резонансе уровней энергии двух изомерных форм. При резонансе уровней двух структур появляются дублеты с собственными функциями:

$$\psi_{I,II} = 1/\sqrt{2}(\psi_e^{(k)} \psi_v^{(k)} \pm \psi_e^{(n)} \psi_v^{(n)}). \quad (3)$$

Возникают, следовательно, изомерно-делокализованные состояния.

Матричные элементы дипольного перехода из одного изомерно-локализованного состояния одного из изомеров (№1) в делокализованные будут иметь вид

$$\langle \mu \rangle_I^{I,II} = (1/\sqrt{2}) \langle \mu \rangle_k^k \pm (1/\sqrt{2}) \langle \mu \rangle_k^n. \quad (4)$$

Первое подавляющее по величине слагаемое отвечает обычному переходу внутри одного изомера.

Поскольку вероятность оптического перехода на связанный изомер-изомерный уровень из локализованного одноизомерного состояния определяется главным образом матричным элементом, содержащим функции одного изомера, то для вычисления такой вероятности необходимо пользоваться обычными методами теории электронно-колебательных спектров и центрировать АО МО на ядрах при равновесной структуре соответствующего изомера. При образовании “смешанного” состояния переход от одной изомерной формы к другой будет происходить в результате квантовых биений с частотой, определяемой величиной недиагонального матричного элемента h_{12} двумерного блока полной матрицы H вариационной задачи об уровнях энергии системы с возможной изомеризацией. Блок отвечает паре случайно вырожденных уровней энергии двух “смешивающихся” изомерных состояний системы. Обозначим эти состояния символами 1 и 2. Элемент h_{12} можно принять равным (см. [2, 3])

$$h_{12} = E_{ev} S_e^{(1,2)} S_v^{(1,2)}.$$

При переходе к высшим приближениям считаем, что $S_e^{(1,2)}$ зависит от колебательных координат.

Выше мы показали, как эту зависимость можно достаточно корректно учесть с помощью разложения $S_e^{(1,2)}$ в ряд по колебательным координатам. Сейчас мы обсудим приближенный прием, который позволяет резко упростить все вычисления и достичь большой наглядности. Будем рассуждать следующим образом. Как известно, в адиабатическом герцберг-теллеровском приближении допускается слабая параметрическая зависимость электронных функций от ядерных координат. При этом такая зависимость в окрестности любой точки потенциальной поверхности должна быть не сильнее линейной. В свою очередь, это приводит к квадратичной зависимости потенциальной поверхности от ядерных координат. По-прежнему, электронные задачи решаются отдельно, и переменные полностью разделяются, а операторы \hat{H}_e и \hat{H}_v считаются действующими соответственно лишь на электронные и колебательные сомножители полных электронно-колебательных функций.

Если все это принять во внимание, то для матричного элемента h_{12} можно записать, разлагая $S_e^{(1,2)}$ в ряд по координатам $Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$ комбинирующих изомеров:

$$h_{12} = \frac{1}{2}(E_e^{(1)} + E_e^{(2)} + E_v^{(1)} + E_v^{(2)}) \times \left[S_{0e}^{(1,2)} S_v^{(1,2)} + \left(\frac{\partial S_e^{(1,2)}}{\partial Q^{(1)}} \right)_0 \langle \Psi_v^{(1)} | Q^{(1)} | \Psi_v^{(2)} \rangle + \left(\frac{\partial S_e^{(1,2)}}{\partial Q^{(2)}} \right)_0 \langle \Psi_v^{(1)} | Q^{(2)} | \Psi_v^{(2)} \rangle \right] \quad (5)$$

Символ $\partial/\partial Q^{(i)}$ означает дифференцирование по одной нормальной координате, если учитывается только изменение одной координаты, или сумму членов при дифференцировании по многим координатам. Выше показано, что производные от $S_e^{(1,2)}$ по нормальным координатам и элементы $\langle \Psi_v^{(1)} | Q^{(1)} | \Psi_v^{(2)} \rangle$ и $\langle \Psi_v^{(1)} | Q^{(2)} | \Psi_v^{(2)} \rangle$ вычисляются точно. Приближенно можно поступить следующим образом.

Учитывая, что предполагается только линейная зависимость функций $\Psi_e^{(1)}$ и $\Psi_e^{(2)}$ от “своих” нормальных координат, примем

$$\left(\frac{\partial S_e^{(1,2)}}{\partial Q_i^{(1)}} \right)_0 = \frac{S_{ei}^{(1,2)} - S_{0e}^{(1,2)}}{Q_i^{(1)}} \quad (6)$$

Здесь i – номер нормальной координаты в совокупности i ; интеграл $S_{ei}^{(1,2)}$ вычисляется при изме-

ненной геометрической форме первого изомера, отвечающей принятому значению координаты $Q_i^{(1)} = Q_{i\max}^{(1)}$. В свою очередь, эти значения можно выбрать как отвечающие точке пересечения двух параболических потенциальных поверхностей комбинирующих изомеров.

В результате матричный элемент h_{12} примет вид

$$h_{12} = \frac{1}{2}(E_{ev}^{(1)} + E_{ev}^{(2)}) S_{0e}^{(1,2)} S_v^{(1,2)} - \frac{1}{2}(E_{ev}^{(1)} + E_{ev}^{(2)}) S_{0e}^{(1,2)} S_{vQ^{(1)}}^{(1,2)} / Q_{\max}^{(1)} - \frac{1}{2}(E_{ev}^{(1)} + E_{ev}^{(2)}) S_{0e}^{(1,2)} S_{vQ^{(2)}}^{(1,2)} / Q_{\max}^{(2)} + \frac{1}{2}(E_{ev}^{(1)} + E_{ev}^{(2)}) (S_{eQ^{(1)}}^{(1,2)} S_{vQ^{(1)}}^{(1,2)} / Q_{\max}^{(1)} + S_{eQ^{(2)}}^{(1,2)} S_{vQ^{(2)}}^{(1,2)} / Q_{\max}^{(2)}) \quad (7)$$

Здесь снова подразумевается возможность суммирования по всем координатам и введены обозначения $S_{eQ^{(i)}}^{(1,2)}$ (один из интегралов перекрытия электронных волновых функций “равновесного” второго изомера и “деформированного” первого, аналогично для $S_{eQ^{(2)}}^{(1,2)}$ и $S_{vQ^{(i)}}^{(1,2)} = \langle \Psi_v^{(1)} | Q^{(i)} | \Psi_v^{(2)} \rangle$).

Заметим, что интегралы $S_{eQ^{(1)}}^{(1,2)}$ и $S_{eQ^{(2)}}^{(1,2)}$ могут быть на несколько порядков больше интегралов $S_{0e}^{(1,2)}$. Конечно, их вклад может быть снижен за счет малости коэффициентов $S_{vQ^{(i)}}^{(1,2)} / Q_{\max}^{(i)}$ (аналогично для $Q^{(2)}$), однако, вполне возможно, что все равно увеличение перекрытия $\Psi_e^{(1)}$ и $\Psi_e^{(2)}$ при сближении геометрических форм изомеров будет гораздо более значимым.

Возможно и более высокое приближение. Представим (используя ту же систему обозначений) электронные собственные функции $\Psi_e^{(1)}$ и $\Psi_e^{(2)}$ изомерных форм в виде

$$\Psi_e^{(1)} = \Psi_{0e}^{(1)} + \frac{\partial \Psi_e^{(1)}}{\partial Q^{(1)}} Q^{(1)} \quad \text{и} \quad \Psi_e^{(2)} = \Psi_{0e}^{(2)} + \frac{\partial \Psi_e^{(2)}}{\partial Q^{(2)}} Q^{(2)}$$

Тогда

$$S_e^{(1,2)} = S_{0e}^{(1,2)} + \frac{\partial S_e^{(1,2)}}{\partial Q^{(1)}} Q^{(1)} + \frac{\partial S_e^{(1,2)}}{\partial Q^{(2)}} Q^{(2)} + \frac{\partial^2 S_e^{(1,2)}}{\partial Q^{(1)} \partial Q^{(2)}} Q^{(1)} Q^{(2)} \quad (8)$$

Здесь

$$\frac{\partial^2 S_e^{(1,2)}}{\partial Q^{(1)} \partial Q^{(2)}} = \frac{\partial \psi_e^{(1)} \partial \psi_e^{(2)}}{\partial Q^{(1)} \partial Q^{(2)}}.$$

Первые три члена в (8) приведут к формуле, подобной (7), а последний – будет содержать интегралы перекрывания, вычисленные для геометрических форм изомеров вблизи точек пересечения параболических поверхностей, фиксирующих изомеры (аналог седловых точек в обычной теории путей химических реакций). Так как геометрические фигуры изомеров в этих точках можно считать одинаковыми, то соответствующие интегралы $S_{e\max}^{(1,2)}$ можно полагать единичными. Величина h_{12} может тогда зависеть почти целиком от коэффициентов при $S_{e\max}^{(1,2)} \approx 1$, которые определяются “колебательными” матричными элементами от произведений координат $Q^{(1)}Q^{(2)}$ и констант, содержащих произведения $[Q_{\max}^{(1)}Q_{\max}^{(2)}]^{-1}$. Возможно, именно этот добавочный член и окажется определяющим в общей величине h_{12} . Вся задача тогда принципиально упрощается и сводится к вычислению не очень сложных интегралов, включающих лишь колебательные функции. При этом интегрирование будет происходить лишь в малой

области существенного наложения колебательных множителей электронно-колебательных функций комбинирующих изомерных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 994.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
3. Gribov L.A., Maslov I.V. // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.
4. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 84.
5. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 2.
6. Грибов Л.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1161.
7. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984. 325 с.
8. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998. 334 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543:544

МЕТОД РАСЧЕТА ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ ИЗ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2001 г. Е. В. Власенко, С. Н. Ланин, М. Ю. Леденкова, Ю. С. Никитин

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

Поступила в редакцию 23.12.99 г.

Предложен экспрессный метод расчета изотерм сорбции из хроматографических параметров удерживания. На примере анизола, додекана и нитробензола, сорбированных на силиохроме С-120, показано хорошее совпадение изотерм сорбции, рассчитанных по вириальному уравнению из хроматографических удерживаемых объемов и по методу Глюкауфа. Предложенный метод расчета изотерм сорбции исключает ошибки, связанные с измерением площадей пиков и уменьшает влияние диффузионного размывания хроматографических зон.

Газовая хроматография (ГХ) все шире применяется как экспрессный и удобный физико-химический метод изучения сорбции на границе газ–твердое тело, например, для определения из хроматографических данных констант сорбционного равновесия Генри, изотерм распределения [1, 2] или вириальных коэффициентов [3, 4], для определения термодинамических характеристик сорбции и, в частности, дифференциальных теплот сорбции [1, 4, 5], удельной поверхности [6] и структуры поверхности адсорбентов [7] и др. ГХ используется также для изучения межмолекулярных взаимодействий газ–твердое тело [2, 4, 7]. Поскольку в основе определения указанных выше характеристик лежит изотерма сорбции, важно надежно и точно измерять изотермы сорбции в области концентраций сорбата за пределами области Генри.

Для расчета изотерм сорбции в газовой хроматографии наиболее часто используется метод Глюкауфа [8, 9]. При этом принимается отсутствие диффузионного размывания хроматографических зон, что не всегда имеет место в реальном газохроматографическом процессе. Кроме того, метод Глюкауфа требует надежного определения на графике хроматограммы (рис. 1) площади, пропорциональной величине сорбции, $s_{\text{адс}}$ и площади хроматографического пика $s_{\text{п}}$, пропорциональной количеству введенного в хроматографическую колонку сорбата [1, 2, 8, 9].

Целью настоящей работы была оценка возможности использования предложенного нами экспрессного метода для вычисления изотерм сорбции из параметров удерживания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические измерения проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором

по теплопроводности (катарометром, сила тока детектора 80 мА) и стальной хроматографической колонкой (1 м × 3 мм), заполненной силиохромом С-120 с удельной поверхностью 99 м²/г (измеренной методом тепловой десорбции азота), масса адсорбента $m = 2.85$ г. Температура термостата

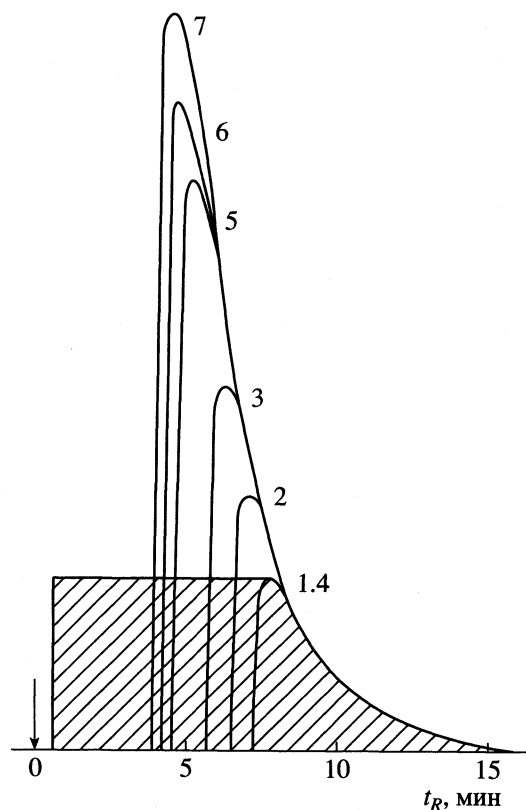


Рис. 1. Хроматограммы анизола (опыт 1) на силиохроме С-120; цифры у кривых – объем проб жидкого анизола, мкл; газ-носитель гелий; температура колонки 134.6°C; заштрихована площадь, пропорциональная величине сорбции.

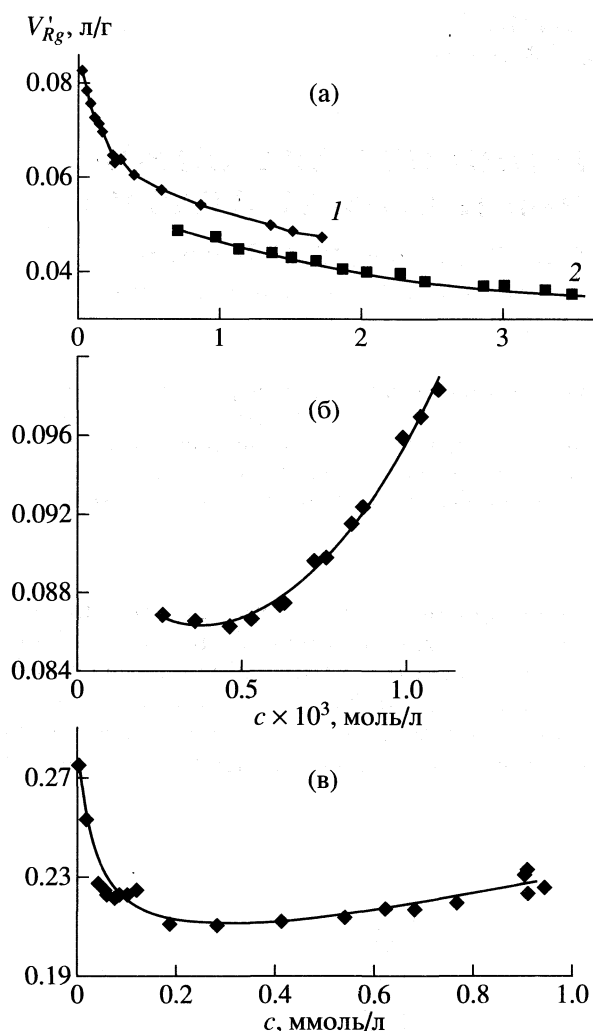


Рис. 2. Зависимости удельного исправленного удерживаемого объема V'_{Rg} от равновесной концентрации для анизола (а), *n*-додекана (б) и нитробензола (в); адсорбент – силихром С-120, 1 и 2 – номера опытов.

колонки 134.6°C. В качестве сорбатов использовали вещества разной химической природы и полярности: *n*-додекан, анизол и нитробензол; в качестве газа-носителя – гелий (в случае анизола (опыт 1) и нитробензола) и азот (в случае анизола (опыт 2) и *n*-додекана). Опыты 1 и 2 отличались также давлением на входе и выходе из колонки.

Для получения хроматограмм в колонку с силихромом С-120 вводили разные количества (от 14 до 20 проб) жидкого сорбата в диапазоне 0.1–7 мкл (анизол, опыт 1), 1–10 мкл (анизол, опыт 2), 0.1–10 мкл (нитробензол) и 1–10 мкл (*n*-додекан).

В качестве примера на рис. 1 приведены хроматограммы анизола, полученные в опыте 1. Достаточно хорошее совпадение задней границы хроматографических пиков, соответствующих разным объемам проб анизола, свидетельствует о том, что в колонке устанавливалось сорбционное

равновесие, и условия эксперимента позволили сильно ослабить диффузионные размывания хроматографических пиков. Следовательно, использование метода Глюкауфа для расчета сорбции и равновесной концентрации сорбата является правомерным. Для построения изотерм сорбции измеряли хроматограммы для разных проб сорбатов и по ним рассчитывали значения величин сорбции и равновесных концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В равновесной хроматографии по форме хроматографического пика можно судить о типе изотермы. Как видно из представленных на рис. 1 хроматограмм, для анизола наблюдаются асимметричные хроматографические пики с растянутой задней границей и значительные уменьшения удерживания с увеличением пробы (рис. 1 и 2а), что соответствует II типу изотермы сорбции по классификации БЭТ [10] (выпуклая к оси сорбции). В случае *n*-додекана, напротив, хроматографические пики имели растянутый передний край, а удерживание увеличивалось с увеличением пробы (рис. 2б). Такой форме пика соответствует изотерма III типа [10], выпуклая к оси давлений.

Для нитробензола наблюдали более сложную зависимость формы пика от концентрации сорбата: при малых количествах сорбата растянута задняя граница, а при больших количествах сорбата – передняя. При этом с увеличением объема пробы удерживание сначала уменьшается, а затем увеличивается, т.е. зависимость удерживания от концентрации сорбата проходит через минимум (см. рис. 2в). Следовательно, на изотерме должен наблюдаться перегиб, что соответствует IV типу изотермы по классификации БЭТ. Таким образом, для всех трех сорбатов наблюдали различный характер удерживания.

В области невысоких давлений часто применяют уравнение изотермы в форме вириального разложения, которое строго выводится методами молекулярной статистики [11–14] и способно описывать изотермы различных типов:

$$a = K_1 p + K_2 p^2 + K_3 p^3 + \dots, \quad (1)$$

где a – гиббсова сорбция, p – равновесное давление сорбата, K_i – коэффициенты вириального разложения.

Учитывая, что для идеального газа $p = cRT$, уравнение (1) при низких давлениях можно записать в виде

$$a = K'_1 c + K'_2 c^2 + K'_3 c^3 + \dots, \quad (2)$$

где c – равновесная концентрация сорбата, а $K'_i = K_i (RT)^i$. Уравнение (2) удобно использовать при работе с концентрационным детектором, так как

Зависимости удерживаемого объема сорбата от его равновесной концентрации (4), r – коэффициент корреляции

Сорбат	b_1	$-b_2$	b_3	$-b_4$	b_5	$-b_6$	r
Анизол	0.0784	48.083	18357	–	–	–	0.9332
	0.0824	83.9469	76707.1167	23370996.7671	–	–	0.9801
Нитробензол	0.00026	0.61714	2250.63156	3140796.56164	1508872886.39307	–	0.7715
	0.00027	0.94233	5217.37790	12626029.33814	13785871168.75290	5522939739368.00000	0.8576
Додекан	0.0897	18.013	23715	–	–	–	0.9931
	0.0939	40.2537	59166.5090	17201461.1459	–	–	0.9962

интенсивность его сигнала (высота хроматографического пика h) прямо пропорциональна концентрации сорбата в газовой фазе.

Из теории идеальной равновесной хроматографии известно, что уравнение, связывающее удельный исправленный удерживаемый объем сорбата V'_{Rg} и сорбцию a , имеет следующий вид [1, 2]

$$V'_{Rg} = da/dc = RTda/dp. \quad (3)$$

Решив совместно уравнения (2) и (3), получим выражение зависимости удерживаемого объема от концентрации в форме вириального разложения

$$V'_{Rg} = K'_1 + 2K'_2c + 3K'_3c^2 + \dots = b_1 + b_2c + b_3c^2 + \dots, \quad (4)$$

где $b_i = iK'_i$.

Таким образом, определив из хроматограмм значения удерживаемых объемов V'_{Rg} и равновесных концентраций c для разных проб сорбатов можно найти значения коэффициентов b_i уравнения (4) и рассчитать изотерму сорбции по уравнению

$$a = \int_0^c V'_{Rg} dc = b_1c + \frac{b_2}{2}c^2 + \frac{b_3}{3}c^3 + \dots \quad (5)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости удерживаемых объемов анизол, n -додекана и нитробензола от их равновесных концентраций. Эти зависимости описывали полиномами различных степеней (таблица), интегрируя которые, рассчитали значения сорбции и построили соответствующие изотермы (рис. 3). При этом для того, чтобы можно было сравнивать сорбцию разных веществ, их равновесные концентрации c были пересчитаны в величины относительных давлений p/p_s сорбатов.

Наблюдается хорошее совпадение изотерм сорбции, рассчитанных по вириальному уравнению из удерживаемых объемов и по методу Глюкауфа [8, 9] (рис. 3). Для анизол и n -додекана уже полином третьей степени (4) достаточно хорошо описывал зависимость удерживаемого объема от равновесной концентрации сорбата, коэффициен-

ты корреляции равны 0.9801 и 0.9962 соответственно. В случае нитробензола, для которого изотерма сорбции имеет более сложный вид (изотерма IV типа), зависимость удерживаемого объема от концентрации удовлетворительно описывается лишь полиномом пятой степени, коэффициент корреляции 0.8576. Таким образом, использование уравнений (1) и (4) с вириальными коэффициентами дает результаты, хорошо согласующиеся с изотермами, рассчитанными по методу Глюкауфа (рис. 3).

В предложенном нами методе расчета изотерм сорбции из значений удерживаемых объемов и равновесных концентраций, соответствующих макси-

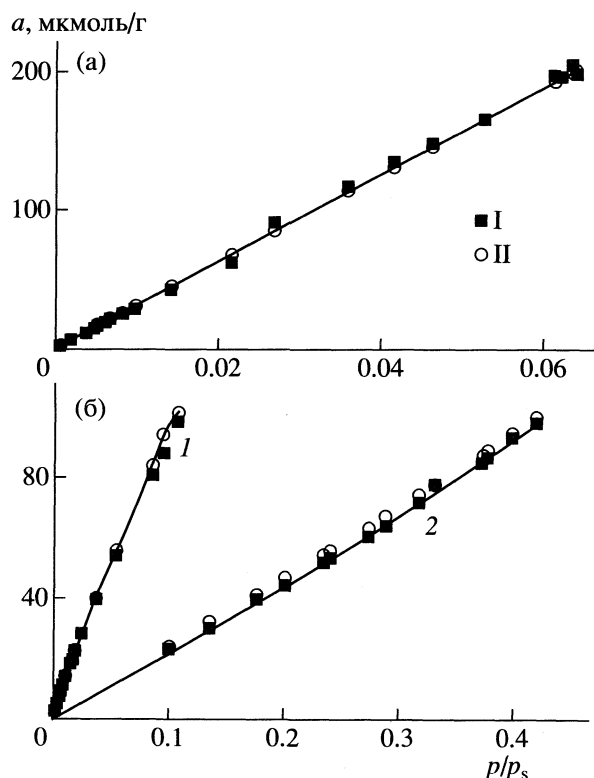


Рис. 3. Изотермы сорбции нитробензола (а), анизол (1б) и n -додекана (2б) на силихроме С-120, рассчитанные по вириальному уравнению (I) и по методу Глюкауфа (II).

муму пика, так же как и в методе Хубера [15, 16], минимизируется (в отличие от метода Глюкауфа) влияние диффузионного размывания хроматографических пиков. В работе [16] Хубер показал, что кривая, проведенная через вершины пиков, приближается к выходной кривой для случая идеальной равновесной хроматографии, и рассчитанная из нее изотерма сорбции близка к равновесной.

Таким образом, описанный метод позволяет достаточно быстро, надежно и просто рассчитывать величины сорбции из газохроматографических удерживаемых объемов. При этом исключаются ошибки, связанные с измерением площади хроматографических пиков и уменьшается влияние диффузионного размывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-32690 и № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
3. Rybolt T.R., Thomas H.E. // *Interfacial Phenomena in Chromatography* / Ed. by E. Pefferkorn. N.Y.; Basel: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 1.
4. Rybolt T.R., Wall M.D., Thomas H.E. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. V. 138. P. 113.
5. Gale R.L., Beebe R.A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 555.
6. Nelsen F.M., Eggertsen F.T. // *Anal. Chem.* 1958. V. 30. P. 1357.
7. Papirer E., Balard H. // *Interfacial Phenomena in Chromatography* / Ed. by E. Pefferkorn. N.Y.; Basel: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 145.
8. Glueckauf E. // *J. Chem. Soc.* 1947. P. 1302.
9. Glueckauf E. // *Disc. Faraday Soc.* 1949. V. 7. P. 199.
10. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309.
11. Steel W.A., Halsey G.D., Jr. // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. P. 979.
12. Steel W.A. // *The Solid-Gas Interface*. V. 1 / Ed. by E.A. Flood. N.Y.: Marcel Dekker, 1967. P. 199.
13. Pierotti R.A., Thomas H.E. // *Surface and Colloid Science*. V. 4 / Ed. by E. Matijevic. N.Y.: Wiley Inter Sci. 1971. P. 93.
14. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
15. Huber J.F.K., Keulemans A.I.M. // *Gas Chromatography 1962* / Ed. by M. Van Swaay. L.: Butterworths, 1963. P. 26.
16. Huber J.F.K., Geritse R.G. // *J. Chromatogr.* 1971. V. 58. P. 134.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 532.614.2

**РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА И РАВНОВЕСНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ
ОБЪЕМНО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2001 г. Ю. Я. Андреев, А. Е. Кутырев

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 28.12.99 г.

С использованием методов ранее предложенной вакансионной термодинамической модели граничноцентрированных кубических (ГЦК) металлов произведен расчет поверхностной энергии Гиббса для ряда объемно-центрированных кубических (ОЦК) металлов (Nb, Mo, Ta, W) и концентрации вакансий в поверхностном слое (ПС). Показано, что энергия Гиббса образования поверхности ОЦК-металлов, так же как и ГЦК-металлов связана с равновесной концентрацией вакансий $N_{v(s)}$ в ПС соотношением $\Delta G_s = -RT \ln N_{v(s)}$; при предплавильной температуре значение $N_{v(s)}$ может достигать пороговой величины ($\approx 10^{-2}$).

В данной работе развивается вакансионная термодинамическая модель поверхностного слоя (ПС), изложенная ранее применительно к граничноцентрированным кубическим (ГЦК) металлам [1, 2]. Основу этой модели составляет идея самопроизвольной эволюции первоначально идеального и бесконечного кристалла в конечный кристалл с вакансиями, концентрация которых в ПС существенно выше, чем в объеме кристалла. Исходными в этой модели являются четыре положения.

1. Избыток поверхностной внутренней энергии металла ΔU_s относится к энергии ПС с толщиной в несколько атомных слоев.

2. Поверхность металла имеет структуру ТЛК-модели (ТЛК – terrace, ledge, kink (террасы, ступени, изломы)).

3. В качестве начального принимается состояние атома в объеме термодинамически нестабильного идеального кристалла, при этом рассматривается изменение его энергии в результате самопроизвольного перехода атома из состояния в объеме (b), в кинк (k)-состояние, а затем в состояние адсорбированного атома на террасе (s), так что суммарное изменение энергии атома происходит в результате условно обозначенных переходов $b \rightarrow k \rightarrow s$.

4. Изменение энергии атомов при переходе из объема идеального кристалла в равновесное (конечное) состояние адсорбированных атомов составляет энергию ПС, находящегося в равновесии как со своим паром, так и с объемом металла.

Заметим, что поверхностную энергию кристалла часто рассматривают как энергию поверхности, образованной расщеплением кристалла по одной из кристаллографических плоскостей на два полукристалла. При этом упускается из виду,

что поверхность металла в состоянии термического равновесия имеет сложный профиль, определяемый ТЛК-структурой, при наличии дефектов – адсорбированных атомов и вакансий. Поэтому в принятой модели равновесного состояния поверхности ГЦК-металлов [1, 2] учитывается энергетический вклад автоадсорбции атомов в поверхностную энергию металла. Такой подход может объяснить известное сильное влияние адсорбции атомов (молекул) чужеродного вещества на поверхностную энергию металлов [3], если рассматривать эту адсорбцию как конкурирующую по отношению к адсорбции собственных атомов (автоадсорбции).

Возникает вопрос о применимости вакансионной термодинамической модели поверхностного слоя ГЦК-металлов к металлам с другой кристаллической структурой. Общий термодинамический анализ равновесия между ПС и объемом любого металла, склонного к образованию атомных вакансий, дает положительный ответ на этот вопрос [4].

Основная цель данной работы – установление связи между величиной поверхностной энергии объемно-центрированных кубических (ОЦК) металлов и равновесной концентрацией вакансий в ПС этих металлов.

**ВАКАНСИОННАЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ
ОЦК-МЕТАЛЛОВ**

Исходя из координационного числа атома в объеме ОЦК-кристалла ($z = 8$) и энергии взаимодействия атома в идеальном кристалле в расчете

на одну связь ($\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4$), возрастание энергии атома при переходе $b \rightarrow k$ составит $(8 - z_k)\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4$, где $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$ – стандартная величина энтальпии сублимации металла; z_k – координационное число атома на поверхности полукристалла в кинк-положении (k-site). Очевидно, для полукристалла ОЦК-металла номинальная величина $z_k = 4$. Последующий переход атома $k \rightarrow s$ сопровождается снижением его энергии в результате автоадсорбции с энтальпией $\Delta H_{\text{ads}} = (4 - z_{\text{ads}})\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4$, где z_{ads} – координационное число связи адсорбированного атома металла с поверхностью.

Суммарное изменение энтальпии как результат перехода $b \rightarrow k \rightarrow s$ определяет величину изменения поверхностной энергии атома

$$\Delta H_s^* = (8 - 4)\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4 - (4 - z_{\text{ads}})\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4. \quad (1)$$

Здесь первый член определяет величину избытка энергии атома в результате возникновения разрушенных связей, а второй – снижает его величину в результате образования адсорбционных связей. Как и в [1, 2], в модели учитывается, что и разрушение связи атома со своими соседями, и образование адсорбционных связей сопровождается релаксацией энергии связи, мерой которого для данного металла является величина коэффициента релаксации энергии связи

$$r = \Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/\Delta H_{\text{v(b)}}^f. \quad (2)$$

Действительно, выход атома на поверхность из объема сопровождается образованием вакансии в решетке, а энергия ее образования $\Delta H_{\text{v(b)}}^f$ существенно меньше энергии сублимации атома. Тогда учет релаксации энергии в результате разрушения (или образования) атомных связей изменит величину поверхностной энергии атома по сравнению с (1) в r раз

$$\Delta H_s = (8 - 4)\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4r - (4 - z_{\text{ads}})\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4r. \quad (3)$$

Здесь первый член равен величине избытка энергии в результате образования вакансии в объеме кристалла $\Delta H_{\text{v(b)}}^f > 0$. С позиции термодинамики образования вакансий в кристалле [5, 6] затраты энергии на разрушение атомных связей компенсируются возрастанием энтропии кристалла в результате образования твердого раствора вакансий в самом кристалле. Его можно рассматривать в виде бесконечного кристалла, не имеющего поверхности. И только после образования адсорбционных связей с энтальпией ΔH_{ads} формируется поверхность кристалла, что сопровождается снижением энергий атомов в поверхностном слое

$$\Delta H_s = \Delta H_{\text{v(b)}}^f - \Delta H_{\text{ads}}, \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{ads}} = (4 - z_{\text{ads}})\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4r. \quad (4a)$$

Очевидно, величина энтальпии автоадсорбции атомов ΔH_{ads} будет зависеть от кристаллографической ориентации плоскости кристалла.

Внутренняя поверхностная энергия $\Delta U_s = \Delta H_s - p\Delta V_s$ зависит от изменения объема ПС кристалла ΔV_s в связи с образованием в нем вакансий. Величина ΔV_s достаточно мала, что позволяет принять $\Delta U_s = \Delta H_s$. Тогда с учетом соотношения (2), используя формулу (3), получим выражение для внутренней поверхностной энергии ОЦК-металлов

$$\Delta U_s = z_{\text{ads}}\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}/4r = z_{\text{ads}}\Delta H_{\text{v(b)}}^f/4. \quad (5)$$

Так как $\Delta G_s = \Delta U_s - T\Delta S_s$, то из (5) следует выражение для поверхностной энергии Гиббса ОЦК-металлов:

$$\Delta G_s = z_{\text{ads}}\Delta H_{\text{v(b)}}^f/4 - T\Delta S_s. \quad (6)$$

С повышением температуры величина ΔG_s уменьшается вследствие роста величины связанной энергии $T\Delta S_s$ и при температуре плавления T_m становится равной поверхностной энергии жидкого металла $\Delta G_{s(l)}$, так что

$$\Delta G_s(T_m) = \Delta G_{s(l)}. \quad (7)$$

Здесь для простоты анализа пренебрегаем относительно небольшим изменением поверхностной энергии металла $p\Delta V$, связанным с увеличением объема металла при плавлении (см. ниже).

Равенство (7) соответствует образованию жидкой пленки на поверхности твердого металла – явления, известного как поверхностное плавление [7]. Рост связанной энергии $T\Delta S_s$ происходит вследствие роста как T , так и поверхностной энтропии ΔS_s металла. Допускаем, что в точке плавления металла $T = T_m$ эта энергия высвобождается и превращается в теплоту плавления металла $L_m = T_m\Delta S_m$ (ΔS_m – энтропия плавления металла). Следовательно, это допущение означает, что величина ΔS_s , возрастая, принимает максимальное значение при $T = T_m$, равное ΔS_m , т.е.

$$\Delta S_s(T = T_m) = \Delta S_m = L_m/T_m. \quad (8)$$

Такое допущение имеет основание в работах Темкина [8] и Джексона [9] по моделированию структуры границы раздела твердое–жидкое металлов (см. также обсуждение модели в [10]). Отношение $\alpha = L_m/RT_m$ оказалось очень важным: при малой энтропии плавления, когда $\alpha < 2$, поверхность раздела обладает высокой степенью атомной шероховатости. Расчетная величина ΔS_m для ОЦК-металлов близка к газовой постоянной R , т.е. $\alpha \approx 1$. Это свидетельствует о склонности указанных металлов к закруглению поверхности с ростом T , что коррелирует с ростом поверхностной энтропии ΔS_s , достигающей своего максимума $\Delta S_s = \Delta S_m$ согласно равенству (8).

Таблица 1. Исходные термодинамические характеристики для ряда ОЦК-металлов и результаты расчета координационного числа адатома z'_{ads} и коэффициента релаксации образования вакансий r

Металл	$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$	$\Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}$	$\Delta G_{\text{s(l)}}$	L_{m}	$\sigma_{(l)}$, Дж/м ²	z'_{ads}	r
	кДж/моль						
Nb	722.2	196.6	83.46	28.0	1.90	2.27	3.67
Mo	664.5	215.8	89.77	36.0	2.25	2.33	3.08
Ta	782.5	280.3	95.49	24.7	2.15	1.71	2.79
W	847.8	302.5	100.85	46.9	2.50	1.95	2.80

Примечание. Значение $\bar{z}'_{\text{ads}} = 2.08$, $\bar{r} = 3.085$, $\bar{r}/\bar{z}'_{\text{ads}} = 1.48$.

На основе изложенного выше для фазового равновесия твердого ОЦК-металла с тем же жидким металлом из (6)–(8), следует равенство

$$z_{\text{ads}} \Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}} / 4 - L_{\text{m}} = \Delta G_{\text{s(l)}}. \quad (9)$$

Отсюда получим формулу для координационного числа адсорбированного атома в поверхностной плоскости ОЦК-кристалла при $T \approx T_{\text{m}}$:

$$z'_{\text{ads}} = 4(\Delta G_{\text{s(l)}} + L_{\text{m}}) / \Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}. \quad (10)$$

Для расчета внутренней и поверхностной энергии Гиббса данного ОЦК-металла можно использовать соответственно формулы (5) и (6), подставляя номинальное значение z_{ads} для соответствующей сингулярной плоскости (111), (100) и (110) и величину $\Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}$. Однако неясно, сохраняется ли неизменной величина z_{ads} при переходе от низких температур ($T \approx 0$) к высоким вплоть до предплавильной $T \approx T_{\text{m}}$. На этот вопрос можно ответить только после расчета величины z'_{ads} по уравнению (10) для конкретного металла.

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОЦК-МЕТАЛЛОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ В ПС

Для модельного расчета поверхностной энергии была взята группа тугоплавких ОЦК-металлов, для которых имеются значения $\Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}$, полученные одним и тем же методом измерения теплоемкости [11]. Величину r для этих металлов рассчитывали из уравнения (2), используя литературные данные по величине $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$ [12]. Результаты расчета величины z'_{ads} для ряда ОЦК-металлов по формуле (10) на основе использования известных значений $\Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}$, L_{m} и удельной поверхностной энергии (поверхностное натяжение) $\sigma_{(l)}$ жидких металлов при $T = T_{\text{m}}$ приведены в

табл. 1. Переход от величины $\sigma_{(l)}$ к $\Delta G_{\text{s(l)}}$ производили по известной формуле [13]

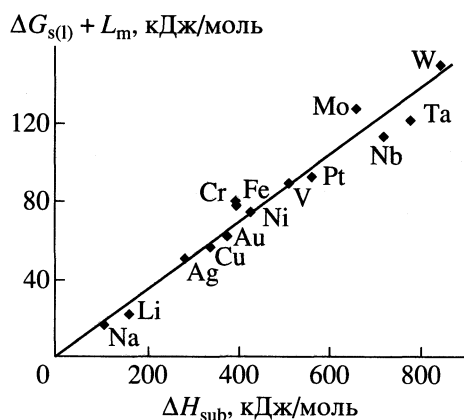
$$\Delta G_{\text{s(l)}} = \sigma_{(l)} N_{\text{A}}^{1/3} V_{\text{m}}^{2/3}, \quad (11)$$

где N_{A} и V_{m} – соответственно число Авогадро и мольный объем жидкого металла при $T = T_{\text{m}}$ [14]. Предварительный анализ всех известных данных для образования вакансий в ОЦК-металлах показал сильную зависимость величины $\Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}$ от метода измерения. Поэтому из рассмотрения были исключены значения $\Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}$, полученные неравновесными методами (закалки, аннигиляции позитронов и др.).

Из табл. 1 видно, что среднее значение $\bar{z}'_{\text{ads}} = 2.08$ приближается к номинальной величине $z_{\text{ads}} = 2$. Для ОЦК-металлов эта величина z_{ads} соответствует адсорбции атомов на плоскости (110), которая обладает минимальной поверхностной энергией и максимальной плотностью упаковки атомов [3]. Отклонение в большую или меньшую сторону от номинальной величины $z_{\text{ads}} = 2$ для разных металлов можно объяснить двумя причинами. Первая причина связана с экспериментальной ошибкой в определении $\Delta H_{\text{v(b)}}^{\text{f}}$, вторая – с особенностями структуры поверхности металлов, состоящей из террас, разделенных атомными ступенями. В частности, в случае ОЦК-металлов террасы с индексом (110) и ступени (100) образуют вицинальную поверхность с более высокими индексами (210) и (320). Поэтому можно полагать, что величина z'_{ads} для данного металла характеризует среднюю энергию связи адсорбированного атома с вицинальной поверхностью металла.

Анализ корреляции между ΔU_{s} и z_{ads} , требуемой формулой (5) (табл. 1) показывает, что средняя величина отношения $\bar{z}'_{\text{ads}} / \bar{r}$ для этих металлов составляет ~ 1.5 . Подставляя ее в формулу (5), получим

$$\Delta U_{\text{s}} = \Delta H_{\text{sub}}^{\circ} / 6. \quad (12)$$



Зависимость суммы поверхностной энергии Гиббса $\Delta G_{s(l)}$ при предплавильной температуре и теплоты плавления L_m от теплоты сублимации ΔH_{sub} для ряда металлов.

Такое же соотношение получено для ГЦК-металлов [1], для которых

$$\Delta U_s = z_{ads} \Delta H_{sub}^{\circ} / 6r, \quad (13)$$

но $z'_{ads} \approx r$. Соотношение (12) практически совпадает с известной зависимостью $\Delta U_s = 0.16 \Delta H_{sub}^{\circ}$, полученной в [15] на основе анализа опытных данных поверхностной энергии большой группы металлов. Такое совпадение мы рассматриваем как экспериментальное подтверждение феноменологических соотношений (5) и (13), выведенных на основе вакансионной термодинамической модели ПС соответственно для ОЦК- и ГЦК-металлов.

Важно отметить, что величина z'_{ads} вычисляется по формуле (10) на основе данных, относящихся к $T = T_m$. Однако близость значений z'_{ads} и z_{ads} позволяет предполагать, что величина z'_{ads} , определяя внутреннюю поверхностную энергию металла, не зависит (или мало зависит) от температуры и может служить термодинамической характеристикой поверхности металла. Расчетные значения z'_{ads} (табл. 1) относятся к минимальной поверхностной энергии данного металла со смешанной структурой поверхности, включающей основную (110) и вицинальные плоскости. Можно предположить, что даже при очень низких температурах ($T \approx 0$) сохраняется тенденция (термодинамическая возможность) к нарушению атомно-плоской поверхности и образованию ступеней, относящихся к вицинальной плоскости. Однако реализация этого состояния возможна лишь при достаточно высокой температуре, обеспечивающей в силу диффузионной подвижности атомов перестройку исходной плоской поверхности в атомно-шероховатую с минимальной поверхностной энергией. Часто наблюдаемый эффект загроу-

бления поверхности металлов при довольно высокой температуре T_R [16] можно, следовательно, объяснить как термодинамическим (отклонение z'_{ads} от номинальной величины), так и кинетическим фактором.

Образующаяся в результате реконструкции поверхность ОЦК-металла будет иметь минимальную внутреннюю поверхностную энергию

$$\Delta U_s = \Delta G_{s(l)} + L_m. \quad (14)$$

Выражение (14) получается подстановкой z'_{ads} из (10) в (5). Из формулы (14) следует, что величина ΔU_s твердого металла (при $T \approx 0$) отличается от $\Delta G_{s(l)}$ при $T = T_m$ на величину L_m . Насколько пригодна эта формула для расчета величины ΔU_s для других (кроме ОЦК) металлов?

Из сравнения (12) и (14) следует

$$\Delta G_{s(l)} + L_m = \Delta H_{sub}^{\circ} / 6. \quad (15)$$

Как показано выше, формула (12) одинакова для расчета ΔU_s ОЦК- и ГЦК-металлов. Следовательно, для этих металлов должна быть универсальна как формула (14), так и (15). Чтобы проверить это, мы построили график зависимости $\Delta U_s = \Delta G_{s(l)} + L_m$ относительно ΔH_{sub}° (рисунок), используя известные из литературы величины L_m [14] и ΔH_{sub}° [12] (для ОЦК-металлов см. табл. 1), а величину $\Delta G_{s(l)}$ рассчитали по формуле (11), используя значение поверхностного натяжения $\sigma_{(l)}$ [14]. Как видно из рисунка, график удовлетворяет соотношению (15) для большинства металлов. Это означает, что расчет внутренней поверхностной энергии ΔU_s для конкретного ОЦК- и ГЦК-металла можно производить по формуле (14). Точность расчета будет зависеть от ошибки опыта при измерении величины поверхностного натяжения жидкого металла при $T = T_m$ и теплоты плавления L_m . Здесь величина ΔU_s соответствует поверхностной энергии плоскости с минимальной энергией. Она образуется в результате реконструкции поверхности, например, при нагреве поликристалла металла.

Чтобы рассчитать поверхностную энергию Гиббса для той же плоскости ($p, T = \text{const}$), используем уравнение термодинамики

$$\Delta G_s = \Delta U_s - T \Delta S_s + p \Delta V_s. \quad (16)$$

Можно пренебречь величиной ΔV_s , относящейся к изменению объема (несколько процентов) при фазовом переходе твердое-жидкое металлов. Однако возникает до сих пор нерешенная проблема зависимости ΔS_s от температуры. В нулевом приближении в интервале $0 < T < T_m$ мы вынуждены допустить ее постоянство, приняв $\Delta S_s = L_m / T$.

Таблица 2. Исходные термодинамические характеристики ряда ОЦК-металлов ($\Delta G_{s(l)}$, кДж/моль) и результаты расчета концентрации вакансий в ПС металлов

Металл	T_m , К	$\Delta G_{s(l)}$	$N_{v(s)}^{\max} \times 10^2$	Металл	T_m , К	$\Delta G_{s(l)}$	$N_{v(s)}^{\max} \times 10^2$
Na	371	14.00	1.06	Nb	2740	83.46	2.56
Li	454	18.65	0.71	Mo	2888	89.77	2.37
Fe	1809	63.09	1.50	Ta	3253	95.49	2.92
Cr	2133	58.75	3.63	W	3673	100.85	3.67
V	2175	70.91	1.98				

Тогда подставив в (16) формулы (14) и (8), получим приближенную зависимость ΔG_s от температуры

$$\Delta G_s = \Delta G_{s(l)} + L_m(1 - T/T_m). \quad (17)$$

Наибольшую точность при использовании (17) можно ожидать при высоких температурах, близких к T_m и при низких, когда $T \ll T_m$ (тогда $\Delta G_s \approx U_s$).

Рассчитаем концентрацию вакансий в поверхностном слое ОЦК-металлов, используя уравнение (4). Его можно трактовать так, что энтальпия образования вакансий $\Delta H_{v(s)}^f$ в ПС будет меньше энтальпии образования вакансий в объеме $\Delta H_{v(b)}^f$ на величину ΔH_{ads} , т.е.

$$\Delta H_s \equiv \Delta H_{v(s)}^f = \Delta H_{v(b)}^f - \Delta H_{ads}. \quad (18)$$

Это следует понимать в том смысле, что в силовом поле адсорбированного атома с глубиной, определяющей толщину ПС, энергия образования вакансий снижается, а сама внутренняя поверхностная энергия $\Delta U_s = \Delta H_s$ трактуется как энергия образования вакансий в ПС металла. Например, для плоскости (110) с величиной $z'_{ads} = 2$ из (5) следует, что $\Delta H_{v(s)}^f = 0.5\Delta H_{v(b)}^f$. Таким образом, фактор автоадсорбции оказывается главным для снижения энергии, необходимой для образования вакансий в ПС, и, следовательно, для повышения их вероятной концентрации в ПС. Тогда, используя уравнение (18) с учетом влияния энтропийного фактора $T\Delta S_s$, получим формулу, которая выражает феноменологическую связь поверхностной энергии Гиббса с энергией образования вакансий в его ПС:

$$\Delta G_s \equiv \Delta G_{v(s)}^f = \Delta H_{v(s)}^f - T\Delta S_s. \quad (19)$$

Из (19) следует, что концентрация вакансий (мольная доля) в ПС будет

$$N_{v(s)} = \exp\left(\frac{\Delta S_s}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{v(s)}^f}{RT}\right). \quad (20)$$

В компактной форме уравнения (19), (20) можно представить в виде соотношения

$$\Delta G_s = -RT \ln N_{v(s)}, \quad (21)$$

общего для ОЦК- и ГЦК-металлов, являющегося концентрированным выражением вакансионной термодинамической модели ПС металлов.

Уравнение (20) можно использовать для расчета зависимости мольной доли вакансий в ПС от температуры для низкоиндексной плоскости. Для этого величину $\Delta H_{v(s)}^f$ следует рассчитать по уравнению (5), если известна величина $\Delta H_{v(b)}^f$ для данного ОЦК-металла (для ГЦК-металла [1]) с учетом того, что $\Delta H_{v(s)}^f = \Delta U_s$. Что касается температурного коэффициента для зависимости $N_{v(s)}(T)$, то точность его расчета определяется зависимостью $\Delta S_s(T)$. Здесь в качестве нулевого приближения пока приходится принять $\Delta S_s = L_m/T$. Например, расчет концентрации вакансий в ПС ниобия при $T = 298$ К дает $N_{v(s)} = 9.7 \times 10^{-20}$ (их концентрация в объеме $N_{v(b)} = 3.4 \times 10^{-35}$). В электролите равновесная концентрация вакансий в ПС металла может еще более возрасти за счет влияния электродного потенциала [2].

При предплавильной температуре $T = T_m$ концентрация $N_{v(s)}$ достигает максимума и определяется из формулы (21) и равенства (7):

$$N_{v(s)}^{\max} = \exp(-\Delta G_{s(l)}/RT_m). \quad (22)$$

Простой расчет по формуле (22) дает для большинства ОЦК- (табл. 2) и ГЦК-металлов [1] одну и ту же величину $N_{v(s)}^{\max} \approx 10^{-2}$ в ПС этих металлов при $T \approx T_m$. Это еще раз указывает на общность энергетики поверхности металлов с кубической решеткой, для которых справедлива общая зависимость (рисунок), выражаемая соотношениями (12) и (14).

Величину $N_{v(s)}^{\max}$ можно определить как пороговую концентрацию вакансий, выше которой кристаллическая структура поверхностного слоя этих металлов разрушается. Она имеет аналог в виде пороговой концентрации вакансий в объеме металла с величиной $\sim 10^{-4}$ (для ГЦК-металлов) [5], предшествующей температуре плавления металла. Существенное превышение концентрации

вакансий в ПС по сравнению с объемом для одного и того же металла во всей области температур $0 < T < T_m$ объясняется в основном (см. выше), различием в величине энтальпии образования вакансий в ПС и в объеме $\Delta H_{v(s)}^f < \Delta H_{v(b)}^f$.

Обогащение поверхностного слоя металлов вакансиями как термодинамический эффект, выражаемый соотношением (21), лежит в основе ряда поверхностных явлений, имеющих кажущееся различие в своей природе. Например, снижение твердости металлов под влиянием поверхностно-активного вещества (эффект Ребиндера) можно объяснить повышением концентрации вакансий в ПС в результате конкурирующей адсорбции ПАВ, снижающей ΔG_s . Исходя из вакансионного механизма диффузии, за счет того же фактора можно объяснить ускорение самодиффузии атомов в ПС металла по сравнению с его объемом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
2. Andreev Yu.Ya. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. № 18. P. 2627.
3. Джейкок М., Парафит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
4. Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 913.
5. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978.
6. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.
7. Bilalbegovic G., Ercolessi F., Tossati E. // Surf. Sci. Letters. 1991. V. 258. P. 676.
8. Темкин Д.Е. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. С. 1307.
9. Jacson K.A. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 24/25. P. 130.
10. Физическое металловедение. Т. 2. / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987.
11. Крафтмахер Я.А. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 3. С. 950.
12. Кубашевский О., Оллок К.Б. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982.
13. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
14. Смитлз К.Дж. Металлы. Справ. изд. М.: Металлургия, 1980.
15. Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 5. P. 547.
16. Bonzel H.P., Duckers K. // Chemistry and Physics of Solid Surface. V. 10. В.: Springer, 1988.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КАТИОННЫЙ ОБМЕН НА КАЛИКСАРЕНСОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕРЕ

© 2001 г. Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт угля и углекислоты, Кемерово

Поступила в редакцию 23.02.2000 г.

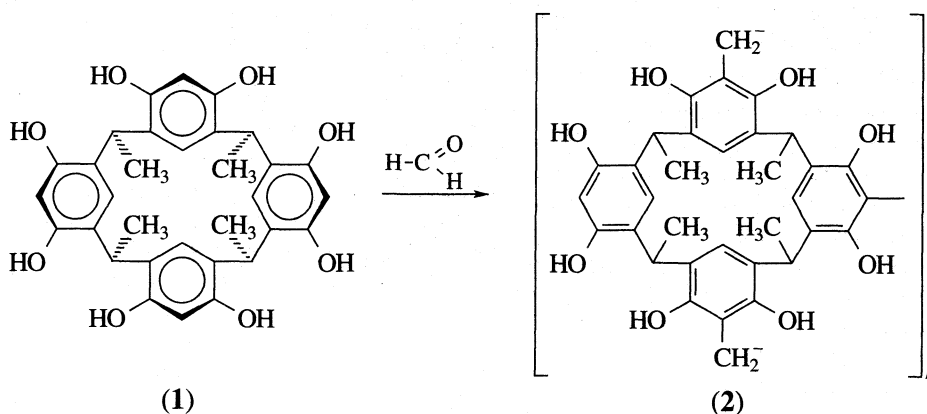
Изучена сорбция неорганических катионов из водных растворов поперечношитым полимером, полученным поликонденсацией С-метилкаликс[4]резорциарена с формальдегидом. Элементарное звено полимера по данным ИК-спектроскопии представлено каликс[4]резорциареном. Методом потенциометрического титрования изучено равновесие в системах каликсареносодержащий полимер–бинарные или трехкомпонентные водные растворы гидроксидов и хлоридов Na^+ , Cs^+ , NH_4^+ . Показано, что взаимодействие каликсареносодержащего полимера с растворами электролитов описывается уравнением реакции катионного обмена, причем в реакцию обмена вступают протоны, образующиеся при диссоциации гидроксильных групп метилкаликс[4]резорциарена. Равновесный противоионный состав полимера определяется активностью ионов в растворе. Полная динамическая ионообменная емкость каликсареносодержащего полимера по 0.1М NaOH составляет 5.3–5.4 ммоль на грамм сухого полимера в Н-форме.

Пристальное внимание исследователей к каликсаренам вызвано их способностью вступать в комплементарные стереоэлектронные взаимодействия с субстратами [1]. Особый интерес представляют С-каликс[4]резорциарены благодаря наличию в них нижнего гидрофобного кольца, содержащего арильные фрагменты, и верхнего гидрофильного ободка, включающего восемь гидроксильных групп, способных взаимодействовать как с нейтральными молекулами [2], так и с катионами [3]. Рассмотрена [4] диссоциация каликс[4]резорциаренов в водно-органических рас-

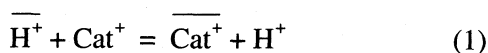
творителях. Описаны [5, 6] свойства растворимых линейных полимеров на основе *n*-трет-бутилкаликс[4]арена.

Цель данной работы – исследовать способность полимера, содержащего метилкаликс[4]резорциарен, вступать в реакцию ионного обмена с неорганическими катионами.

Поперечношитый каликсареносодержащий полимер получен поликонденсацией С-метилкаликс[4]резорциарена (1) с формальдегидом по схеме:



Полимер 2, благодаря наличию в элементарном звене OH-групп, диссоциирующих с образованием подвижных протонов, может вступать в реакции катионного обмена по уравнению



(черта над символом означает принадлежность к полимерной фазе, Cat^+ – сорбируемый катион). Термодинамическая константа равновесия процесса (1) описывается уравнением

$$K = \frac{\overline{a_{\text{Cat}^+}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+} \overline{a_{\text{Cat}^+}}} \quad (2)$$

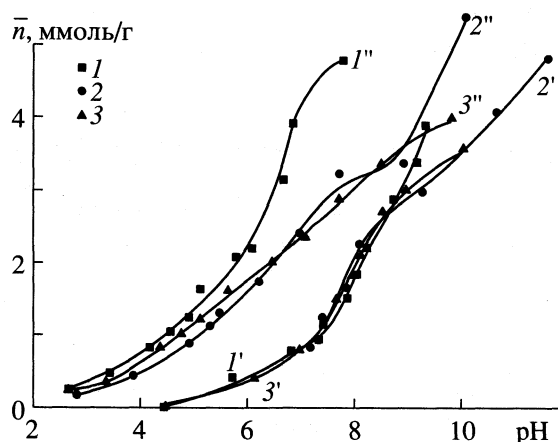


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования полимера, содержащего метилкаликс[4]резорциарен, в отсутствие (') и в присутствии (") солевых добавок гидроксидами аммония (1), натрия (2), цезия (3). \bar{n} – количество катионов, поглощенных полимером.

где \bar{a}_i и a_i – активности компонентов в полимере и в растворе соответственно.

В связи со значительными различиями в значениях констант [7] ионизации ОН-групп резорцина ($pK_{a1} = 9.15$, $pK_{a2} = 11.33$) следует ожидать, что в реакции ионного обмена будут участвовать четыре протона элементарного звена 2 – по одному на каждый резорциновый фрагмент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С-метилкаликс[4]резорциарен (1) получали по методике, описанной в литературе [1]. Для его идентификации проводили синтез ацетата действием избытка уксусного ангидрида в присутствии пиридина. Свойства полученного ацетата соответствовали литературным данным [8].

Полимер 2 синтезировали каталитической резольной поликонденсацией С-метилкаликс[4]резорциарена с избытком формальдегида. (42 ммоль формальдегида добавляли к 14 ммоль соединения 1, растворенного в 40 мл 10%-ного NaOH, мольное соотношение С-метилкаликс[4]резорциарена и формальдегида – 1 : 3.) Полученную смесь нагревали при 90°C в течение 20 часов. Образовавшийся гель отмывали холодной водой от избытка щелочи, затем выдерживали 10 часов при 100°C и переводили в Н-форму 0.1М HCl. Выход продукта 2 составил 90%.

Термические превращения 2 изучали в интервале температур 100–750°C в атмосфере гелия. Относительный выход выделяющихся газов (H₂O и CO₂) определяли на хроматографе “Цвет-100”, укомплектованном пиролитической приставкой типа трубчатого реактора с внешним обогревом

[9]. Газообразные продукты разделялись и идентифицировались в колонке, заполненной полисорбом-1 (фракция 0.2–0.3 мм). В качестве детектора использовали катарометр. Скорость газа-носителя составляла 25 см³/мин, скорость подъема температуры – 10 К/мин.

Определение динамической ионообменной емкости 2 проводили в колонке, пропуская 0.1М раствор NaOH через слой полимера в Н-форме до совпадения концентраций ионов в растворе на входе и выходе из колонки. Затем проводили полную десорбцию катионов натрия 0.1М раствором HCl. Во всех опытах количество Na⁺, сорбированного полимером, совпадало с количеством десорбированных протонов. Величину обменной емкости полимера относили к одному грамму полимера в Н-форме, высушенного при 105°C до постоянной массы.

Для получения кривых потенциметрического титрования навески 0.2500 ± 0.0005 г полимера в Н-форме выдерживали 30 суток при 298 К в 25 мл растворов гидроксидов Na⁺, Cs⁺, NH₄⁺ различных концентраций в воде или в 0.2М растворе хлорида с тем же катионом (NaCl, CsCl, NH₄Cl). Достижение равновесия в системе раствор электролита–каликсаренсодержащий полимер контролировали по рН раствора иономером И-130 с точностью 0.002 единицы рН. Количество катионов, поглощенных полимером, вычисляли по разности их концентраций в исходном и равновесном растворах. Дополнительно проводили анализ противоионного состава полимерной фазы элюированием катионов раствором 0.1М HCl. Данные по сорбции и десорбции катионов совпадали.

Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе “Perkin-Elmer TGA7” при нагревании со скоростью 10 К/мин. ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Specord M80”.

Из данных материального баланса при сорбции неорганических катионов из водных растворов следует, что полимер, содержащий метилкаликс[4]резорциарен, вступает в “стехиометрическое” взаимодействие с гидроксидами натрия, цезия и аммония по реакции ионного обмена (1). Полная динамическая ионообменная емкость 2 по 0.1М NaOH составляет 5.3–5.4 ммоль на грамм сухого полимера в Н-форме. С учетом того, что в исследуемых условиях в реакцию ионного обмена вступают четыре протона из восьми гидроксильных групп элементарного звена 2, содержание фрагментов метилкаликс[4]резорциарена в полимере 2 составляет 1.34 моль/кг.

Кривые потенциметрического титрования 2 гидроксидами Na⁺, Cs⁺, NH₄⁺ (рис. 1) соответствуют кривым титрования резорцинформальдегидных смол [10] в щелочной среде (рН > 7), когда в

реакцию ионного обмена вступают протоны фенольных гидроксигрупп. Присутствие хлоридов сдвигает кривые титрования к меньшим значениям pH, причем ионный обмен начинается без добавления гидроксид-ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение (2) можно представить в виде

$$\lg K = \lg \frac{\overline{m_{\text{Cat}^+}}}{\overline{m_{\text{H}^+}}} + \lg \frac{\overline{\gamma_{\text{Cat}^+}}}{\overline{\gamma_{\text{H}^+}}} - \lg (m\gamma_{\pm})_{\text{Cat}^+} - \text{pH}. \quad (3)$$

Здесь $\overline{m_i}$ и m_i – моляльность компонента в полимерной фазе и растворе соответственно, $\overline{\gamma_i}$ – коэффициент активности катиона в полимере, γ_{\pm} – средний ионный моляльный коэффициент активности электролита в растворе. Уравнение (3) справедливо для описания равновесий в системах, содержащих катионит, водные растворы гидроксидов с солевой добавкой и без нее. Если рассматривать равновесие в системах с одним видом катионов при постоянном противоионном составе полимерной фазы и при постоянной активности воды, то сохраняются постоянными величины констант равновесия, а также первое и второе слагаемые в правой части уравнения (3). Изменения третьего и четвертого слагаемых в уравнении (3) при переходе от систем, содержащих солевые добавки ("), к системам без них (') будут описываться уравнением

$$\left[\lg \frac{(m\gamma_{\pm})''_{\text{Cat}^+}}{(m\gamma_{\pm})'_{\text{Cat}^+}} \right]_{\overline{m_{\text{Cat}^+}}, a_w} = [\text{pH}' - \text{pH}'']_{a_w}. \quad (4)$$

При постоянном противоионном составе полимерной фазы изменение абсциссы на рис. 1 при постоянной ординате соответствует по модулю изменению логарифма активности катиона в растворе. В таблице приведены равновесные составы растворов электролитов при фиксированных значениях содержания катионов в полимере для систем: 2 – NH₄⁺–вода и 2 – Cs⁺–вода, рассчитанные по экспериментальным значениям, приведенным на рис. 1. Данные таблицы свидетельствуют о том, что равновесие катионного обмена в системах: многокомпонентный водный раствор электролитов – каликсаренсодержащий полимер, описывается уравнением (2).

Из анализа ИК-спектров 1 и 2 (рис. 2) следует, что ОН-группы 2 принадлежат замещенным резорцинам. В ИК-спектрах соединений 1 и 2 частоты основных полос поглощения совпадают. Спектр соединения 2 описывается более гладкой кривой, характерной для полимерных структур. В спектрах 1 и 2 присутствуют широкие полосы в районе 3500–

Соотношение логарифмов равновесных активностей обменивающихся катионов в растворе при постоянном противоионном составе каликсаренсодержащего полимера

\bar{n}	$(m\gamma_{\pm})'_{\text{Cat}^+}$	$(m\gamma_{\pm})''_{\text{Cat}^+}$	$\left[\lg \frac{(m\gamma_{\pm})''_{\text{Cat}^+}}{(m\gamma_{\pm})'_{\text{Cat}^+}} \right]_{a_w}$	$\text{pH}' - \text{pH}''$
Сорбция катионов NH ₄ ⁺				
1/2	2.44×10^{-4}	0.1457	2.775 ± 0.25	2.7
3/2	8.25×10^{-4}	0.1461	2.25 ± 0.20	2.4
5/2	1.21×10^{-3}	0.1462	2.08 ± 0.15	2.2
Сорбция катионов Cs ⁺				
1/2	1.62×10^{-4}	0.1406	2.94 ± 0.25	2.7
3/2	2.91×10^{-3}	0.1388	1.68 ± 0.20	1.7
5/2	0.97×10^{-2}	0.1411	1.16 ± 0.15	1.1

Примечание. Средние ионные моляльные коэффициенты активности электролитов в водных растворах гидроксидов рассчитывали по предельному закону Дебая–Хюккеля, в многокомпонентных растворах определяли с использованием справочных данных [12] по бинарным растворам электролитов; \bar{n} – количество поглощенных ионов на 1 моль элементарного звена 2.

3400 см⁻¹ (внутримолекулярная водородная связь); полосы при 2970, 2920, 2860 см⁻¹ (=CH₂, –CH₃); полосы при 1600, 1500 см⁻¹ (C–H и C–C в ароматическом кольце); полоса при 1212 см⁻¹ (C–OH в фе-

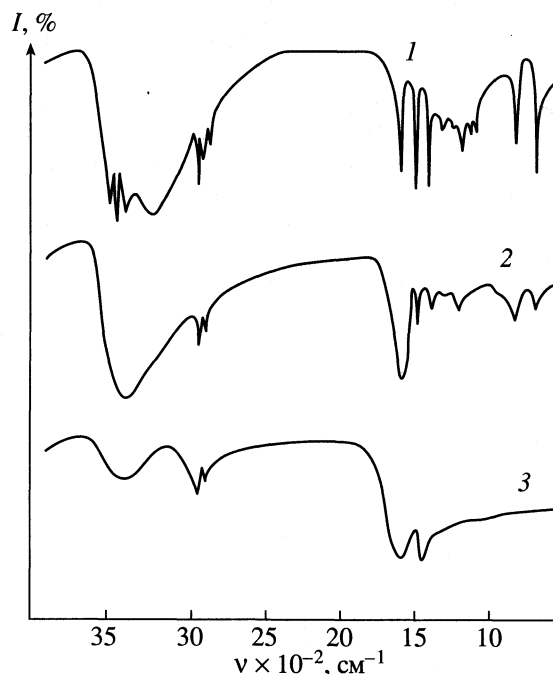


Рис. 2. ИК-спектры С-метилкаликс[4]резорцинарен (1), полимера, содержащего метилкаликс[4]резорцинарен (2), продукта термических превращений полимера (3).

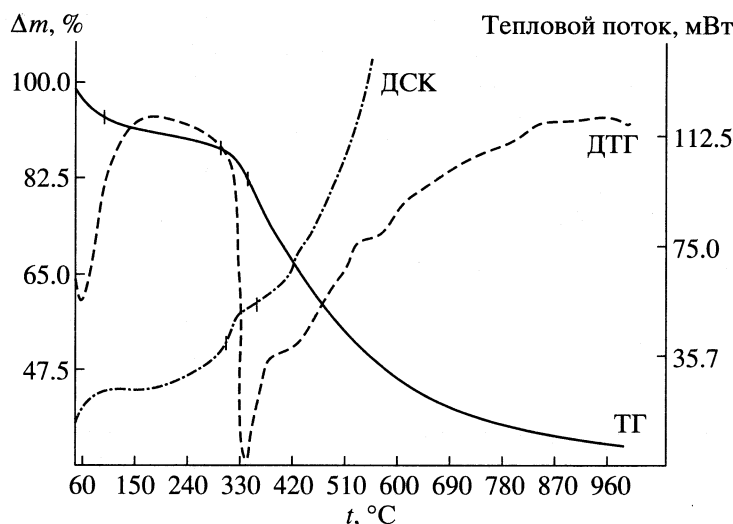


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК для полимера, содержащего метилкаликс[4]резорцинарен.

нолах); в области “отпечатков пальцев” находится характерная для тетрамеров [11] полоса средней интенсивности при 830 см^{-1} . Таким образом, при резольной поликонденсации С-метилкаликс[4]резорцинарена с формальдегидом образуется полимер **2**, содержащий фрагменты метилкаликс[4]резорцинарена.

Согласно ММ2-вычислениям, нагревание С-метилкаликс[4]резорцинарена до 350°C приводит к резкому увеличению длин связей $\text{CO}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{OH}$, что, вероятно, предшествует дегидратации **1** с образованием фенилоксидной связи. На кривых ТГ, ДТГ и ДСК полимера, содержащего метилкаликс[4]резорцинарен (рис. 3), отчетливо проявляется эндотермический эффект и экстремальное уменьшение массы образца (Δm) при 327°C . Анализ газообразных продуктов термического превращения **2** (рис. 4) показывает, что эта область температур соответствует дегидратации полимера.

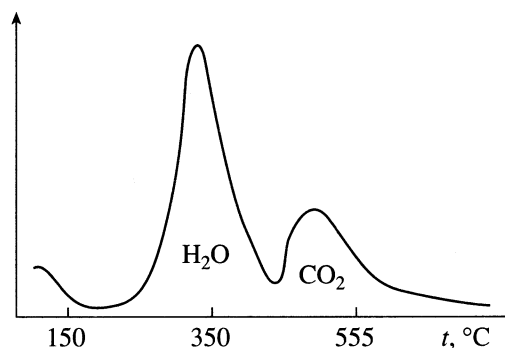


Рис. 4. Кривая выделения H_2O и CO_2 при термических превращениях полимера, содержащего метилкаликс[4]резорцинарен.

При сравнении ИК-спектров полимера **2** и продукта его термического превращения (рис. 2) видно, что после нагревания **2** в спектре исчезают полосы 3440 см^{-1} и 1212 см^{-1} , характерные для OH -групп, и появляется полоса в области 1640 см^{-1} , характерная для полифенилоксида. Таким образом, термические превращения полимера, содержащего метилкаликс[4]резорцинарен, сопровождаются его дегидратацией с исчезновением OH -групп, отвечающих за ионный обмен. Действительно, полная динамическая ионообменная емкость продукта термических превращений полимера **2** по 0.1M NaOH составляет 0.2 ммоль/г и не превышает 4% от первоначальной емкости **2**.

В последующих публикациях авторы намерены описать проявление при ионном обмене “кооперативного эффекта”, вызванного структурно-организованной ориентацией ионогенных групп каликсаренсодержащих полимеров.

Авторы выражают благодарность Ю.Ф. Патракову за участие в проведении хроматографического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-33328 и № 00-03-32589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cram D.J., Karbach S., Kim H.-E., Knobler C.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V.110. P. 2229.
2. Schneider H.-J., Gutters D., Schneider U. // Ibid. 1988. V. 110. P. 6449.
3. Аоума Y., Tanaka Y., Sugahara S. // Ibid. 1988. V. 111. P. 5397.

4. Мустафина А.Р., Галимов Р.Р., Ермолаева Л.В., Сарварова Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 5. С. 1171
5. Blanda M., Adou E. // Chem. Commun. 1998. № 1. P. 139.
6. Dondoni A., Ghiglione C. // Ibid. 1997. № 5. P. 674.
7. Химическая энциклопедия. М.: БРЭ, 1995. Т. 4. С. 228.
8. Sverker Hogberg A.G. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 4498.
9. Березкин В.Г., Алишоев В.Р., Немировская И.Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972. С. 288.
10. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 499.
11. Фегтле Ф., Вебер Э. Химия комплексов "гость-хозяин". М.: Мир, 1988. С. 474.
12. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 575.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 546.19:661.185.2

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЫШЬЯКА НА ИОНИТАХ АВ-17 и АНКС

© 2001 г. Т. И. Тарасова, Т. В. Кырбасова, А. В. Балынский, Ю. А. Лейкин

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

Поступила в редакцию 20.01.2000 г.

Проведено сравнительное исследование закономерностей динамического процесса сорбции ионов мышьяка (V) на ионитах промышленных марок АВ-17 и АНКС. Установлено, что в обоих случаях сорбция лимитируется внутренней диффузией. Показано, что при практически равных эффективных коэффициентах диффузии ионов мышьяка (V) в фазе ионита константа обмена для ионита АНКС выше, т.е. он обладает большей селективностью к ионам мышьяка.

Применение сорбентов в промышленности обуславливается не только высокими характеристиками сорбционного равновесия, но и их массообменными свойствами, которые позволяют рекомендовать использование ионитов в сорбционных технологиях. Проведенные ранее исследования статического сорбционного равновесия по извлечению ионов мышьяка на сильноосновном анионите марки АВ-17, слабоосновных ионитах марок АН-221 и АН-551 и полиамфолите с аминотеллентильными группами марки АНКС, показали перспективность применения ионитов марок АВ-17 и АНКС. Эти иониты эффективно извлекают ионы мышьяка из кислых, нейтральных и слабощелочных растворов, показывая высокие значения

коэффициентов распределения и констант обмена: $P = 1 \times 10^3 - 1 \times 10^5$, $K_{обм} = 140$ (АНКС), $K_{обм} = 78$ (АВ-17) [1].

Представляет интерес выявление особенностей сорбции ионов мышьяка на ионитах АВ-17, АНКС в динамических условиях с применением колонн со стационарным слоем ионита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов были выбраны иониты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (8–10%) макропористой структуры, при размере пор 200–1000 Å и диаметре гранул 0.3–0.5 мм. Выбор

Таблица 1. Физико-химические характеристики ионитов в Cl⁻ форме

Ионит	Ионообменная группа	СОЕ	$s_{уд}$	$P^{As(V)}$
АВ-17 (I)	$-N^+(CH_3)_3Cl^-$	3.7	32	2702
АНКС (II)	$-N(CH_2SH)C_2H_2N-(CH_2SH)_2$	3.9	24	1332

Обозначения: СОЕ – статическая обменная емкость по 0.1 н. HClO₄, ммоль/г; $s_{уд}$ – удельная поверхность пор, м²/г; для ионита АНКС мольное соотношение S : N = 2.5 : 2; $P^{As(V)}$ – коэффициент распределения ($P = c_R/c_S$, где c_R и c_S – равновесные концентрации As(V) в фазе ионита и фазе раствора).

Таблица 2. Условия проведения сорбции ионов мышьяка на ионитах АНКС и АВ-17

Опыт	H/D	$W \times 10^3$, л/мин	$c_0 \times 10^4$, моль/л	$V \times 10^3$, л	m, г	D, см
АНКС						
1	12.0	1.85	3.696	4.00	1.5	0.75
2	7.6	1.48	3.660	2.47	1.0	0.75
3	12.0	2.60	4.428	4.00	1.5	0.75
4	7.6	1.70	0.581	2.47	1.0	0.75
5	12.0	1.27	3.736	4.00	1.5	0.75
6	10.0	0.88	4.200	3.50	1.3	0.75
АВ-17						
1	9.0	2.15	4.530	3.09	1.5	1.00
2	10.7	4.50	4.355	8.40	1.8	1.00
3	18.0	2.07	3.769	6.00	1.0	0.75
4	9.0	2.15	0.610	3.09	0.5	0.75

ионитов макропористой структуры обеспечивает высокие динамические характеристики сорбции и участие в обмене максимального количества ионообменных групп ионита. Физико-химические характеристики ионитов представлены в табл. 1.

Эксперимент проводили в растворе NH_4OH при pH 8.5 для $c_0 = 0.533$ ммоль/л. Концентрацию мышьяка в растворе определяли фотометрическим способом по образованию молибденовой сини при $\lambda = 838$ нм, $l = 10$ мм на спектрофотометре марки "Spekol-221" [2].

Сорбцию ионов мышьяка в динамическом режиме проводили при отношении высоты слоя ионита (H) к диаметру сорбционной колонки (D), равном 7.6–18, когда масса ионита m составляла 1–2 г, исходная концентрация мышьяка в растворе c_0 от 0.6×10^{-4} до 4.5×10^{-4} моль/л, при скорости подачи раствора W от 0.9 до 4.5 мл/мин. Условия проведения соответствующих опытов представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

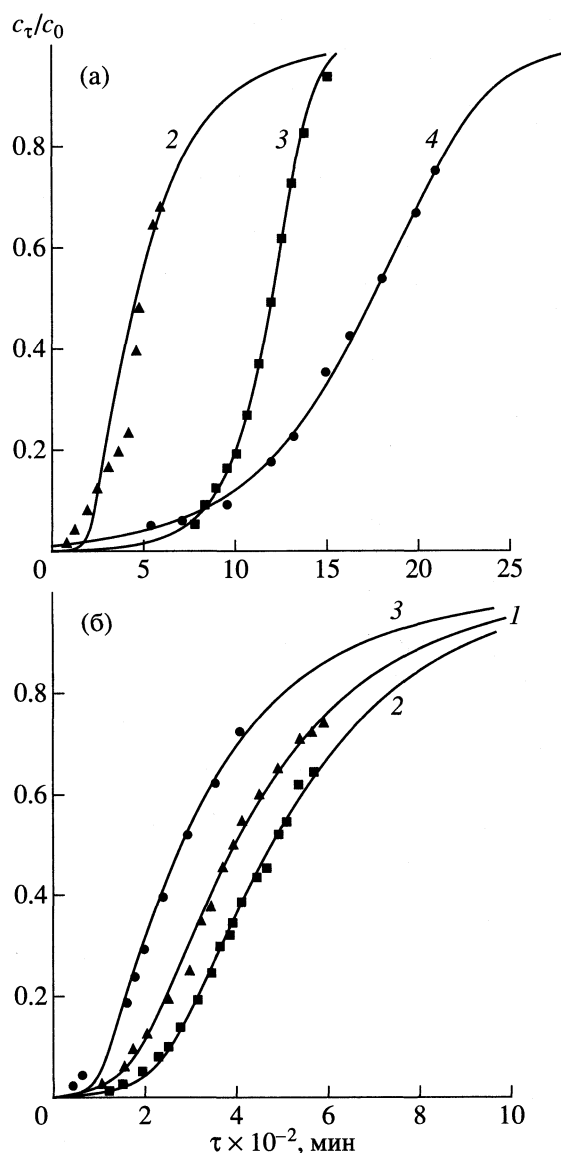
Экспериментальные кривые сорбции ионов мышьяка на ионитах АНКС и АВ-17 представлены на рисунке.

Ионный обмен, в основе которого лежит химическая реакция, является сложным, многостадийным процессом, протекающим в гетерогенной системе твердое тело–жидкость. В связи с этим ионный обмен следует рассматривать с позиции общей теории гетерогенных реакций [3, 4], согласно которой, он должен характеризоваться не только актом химического превращения, протекающим в твердой фазе, но и массопереносом.

В работе [3] всесторонне проанализированы и обобщены результаты исследований по кинетике ионного обмена, разработке методов расчета и моделирования с применением ЭВМ. В [5] предложен способ определения лимитирующей стадии для трех случаев: внешнего, внутреннего массопереноса и химической реакции (с константой скорости k). При этом уравнение для выходной кривой в третьем случае оказалось весьма простым:

$$\tau = (\text{ДОЕ}/c_0 + \alpha)\tau_{\text{конт}} + \{kc_0[\ln F - \ln(1 - F)]\}^{-1}. \quad (1)$$

Один из наиболее простых подходов к описанию выходных кривых селективного обмена для величин $K_{\text{обм}} \geq 1$ предложен Елькиным [5] для внешнего и внутреннего массопереноса в качестве лимитирующей стадии с тремя определяющими константами: максимальной динамической обменной емкостью (ДОЕ), константой обмена по закону действующих масс ($K_{\text{обм}}$) и соответствующим коэффициентом массопереноса (β_{ex} или β_{in}).



Кривые динамического процесса сорбции ионов мышьяка (V) на ионитах АВ-17 (а) и АНКС (б); номер кривой соответствует номеру опыта.

В координатах $F = \varphi(\tau)$ эти уравнения выглядят следующим образом:

$$\tau = (\text{ДОЕ}/c_0 + \alpha)\tau_{\text{конт}} + (\text{ДОЕ}/c_0) \times [k \ln F - \ln(1 - F) + (k - 1)] / [\beta_{\text{ex}}(k - 1)], \quad (2)$$

$$\tau = (\text{ДОЕ}/c_0 + \alpha)\tau_{\text{конт}} + (\text{ДОЕ}/c_0) \times [k \ln F - \ln(1 - F) - (k - 1)] / [\beta_{\text{in}}(k - 1)], \quad (3)$$

α – доля свободного объема в слое ($\alpha = 0.4$), время контакта $\tau_{\text{конт}} = V_{\text{кол}}/(WV)$, $V_{\text{кол}}$ – объем слоя ионита в колонке, WV – объемная скорость подачи раствора (л/с), а F – степень превращения (c_t/c_0).

Предварительные расчеты показали, что адекватное описание динамического процесса сорбции

Таблица 3. Основные характеристики динамического процесса сорбции ионов мышьяка для ионитов АНКС и АВ-17

Опыт	ДОЕ, моль/л	$\beta \times 10^3$, мин ⁻¹	$K_{обм}$	$D_{ин} \times 10^7$, см ² /с	P	$C_{проск} \times 10^7$, моль/л	$\tau_{защ}$, мин
АНКС							
1	0.093	5.06	4.87	12.80	252	4.150	14
2	0.102	5.07	5.33	12.80	279	10.300	0
3	0.102	4.40	18.13	11.13	230	0.345	37
4	0.115	0.71	12.87	1.80	1980	0.0022	938
5	0.170	1.57	8.74	3.99	450	0.274	72
6	0.140	3.80	4.34	9.63	333	0.0061	536
АВ-17							
1	0.190	10.15	2.06	25.71	419	20.180	0
2	0.129	3.40	13.72	8.62	297	0.0574	106
3	0.206	4.11	2.45	10.41	546	1.250	144
4	0.115	1.58	2.55	3.99	1880	3.910	0

ионов мышьяка на ионитах АНКС и АВ-17 из модельных растворов было получено при использовании модели внутренней диффузии по уравнению Елькина [3].

Константы динамики сорбции определяли с помощью программы "Dynamic Sorbtion, 1998, version 1.0", разработанной А.В. Балынским под руководством Ю.А. Лейкина. Получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных кривых. Расчетные кривые $F_i = f(\tau)$ представлены на рисунке. В пределах допустимой ошибки они описывают экспериментальные данные в диапазоне значений F_i от 0.05 до 0.75.

Основные характеристики динамики сорбции представлены в табл. 3. Результаты расчета свидетельствуют о большей селективности ионита АНКС ($K_{обм} = 9$) по сравнению с АВ-17 ($K_{обм} = 5$) при практически равных эффективных коэффициентах диффузии (1.2×10^{-6} и 1.5×10^{-6} см²/с соответственно). При этом емкость ионита АНКС несколько меньше, чем у АВ-17 (0.1–0.17 и 0.1–0.2 ммоль/л соответственно), что может свидетельствовать о преобладающей анионообменной сорбции мышьяка и соответственно о более низкой основности третичных аминогрупп АНКС относительно четвертичных аминогрупп АВ-17. Поскольку ионит марки АНКС способен к сорбции анионов по аминогруппам и катионов по тильным группам ионита, то при изменении рН раствора применение его в ионообменных технологиях является перспективным.

Анализ проведенных исследований сорбции ионов мышьяка на ионитах из слабощелочных растворов, когда превалирует нахождение мышьяка в анионной форме, показывает, что можно использовать универсальный высокоосновный анионит марки АВ-17, а при понижении рН растворов и при наличии катионных форм мышьяка (As^{3+}) необходимо рекомендовать селективный ионит марки АНКС [6]. Проскоковая концентрация ($C_{проск}$) на выходе из колонн по мышьяку составляла <0.001 мг/л при ПДК по As(V) 0.05 мг/л, что свидетельствует о высокой степени эффективности применения исследуемых макропористых ионитов при разработке природоохранных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасова Т.И., Кырбасова Т.В., Лейкин Ю.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1480.
2. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. С. 242.
3. Архангельский Л.К., Белинская Ф.А., Елькин Г.Е. и др. Иониты в химической технологии. М.: Химия, 1982. С. 416.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. С. 336.
5. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. С. 336.
6. Тарасова Т.И., Тихонова Л.А., Лейкин Ю.А. и др. А. с. 1479465 СССР // Б. И. 1989. № 18.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 581.183.1

**АДСОРБЦИЯ АЗОТА В МИКРОПОРАХ ПО ДАННЫМ
КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

© 2001 г. Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 24.03.2000 г.

Методом Монте-Карло для открытых систем исследовали адсорбцию азота в микрощелях графита в рамках двух моделей адсорбата при 77 и 195 К. Для микропор шириной от 7.5 до 15 Å рассчитаны изотермы адсорбции. При заданном значении внешнего давления получены профили плотности и ориентационные функции распределения. Показано, что как заполнение микропор, так и характер распределения молекул в них существенно зависят от выбора модели адсорбата.

Азот является одним из наиболее широко применяемых веществ при изучении адсорбции, в первую очередь, для определения удельной поверхности адсорбента. Часто по изотермам адсорбции азота проверяют качество теоретических моделей. Поэтому азот был среди первых газов, адсорбционные характеристики которого изучались с помощью компьютерного моделирования. В подавляющем большинстве таких работ рассматривалась монослойная адсорбция азота на графите [1–3]. Адсорбция азота в порах изучалась в [4, 5], причем особое внимание уделялось влиянию характера твердых стенок на поведение адсорбата. Так, в [4] исследовали зависимость адсорбционных характеристик от степени проницаемости стенок, а в [5] от числа кристаллических слоев, включаемых в рассмотрение. В обоих случаях использовалась леннард-джонсовская сферическая модель молекулы азота, которую можно считать достаточно адекватной для описания суммарных адсорбционных характеристик, и, в первую очередь, тепловых эффектов, поскольку эффективные параметры межмолекулярного и адсорбционного потенциалов подбираются с учетом данных по теплотам адсорбции.

Однако для случая микропор, эффективный диаметр которых ненамного превосходит молекулярный, учет отклонения формы молекул от сферической может оказаться необходимым для корректного описания адсорбционных характеристик. В подтверждение этого тезиса можно сослаться, например, на работу [6], где приведены экспериментальные данные, указывающие на увеличение адсорбции азота в микропористом углеродном сорбенте при нагревании от 90 до 195 К, что объясняется преодолением молекулами адсорбата геометрических ограничений, связанных с размером микропор. Очевидно, что такие эффекты должны быть чувствительны к форме молекул. Поэтому основной задачей данной работы

является сопоставление на основе метода молекулярного моделирования адсорбционных характеристик двух моделей азота – сферической (1) и гантелеобразной (2) – при адсорбции в щелевидных микропорах графита.

В работе использовался метод Монте-Карло для большого канонического ансамбля и рассчитывались изотермы адсорбции азота при 77 и 195 К в микрощелях графита шириной H от 7.5 до 15 Å, вмещающих от одного до трех монослоев азота, соответственно. Как обычно, моделируемая ячейка представляла собой прямоугольный параллелепипед с ребрами $L_x = L_y$ и $L_z = H$. В направлениях x и y на систему накладывались периодические граничные условия, и размер ячейки L_x брался равным 37.5 Å. Усреднение проводилось по 10^6 конфигурациям. Параметры ϵ и σ сферической леннард-джонсовской модели (1) были взяты из работы [7], а гантелеобразной – из [8, 9]. В гантелеобразной модели (2) молекула азота состоит из двух леннард-джонсовских сфер с фиксированным расстоянием $L = 1.09$ Å между ними. Во всех системах поле графита описывалось потенциалом (10–4–3) с обычными для идеальной решетки графита значениями параметров [10]:

$$\Phi(z) = 2\pi\Delta\rho_s\epsilon\sigma^2 \times \left(\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right). \quad (1)$$

Здесь $\rho_s = 0.114$ атом/Å³ – плотность графита, а $\Delta = 3.35$ Å – межплоскостное расстояние в идеальном кристалле графита. Смешанные параметры адсорбат–адсорбент рассчитывались при помощи правил Лорентца–Бертло, согласно которым для i - и j -го компонентов $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$. Значения всех использованных параметров приведены в табл. 1.

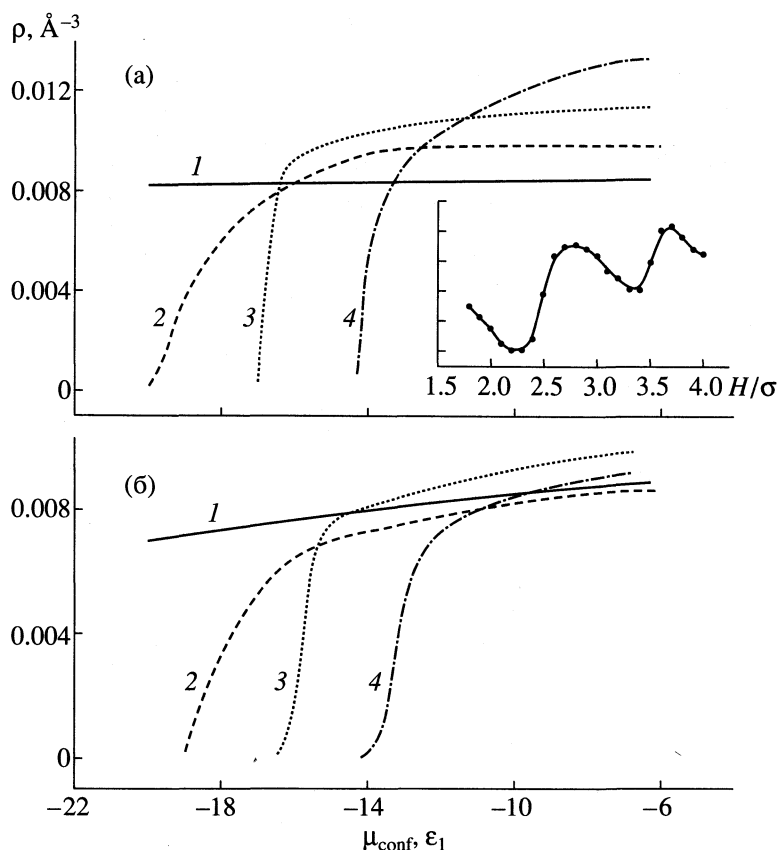


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К для щелей графита различной ширины H (1 – 7.5, 2 – 9.375, 3 – 11.25, 4 – 13.125 Å) для сферической (а) и двухатомной (б) моделей азота. На вставке показана зависимость среднего заполнения от ширины поры при $\mu_{\text{conf}} = -7.5\epsilon_1$.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции для пор разной ширины при 77 К для двух моделей азота, т.е. зависимость средней плотности адсорбата от конфигурационного химического потенциала, причем значения химического потенциала даны в единицах ϵ_1 для сферической модели (табл. 1, модель 1). Размер данных пор составляет соответственно 2, 2.5, 3 и 3.5 молекулярных диаметра молекулы этой же модели (σ_1). Из рис. 1 видно, что в случае сферической модели азота заполнение пор происходит при заметно меньшем значении конфигурационного химического потенциала, или внешнего давления. В приближе-

нии идеального газа для внешней фазы при 77 К давлению в 1 атм соответствует $\mu_{\text{conf}} = -7.5\epsilon_1$, а при 195 К – $\mu_{\text{conf}} \cong -21\epsilon_1$. При 77 К во всех системах при этом давлении достигается предельное заполнение. В среднем заполнение пор для сферической модели при 77 К во всем интервале изменений химического потенциала оказывается выше примерно на 15–20%, чем для гантелеобразной. Исключением является пора шириной 7.5 Å: при 77 К предельная средняя плотность адсорбата для двухатомной модели оказывается несколько выше, чем для сферической. Это связано с геометрическими условиями упаковки двухатомных молекул в пору, которая будет подробнее обсуждаться ниже при рассмотрении локальной структуры адсорбата.

Таблица 1. Значения параметров ϵ и σ лоннард-джонсовского потенциала для всех парных взаимодействий

Взаимодействие	Модель	ϵ/k , К	σ , нм
C–C		28.0	0.340
N ₂ –N ₂	1	95.2	0.375
N–N	2	37.3	0.331
C–N ₂	1	51.6	0.3575
C–N	2	32.3	0.3355

Значения заполнения пор и средней энергии на одну молекулу адсорбата при 1 атм внешнего давления приведены в табл. 2 для 77 и 195 К. Видно, что при интервале изменения ширины поры в 1.825 Å (или $0.5\sigma_1$) для сферической модели при 77 К заполнение при фиксированном значении химического потенциала постепенно увеличивается с ростом ширины микропоры за исключением поры шириной 15 Å, поскольку выбранный ин-

тервал допускает либо появление нового адсорбционного слоя, либо существенного уплотнения существующих слоев. В то же время для двухатомной модели в этих же условиях зависимость среднего заполнения от ширины поры не является монотонной, демонстрируя существенную роль стерических ограничений для этой модели. Следует отметить, что и для сферической модели при изменении ширины поры с более узким интервалом должно наблюдаться немонотонное изменение заполнения пор (вставка на рис. 1, см. также [11]), однако для двухатомной молекулы этот факт оказывается более ярко выраженным. Ниже эти наблюдения будут продемонстрированы с помощью профилей локальной плотности на рис. 2–4. С увеличением температуры до 195 К заполнение пор при том же внешнем давлении в 1 атм заметно уменьшается для всех пор тем больше, чем шире пора, и сближается для обеих моделей, монотонно уменьшаясь с увеличением ширины поры (табл. 2). Разная зависимость заполнения от ширины поры при 77 и 195 К объясняется уменьшением адсорбции с повышением температуры, которое становится тем заметнее, чем шире пора из-за ослабления влияния адсорбционного поля.

Таблица 2. Значения средней плотности ρ и энергии e на одну молекулу азота в порах графита для двух моделей при 77 и 195 К и 1 атм внешнего давления

$H, \text{ \AA}$	Модель	$\rho, \text{ \AA}^{-3}$		$-e, \text{ \epsilon}_1$	
		77 К	195 К	77 К	195 К
7.5	1	0.00853	0.00752	24.30	22.77
	2	0.00894	0.00636	16.93	19.63
9.325	1	0.00986	0.00491	17.00	15.00
	2	0.00868	0.00483	12.53	13.71
11.25	1	0.01138	0.00322	16.33	11.76
	2	0.00974	0.00305	11.59	10.69
13.125	1	0.01338	0.00099	14.40	9.15
	2	0.00908	0.00082	9.53	7.63
15.0	1	0.01223		13.18	

Еще больше, чем среднее заполнение, для рассмотренных двух моделей различаются значения средних энергий на молекулу, которые также приведены в табл. 2. Для двухатомной модели абсолютные значения энергии оказываются замет-

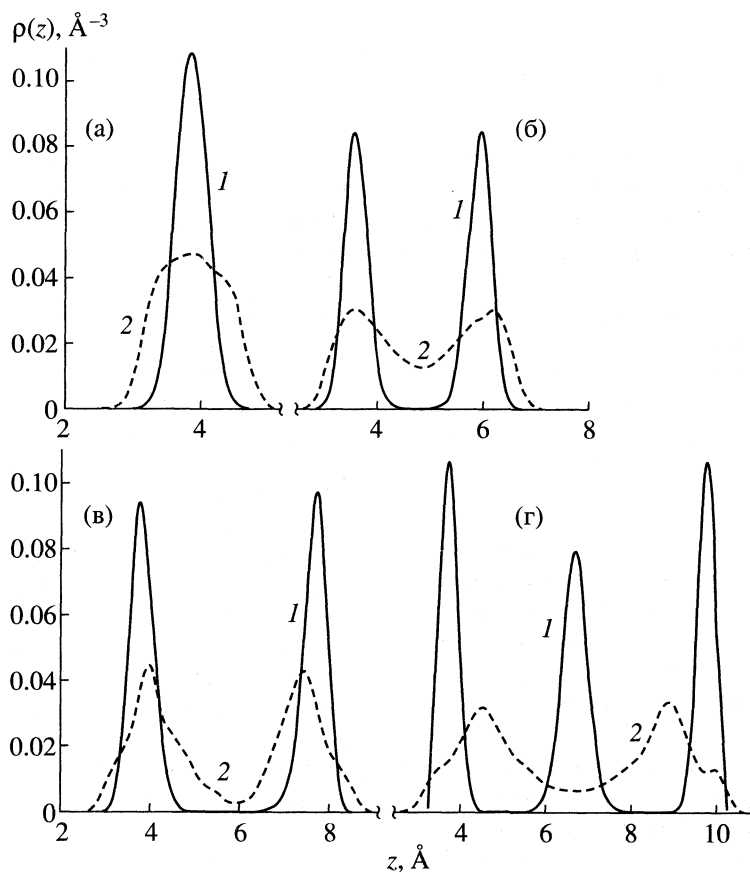


Рис. 2. Профили локальной плотности азота (1 – сферическая модель, 2 – двухатомная модель) в щелях графита шириной H при 77 К и 1 атм внешнего давления: а – 7.5, б – 9.375, в – 11.25, г – 13.125 Å.

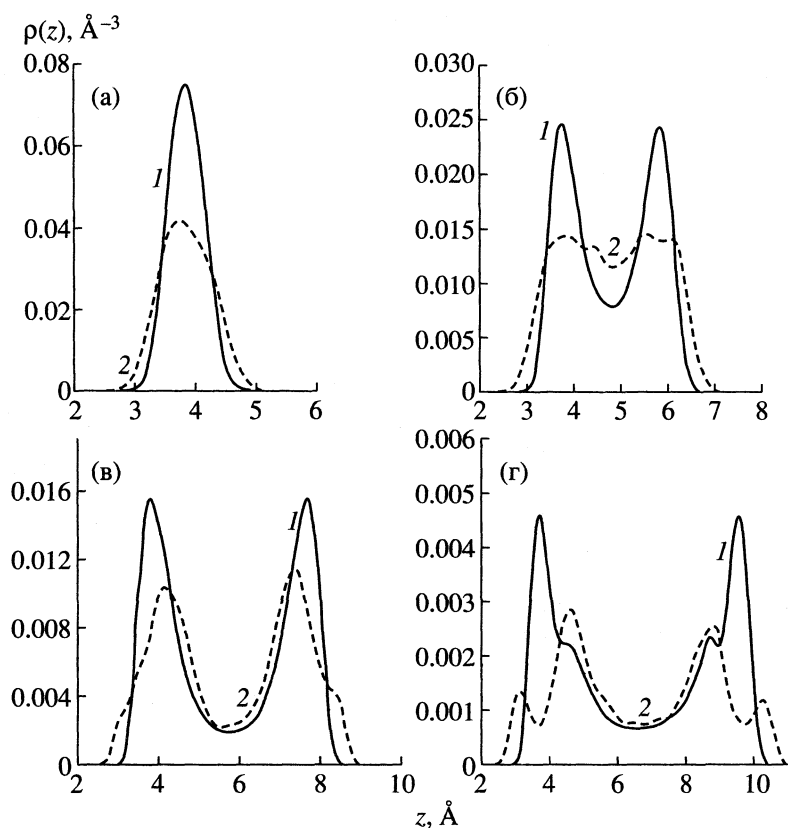


Рис. 3. Профили локальной плотности азота (1 – сферическая модель, 2 – двухатомная модель) в щелях графита шириной H при 195 К и 1 атм, обозначения см. рис. 2.

но меньше, чем для сферической модели: разница в энергиях составляет примерно $5\epsilon_1$. Следует отметить, что наиболее резкое изменение энергии происходит при переходе от поры шириной 7.5 \AA к поре шириной 9.325 \AA . Как будет видно ниже из локальной структуры, такое изменение ширины поры соответствует переходу от поры, вмещающей один монослой, к поре, в которой могут разместиться два монослоя. При дальнейшем же увеличении ширины поры энергия для обеих моделей изменяется значительно меньше.

В основе энергетических различий двух моделей лежат особенности в структуре адсорбата. Сравнить характер заполнения микропор для двух моделей можно на рис. 2, 3, где для двух температур представлены профили локальной плотности $\rho(z)$ в четырех порах для обеих моделей при одном и том же значении внешнего давления ($T = 77 \text{ К}$ и $\mu_{\text{conf}} = -7.5\epsilon_1$, $T = 195 \text{ К}$ и $\mu_{\text{conf}} = -21\epsilon_1$). В самой узкой поре с $H = 7.5 \text{ \AA}$ в случае сферической модели молекулы концентрируются в узкий монослой в середине поры с высоким уровнем заполнения, а в случае двухатомной модели молекулы занимают больший объем поры (рис. 2а, 3а). В порах $H = 9.375$ и 11.25 \AA для модели 1 образуются два разделенных, хорошо заполненных монослоя, в то вре-

мя как для модели 2 монослои не являются изолированными и характеризуются значительно меньшим заполнением (рис. 2б, 2в). В поре с $H = 13.125 \text{ \AA}$ сферическая модель формирует три изолированных монослоя, но для двухатомной модели в данной поре остается по-прежнему два монослоя практически той же конфигурации, что и в поре $H = 11.25 \text{ \AA}$ (рис. 3г). При этом межслойное пространство заполнено флюидом с небольшой, но конечной плотностью. Положение максимума локальной плотности для этой модели сдвигается к середине поры от стенки в порах с $H = 11.25$ и 13.125 \AA (рис. 3в, 3г) и не совпадает с положением минимума адсорбционного потенциала. Это свидетельствует о том, что молекулы не располагаются параллельно стенкам поры, что будет показано ниже на примере ориентационных функций распределения. При 77 К в случае сферической модели наблюдаются более компактные адсорбционные слои в микропорах, что является причиной более низкой энергии для данных систем по сравнению с двухатомной моделью.

С увеличением температуры при фиксированном внешнем давлении число монослоев в порах шириной 7.5 , 9.325 , 11.25 \AA остается неизменным (рис. 3а–3в), а уменьшение средней плотности

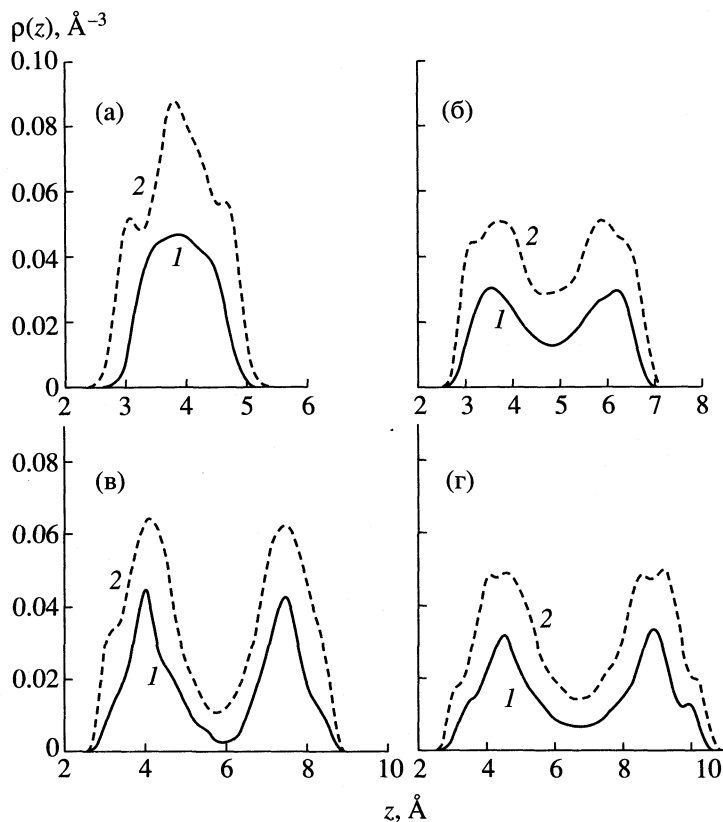


Рис. 4. Профили молекулярной (1) и атомарной (2) плотностей азота для двухатомной модели в щелях графита шириной H при 77 К и 1 атм внешнего давления, обозначения см. рис. 2.

(табл. 2) сопровождается падением заселенности каждого из монослоев. В поре шириной 13.125 Å (рис. 3г) в случае сферической модели исчезает находившийся в середине поры монослой (рис. 2г). При этом пространство поры заполнено флюидом, а на профиле локальной плотности для пристеночных монослоев появляется плечо, что указывает на тенденцию к расщеплению данного монослоя при дальнейшем увеличении ширины поры. Для двухатомной модели при 195 К в поре с $H = 13.125$ Å пристеночный максимум расщепляется (рис. 3г) и появляется небольшой пик, положение которого отвечает минимуму адсорбционного потенциала.

На рис. 4 для двухатомной модели показаны профили плотности как для атомов азота, так и для центров масс молекулы, в порах разной ширины при $\mu_{\text{conf}} = -7.5\epsilon_1$. Для краткости назовем первые профили атомарными, а вторые – молекулярными. Различие между этими профилями указывает на то, что молекулы в поре не расположены преимущественно параллельно стенкам поры, как можно было бы предположить из минимума энергии для отдельно рассматриваемой молекулы. Наиболее вероятная конфигурация, следовательно, определяется главным образом

вкладом коллективных взаимодействий между молекулами адсорбата. Детали расположения двухатомной молекулы в поре характеризуются наряду с профилями плотности молекул и атомов также ориентационными функциями распределения $\rho(\cos\theta)$, описывающими плотность вероятности расположения молекулярной оси с углом θ относительно нормали к твердой поверхности. Значение $\cos\theta = 1$ ($\theta = 0$) отвечает перпендикулярному, а значение $\cos\theta = 0$ ($\theta = \pi/2$) – параллельному относительно стенки поры расположению молекул.

На рис. 5 показаны ориентационные функции распределения молекул в монослоях для нескольких пор при $\mu_{\text{conf}} = -7.5\epsilon_1$. Видно, что вне зависимости от ширины поры молекулы азота с большей вероятностью располагаются перпендикулярно стенкам поры. Однако небольшой максимум наблюдается и для параллельного стенке расположения молекул во всех порах, за исключением самой узкой из рассмотренных пор ($H = 7.5$ Å). В этой поре расстояние между двумя пристеночными минимумами адсорбционного потенциала (1) для атома азота составляет 0.96 Å, что лишь ненамного меньше, чем межатомное расстояние L для рассматриваемой модели (1.09 Å). Это обстоятельство делает благоприятным заполнение этой

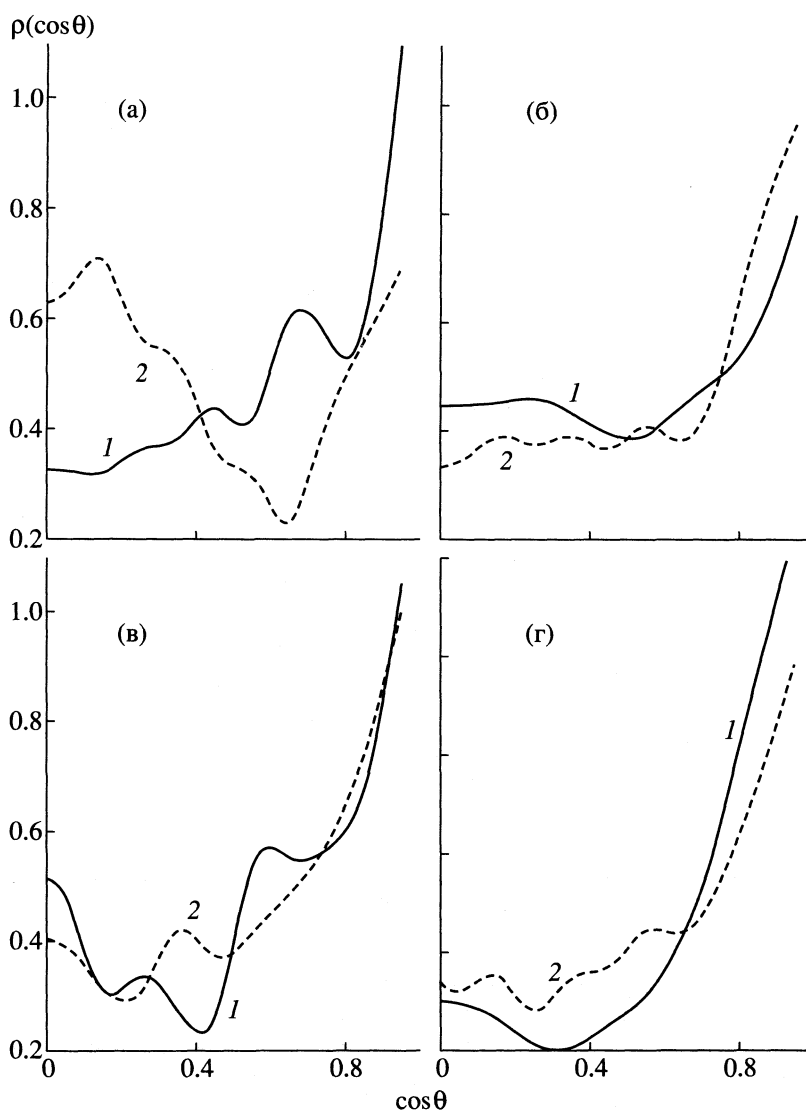


Рис. 5. Ориентационные функции распределения в монослоях азота для двухатомной модели в щелях графита шириной H при 77 (1) и 195 К (2) и 1 атм внешнего давления, обозначения см. рис. 2.

поры молекулами, расположенными нормально твердой стенке. Поскольку диаметр атома (σ_2) меньше диаметра сферической молекулы (σ_1), следствием этого и является более высокое значение заполнения поры по сравнению со сферической моделью, как отмечалось выше (табл. 2, рис. 1). Следует отметить, однако, что при 77 К выделяются также молекулы с $\cos\theta \approx 0.7$ ($\theta \approx 45^\circ$), а при 195 К преобладающим становится расположение оси молекулы вдоль твердой стенки.

Достаточно сложным оказывается распределение молекул по ориентации в поре шириной 11.25 Å, где можно выделить три наиболее вероятных расположения молекул со значениями θ , равными 0° , 45° и 90° . В работе [12] для адсорбции этана в микропоре графита в рассматриваемом интервале изменения ширины поры наблюдали

чередование перпендикулярной и параллельной стенкам поры ориентации молекулярной оси как наиболее вероятной. В данном случае для азота при 77 К с изменением ширины поры сохраняется наиболее вероятным расположение молекул нормально твердым стенкам. Различие в ориентационном поведении этана и азота связано, очевидно, с меньшим значением отношения линейных размеров для молекулы азота, которое составляет 1.33 для азота и 1.40 для этана.

Авторы выражают благодарность В.В. Сизову за проведение расчетов зависимости предельного заполнения поры от ее ширины для сферической модели азота. Работа выполнена при частичной поддержке гранта ИНТАС 96-1186.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Talbot J., Tildesley D.J., Steele W.A. // *Mol. Phys.* 1984. V. 51. № 6. P. 1331.
2. Evans H., Tildesley D.J., Sluckin T.J. // *J. Phys. C.* 1984. V. 17. № 27. P. 4907.
3. Steele W.A. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 2355.
4. Ravi P., Murad S. // *Mol. Simulation.* 1993. V. 11. № 2–4. P. 93.
5. Yin Y.F., Mays T.J., McEnaney B. // *FOA6.* May 1998. Elsevier, 1998. P. 261.
6. Maggs F.A.P. // *Nature.* 1952. May. P. 794.
7. Maddox M.W., Olivier J.P., Gubbins K.E. // *Langmuir.* 1997. V. 13. № 6. P. 1737.
8. Cheung P.C.Y., Powles J.G. // *Mol. Phys.* 1975. V. 30. № 6. P. 921.
9. Murthy C.S., Singer K., Klein M.L., McDonald I.R. // *Ibid.* 1980. V. 41. № 6. P. 1387.
10. Steele W.A. *The interaction of gases with solid surfaces.* Oxford: Pergamon Press, 1974.
11. Vishnyakov A.M., Ravikovich P.I., Neimark A.V. // *Langmuir.* In press.
12. Клочко А.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. С. 1879.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422.541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО
ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА

© 2001 г. Р. И. Самойлова*, Э. М. Мороз**, А. Лунд***, Ю. Д. Цветков*

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт химической кинетики и горения, Новосибирск, Россия*

***Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*

****Department of Physics and Measurement Technology, Linköping University, Sweden*

Поступила в редакцию 06.06.2000 г.

Методами рентгенофазного анализа, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса изучены свойства разных оксидов алюминия. Показано, что использование метода ДЭЯР для анализа сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами водорода и алюминия в парамагнитных частицах, возникающих на поверхности после адсорбции антрахинона, позволяет определить структуру поверхностных комплексов даже в тех случаях, когда спектры ЭПР плохо разрешены. Установлено, что на оксидах алюминия образуются разные комплексы, за счет изменения расположения акцепторных центров, участвующих в реакции.

На практике в реакциях основного и кислотного синтеза широко используются катализаторы на основе оксида алюминия с четко установленной связью между структурой, составом и каталитической активностью. Структурные изменения, происходящие в разных модификациях гидроксида алюминия при прокаливании и термической активации в вакууме, давно изучаются с помощью рентгеноструктурного анализа, методов ЯМР- и ИК-спектроскопии [1–3]. Установлено, что фазовый состав и кристаллическая структура катализаторов определяются, в основном, условиями синтеза, сушки и температурой предварительной термической обработки, однако, последующая активация в вакууме значительно влияет на степень дегидроксилирования внешней поверхности. Именно в ходе активации на поверхности образуются координационно-ненасыщенные атомы алюминия и кислорода, которые являются активными центрами в реакциях.

Согласно теории Кнозингера и Ратнасами [4], которая объясняет большое число экспериментальных результатов, наиболее сильные лююсовские кислотные центры (ЛКЦ) образуются при удалении терминальных гидроксильных групп вблизи тетраэдрически координированных атомов алюминия (Al_{tet}). Такие акцепторные центры составляют лишь малую долю от всех поверхностных центров, образующихся при активации. По этой причине диагностировать их с помощью традиционных методов достаточно трудно. В связи с этим получил распространение метод зондирования поверхности с использованием высокочувствительной ЭПР-спектроскопии. После адсорбции вещества на активированную поверхность часть молекул селективно реагирует с ак-

тивными центрами, образуя устойчивые парамагнитные комплексы. Для диагностики ЛКЦ на поверхности оксидов алюминия в качестве зонда успешно используется антрахинон (Q). Радикалы, возникающие на поверхности оксидов после адсорбции Q, подробно изучались в работах [5–7]. Однако анализ спектров ЭПР, возникающих при взаимодействии Q с оксидами, затруднен сильным вкладом неоднородного уширения линий в спектрах ЭПР в исследуемых полиориентированных системах. Частично эти трудности можно обойти, используя метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР), который позволяет получать ценную дополнительную информацию о квадрупольных и слабых сверхтонких взаимодействиях (СТВ) с ядрами, входящими в состав поверхностных комплексов, а также в его ближайшее окружение [8].

В настоящей работе исследована адсорбция Q на поверхности оксидов алюминия различных модификаций и разных фирм-производителей, объемные свойства которых предварительно охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного метода. Цель работы – установление структуры радикалов, возникающих при взаимодействии антрахинона с активными центрами на поверхности, путем анализа СТВ с кольцевыми протонами Q с использованием метода ДЭЯР, а также сопоставление акцепторных свойств поверхности разных оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы оксидов алюминия (см. табл. 1) известных фирм-производителей (NORTON, ALCOA, РНПЗ¹) и образцы, получен-

¹ РНПЗ – Рязанский нефтеперерабатывающий завод.

Таблица 1. Характеристика объемных свойств оксидов алюминия

№	Форма оксида (модификация гидроксида)	Фирма-производитель	$s_{уд}$, м ² /г	B	α
1	α -Al ₂ O ₃ (high surface)	ALCOA	50		0
2	γ (бемит)	ИК	180	1.04	0.66
3	γ (псевдобемит)	ИК	240	1.27	0.86
4	γ	РНПЗ	210	1.31	0.85
5	γ	NORTON	220	1.25	0.85
6	χ (гидраргилит)	ИК	120	1.04	0.66
7	η (байерит)	Чехословакия	235	1.5	0.80

Примечание. Значения параметров $B = J_{3.1.1}/J_{2.2.2}$ и $\alpha = Al_{тет}/Al_{окт}$ получены по данным рентгеновских спектров.

ные в Институте катализа СО РАН (ИК СО РАН) из различных гидроксидов алюминия (байерита, бемита, псевдобемита, гидраргилита). Исходные гидроксиды прокаливали на воздухе при 773 К в течение 12 ч и идентифицировали в работе [9]. α -Оксид фирмы ALCOA получали прокаливанием при 1200°C в течение 3 ч оксида γ -Al₂O₃ с введенным лантаном. Удельная поверхность полученного таким образом α -оксида составляла ~50 м²/г (для типичных образцов α -оксида $s_{уд} \leq 5$ м²/г). Поэтому его характеризуют как “high surface”. Введение в гидроксиды алюминия еще до прокаливания ионов лантана приводит после обработки к увеличению объема пор, т.е. структура оксида становится более разупорядоченной [10].

Рентгенографические характеристики образцов анализировали с помощью аппарата HZG-4 с медным излучением, монохроматизированным плоским графитовым монохроматором, расположенным на дифракционном пучке.

Для исследования донорно-акцепторных свойств оксидов образцы подвергали стандартной термовакуумной обработке (2 ч на воздухе и 2 ч в вакууме 10⁻³ Па при 773 К), после чего проводили адсорбцию Q в вакууме при $T \sim 320$ К, вскрывая стеклянную перегородку в ампулах, где в одной части находился образец активированного катализатора, а в другой – избыточное количество Q. Антрахинон предварительно очищали по стандартной методике, последней стадией очистки была возгонка в вакууме. Анион-радикал получали восстановлением антрахинона в щелочном изопропиловом спирте по методике, описанной в [11].

Спектры ЭПР и ДЭЯР регистрировали на спектрометре ESP-300 фирмы “Bruker” (X-диапазон) при температурах 100–140 К, для чего использовали самодельную термостабилизирующую приставку, обеспечивающую стабильность температуры ± 2 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическую структуру оксидов исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа. Обычно употребляемые структурные модели шпинели, описывающие оксиды алюминия с общей формулой Al_{21.23}V_{2.67}O₃₂ (где V – вакансия), позволяют получить согласие расчетных и экспериментальных дифракционных картин с достоверностью (R -фактор) не больше 40% [9]. Причина заключается в том, что реальные структуры низкотемпературных оксидов (γ , η , χ) содержат “структурную” воду, т.е. значительная часть анионов находится в виде OH-групп. Анионное модифицирование оксидов (включение OH-групп в анионный каркас) влечет за собой катионное модифицирование (новые нешпинельные положения катионов алюминия). Такие структуры получили название “протошпинели”. Они описываются как плотнейшая кубическая упаковка гидроксильных и кислородных ионов с неупорядоченным расположением катионов в пустотах. Поскольку расположение катионов в значительной степени зависит от температуры обработки, оксиды правильнее называть не фазами, а формами. Фазой можно назвать только оксид α -Al₂O₃, структура которого состоит из искаженных октаэдров и не зависит от температуры получения.

На рис. 1 приведены дифракционные кривые исследованных нами образцов, которые, в основном, различаются шириной дифракционных пиков и интенсивностью, что свидетельствует о разной разупорядоченности структуры. Каждой форме оксида алюминия соответствуют характерные области различий дифракционных картин. Фиксирование этих различий положено в основу количественного анализа (метод полнопрофильного анализа (ППА)), описанного в работе [9]. На основе реальных дифракционных картин с использованием метода ППА были рассчитаны несколько моделей низкотемпературных оксидов [9]. Самый низкий фактор недостоверности

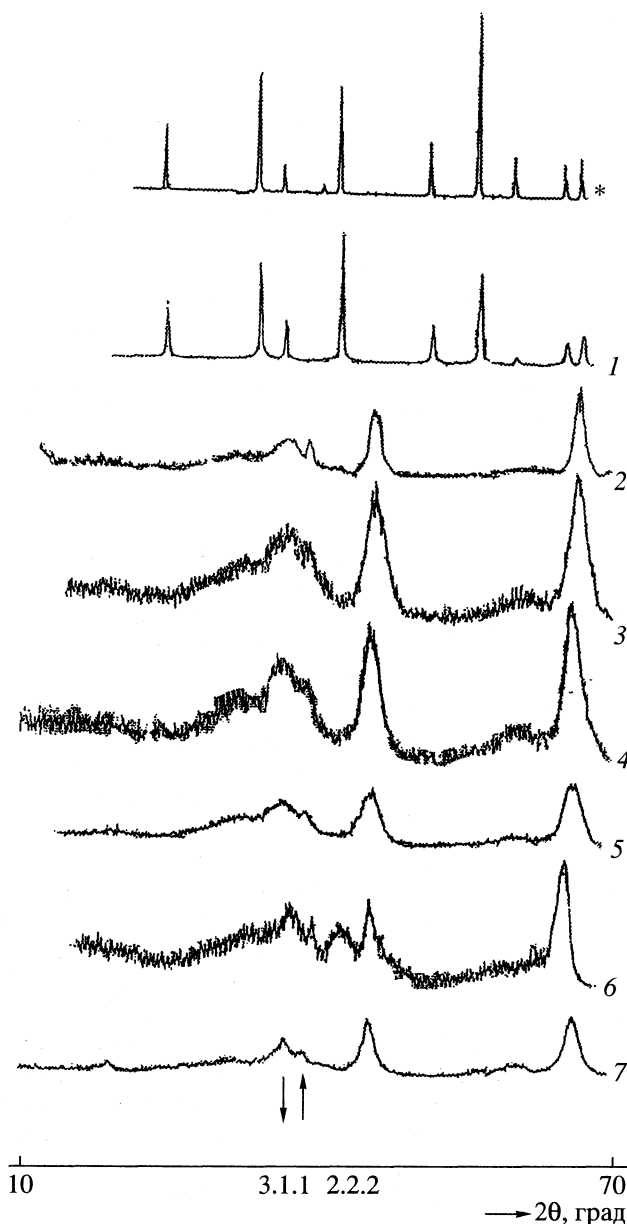
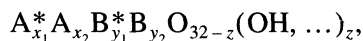


Рис. 1. Дифрактограммы оксидов алюминия: 1–7 (см. табл. 1), * – пористый корунд (эталон).

(~10%) для разных оксидов соответствует общей структурной формуле

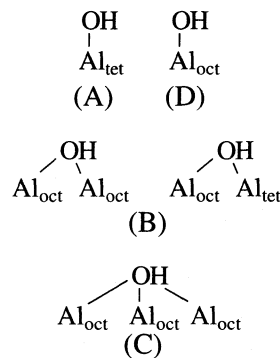


где А и В – шпинельные, А* и В* – нешпинельные позиции катионов. На основе моделей были определены x_1 , x_2 , y_1 , y_2 , z и соотношения катионов в разных позициях.

Известно, что существует корреляция между отношением интенсивности линий $B = J_{3.1.1}/J_{2.2.2}$ (положение этих пиков указано стрелками на рис. 1) и соотношением катионов в шпинельных и нешпинельных позициях. Из табл. 1 следует, что это от-

ношение для исследованных образцов, имеющих разное происхождение (в дальнейшем мы будем их обозначать в соответствии с нумерацией табл. 1), существенно различается. На основании этих данных мы можем расположить все исследованные оксиды в ряд по степени “шпинельности”: чем больше параметр В, тем большее число катионов находится в шпинельных позициях и тем меньше ОН-групп в анионном каркасе. Крайними членами этого ряда являются образец 7 с максимальным параметром В (с наименьшим количеством “структурной” воды) и оксиды 2 и 6 с минимальным параметром В (с наибольшим количеством воды). Из моделей рассчитана суммарная доля тетраэдрических (Al_{tet}) = $x_1 + x_2$ и октаэдрических (Al_{oct}) = $y_1 + y_2$ катионов, отношение этих величин ($\text{Al}_{\text{tet}}/\text{Al}_{\text{oct}}$) лежит в пределах 0.66–0.86 для всех изученных образцов. Рентгеноструктурные данные подтверждают отсутствие тетраэдрически координированного алюминия в образце 1. Его структура подобна структуре эталонного образца корунда.

Если предположить, что все кристаллографические плоскости равновероятно представлены на поверхности поликристаллических частиц, то полученные нами данные об объемной структуре могут быть перенесены на структурные свойства поверхности с учетом ее величины. Из работы [4] следует, что на полностью гидроксированной поверхности кристаллов оксидов алюминия гидроксильные группы, координирующие алюминий, различают по числу связанных с ним атомов алюминия и по координационному состоянию металла:



В процессе активации происходит удаление воды, в результате на поверхности после прокаливания в вакууме образуются координационно-ненасыщенные ионы алюминия и кислорода, обладающие донорными и акцепторными свойствами. Установлено [4], что сильные акцепторные центры типа (А) возникают при исчезновении ОН-групп около тетраэдрически координированных катионов алюминия. Центры типа (В) и (С) могут возникнуть вблизи нескольких катионов алюминия, взаимодействующих с одной ОН-группой, при этом один из катионов алюминия тетраэдрический, а другой (или два других) – октаэдри-

ческий. Считается, что гидроксильные группы вблизи центров (В) и (С) при дегидроксилировании чаще теряют водород, а не ОН-группу, и поэтому не обладают акцепторной способностью. Десорбция гидроксильных групп, координирующих изолированные октаэдрические ионы алюминия, приводит к образованию льюисовских центров типа D. Такие льюисовские центры обнаружены на поверхности α - Al_2O_3 , дегидроксилированной в вакууме. По данным [7], их акцепторные свойства гораздо слабее, чем центров типа (А). В ряде работ обсуждается присутствие на дегидроксилированной поверхности дефектных пятикоординированных ионов алюминия, которые также обладают ярко выраженными акцепторными свойствами. Однако все попытки зафиксировать ионы алюминия в такой координации в наших образцах методом ЯМР оказались безуспешными.²

Адсорбция Q на дегидроксилированной в вакууме поверхности оксидов приводит к образованию парамагнитных комплексов, в которых центры типа (А) координирует радикал антрахинона через один или через два карбонильных кислорода (комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2) [6]. Предполагается, что центры типа (А), участвующие в образовании этих комплексов, расположены изолированно или попарно в соответствии с кристаллической структурой плоскостей, выходящих на поверхность оксида. По данным рентгенографических исследований, на поверхности γ - и η - Al_2O_3 есть определенное количество центров типа (А) (≈ 12 на одну элементарную ячейку), расположенных на расстоянии 5.6 Å друг от друга [12]. Такие парные центры реагируют с образованием комплексов 1 : 2, поскольку именно такое расстояние между двумя карбонильными кислородами в антрахиноне. Точно установлено, что на поверхности χ - Al_2O_3 такие пары отсутствуют, и поэтому указанные комплексы не должны образовываться.

В спектрах ЭПР (рис. 2) на оксидах 3–5, а также 7, в которых по данным рентгеновских исследований параметр B изменяется в пределах 1.25–1.5, а отношение $\text{Al}_{\text{tet}}/\text{Al}_{\text{oct}}$ составляет 0.80–0.86 (табл. 1), после адсорбции Q наблюдается 11-компонентный спектр с соотношением интенсивностей, близким к 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1, значением g -фактора 2.0037 и расщеплением между компонентами ≈ 21 МГц, который совпадает с описанным в работе [13] и обусловлен сверхтон-

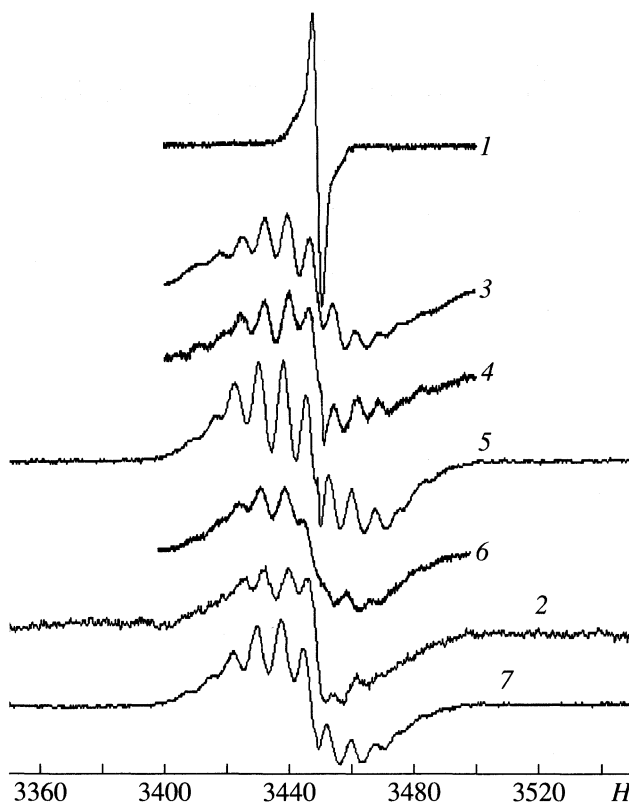


Рис. 2. Спектры ЭПР парамагнитных частиц после адсорбции антрахинона на оксидах алюминия; обозначения см. рис. 1.

ким взаимодействием неспаренного электрона с двумя ядрами ^{27}Al со спином $S = 5/2$.

По данным [14], в тех случаях, когда в спектре ЭПР с тем же значением g -фактора наблюдается шесть компонент равной интенсивности с расщеплением ≈ 24 МГц, можно утверждать о стабилизации комплекса с изолированным центром (А). Однако в большинстве случаев наблюдается суперпозиция спектров ЭПР от комплексов с парными и изолированными центрами, что приводит к ухудшению разрешения линий в спектрах. Именно это наблюдается в спектрах ЭПР на оксидах (2) и (6), в которых параметр B и отношение $\text{Al}_{\text{tet}}/\text{Al}_{\text{oct}}$ (см. табл. 1) меньше, чем на образцах 3–5 и 7 в среднем в 1.3 раза. В оксиде 1 спектр ЭПР представляет собой синглетную линию без мультиплетной структуры с $g = 2.0030 \pm 0.0003$, шириной ~ 10 Э в центре и с широкими крыльями по бокам (рис. 2, спектр 1).

Точных данных о структуре парамагнитных частиц из таких плохо разрешенных спектров получить нельзя, поскольку СТС от ядер водорода в антрахиноне вообще не проявляется в спектрах ЭПР. Применение метода ДЭЯР к этим системам помогает получить дополнительную информацию.

² Спектры ЯМР ^{27}Al MAS снимались А.В. Носовым на ЯМР-спектрометре Bruker MSL-400 на частоте 104.26 МГц при комнатной температуре. Частота вращения образцов составляла 9.3–9.6 кГц, длительность регистрирующего импульса 0.6 мкс ($\pi/12$), интервал между импульсами 1 с. Химические сдвиги измеряли относительно 1 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В спектрах наблюдали две линии по сдвигам 64.1 и 7.9 м.д. от алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координации.

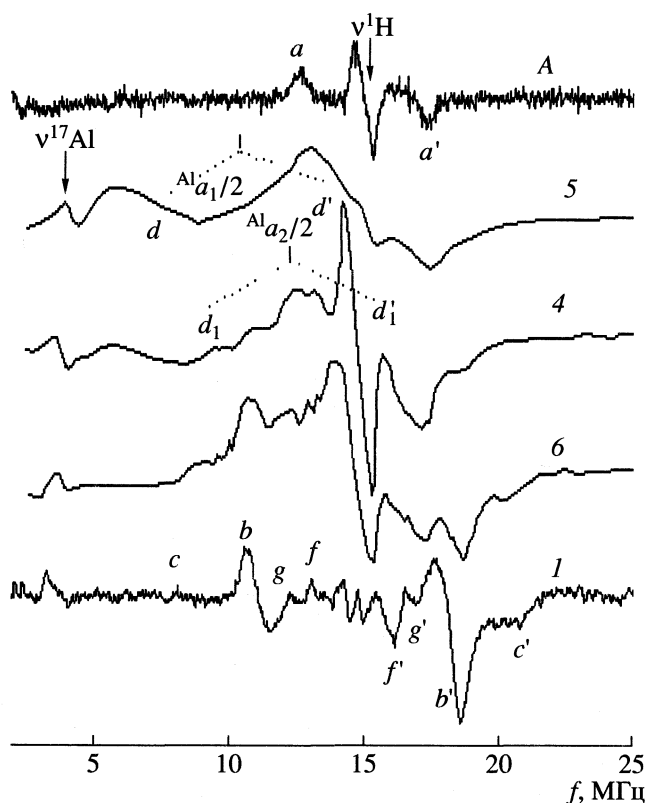


Рис. 3. Спектры ДЭЯР парамагнитных частиц после адсорбции антрахинона на оксидах алюминия (обозначения см. рис. 1) и спектр анион-радикала антрахинона в замороженном изопропиловом спирте (А).

Поскольку для радикалов Q, стабилизированных на поверхности, сигнал ЭПР обусловлен всеми возможными ориентациями молекулы относительно магнитного поля B_0 , при возбуждении центральной части спектра ЭПР в X-диапазоне все ориентации относительно B_0 вносят вклад в интенсивность ДЭЯР переходов. Из такого "порошкового" спектра часто удается оценить величины анизотропных констант [8]. Спектры ДЭЯР во всех случаях регистрировались при возбуждении радио частотой сигнала ЭПР в максимуме.

На рис. 3 приведены данные для четырех образцов оксидов и анион-радикала антрахинона в замороженном спирте. Для их анализа симметрично расположенные парные компоненты обозначены буквами. Одиночные линии, которые отмечены на спектрах стрелкой, совпадают со значением ларморовских частот ядер водорода $\nu^1\text{H} = 14.9$ МГц (в поле 3500 Гс), и ядер алюминия $\nu^{27}\text{Al} = 3.88$ МГц (в поле 3500 Гс) и обусловлены слабым дипольным взаимодействием с удаленными матричными ядрами в системе. Спектр ДЭЯР, относящийся к парамагнитному комплексу состава 1 : 2 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, впервые был описан в [13]. При низкой температуре и высоком

уровне СВЧ-мощности спектры в оксидах 3–5 и 7 совпадают с описанными в [13] (рис. 3).

Как следует из спектров ЭПР, константа взаимодействия неспаренного электрона с ядрами алюминия Al в комплексе 1 : 2 ($A_1 \approx 21$ МГц) значительно больше ларморовской частоты $\nu^{27}\text{Al}$. Из теории спектров ДЭЯР известно [8], что в случаях, когда $a \gg \nu^{27}\text{Al}$, пара линий с расщеплением между ними, равным $2\nu^{27}\text{Al} = 7.8$ МГц, будет располагаться симметрично относительно частоты, равной половине величины константы (в нашем случае на частоте ~ 10.5 МГц). Переходы от ядер ^{27}Al хорошо проявляются на рис. 3 в виде широкой линии на низкой частоте, которая является одной из компонент дублета dd' . Вторая компонента дублета d' расположена на частоте ~ 14.3 МГц и перекрывается с линиями, которые обусловлены СТВ с водородом в радикале антрахинона и потому центрированы на $\nu^1\text{H}$. Переходы dd' обнаруживаются в спектрах 4 и 5 на рис. 3. Компоненты dd' достаточно широкие, что связано с вкладом от неразрешенного квадрупольного взаимодействия с ядрами ^{27}Al . В образцах 2 и 6 интенсивность линий dd' заметно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении вклада сигнала, обусловленного комплексом с константой A_1 .

Известно [14], что константа СТВ с ^{27}Al в комплексе 1 : 1, равна $A_2 \approx 24.5$ МГц. Компоненты дублета, относящиеся к алюминию в комплексе с такой константой СТВ, должны появляться симметрично не относительно частоты ~ 10.5 МГц (как dd' на рис. 3), а относительно частоты ~ 12.3 МГц (компоненты $d_1 d'_1$). В этом случае спектр от ядер ^{27}Al полностью перекрывается со спектром от ядер водорода, значительно ухудшая разрешение ДЭЯР-линий в этой части спектра.

Анализ СТВ с ядрами водорода в радикалах антрахинона для анизотропных спектров представляет определенные трудности вследствие большого количества входящих в молекулу различных групп протонов. Распределение электронной спиновой плотности по кольцу и величины изотропных констант на протонах для большинства радикалов антрахинона, генерированных в разных средах и разными способами, известны из литературных данных [11, 16–18]. Эти данные приведены в табл. 2. Здесь же приведены рассчитанные квантово-химически [19] изотропные константы СТВ с протонами в катион-радикале антрахинона, для которого экспериментальные данные отсутствуют.

Из этих данных следует, что в анион- (Q^-) и катион- (Q^+) радикалах спиновая плотность по ароматическому кольцу распределена симметрично относительно карбонильных кислородов, и поэтому существуют лишь две пары неэквивалентных групп протонов. При этом в катион-ра-

Таблица 2. Изотропные константы СТВ с протонами различных групп в радикалах антрахинона

R [•]	Кольцевые протоны a_{iso}			Протоны ОН-групп	Ссылки
	a_1	a_2	a_3	ОН	
Q ^{•-} ($g = 2.004 \pm 0.0004$)	(1, 4, 5, 8)* 1.37	(2, 3, 6, 7)* 2.75			[11]
QH [•] в диоксиде	(2, 7)* 9.2	(1, 3, 6, 8)* 1.23	(4, 5)*	2.46	[15, 16]
в спирте	7.7	1.67	6.68	2.28	[11]
аддукты с Si, Sn, Ge	7.56	2.3	8.68		[17]
QH ₂ ^{•+} ($g = 2.00308$)	4.3	2.9		3.5	[18]
Q ^{•+}	(1, 4, 5, 8)* 2.7	(2, 3, 6, 7)* 9.71			[19]

* Нумерация положения водорода в антрахиноне.

дикале величина константы СТВ с водородом в положении (2, 3, 6, 7) по кольцу в ~3 раза превосходит экспериментальную величину константы на протонах той же группы в анион-радикале. Различие обусловлено тем, что в анион-радикале большая часть спиновой плотности неспаренного электрона сосредоточена на карбонильных кислородах, а в катион-радикале – на кольце. Для радикалов QH[•] и для парамагнитных аддуктов антрахинона с Si, Ge, присоединенных к антрахинону через один из карбонильных кислорода, спиновая плотность по кольцу распределена несимметрично, и поэтому неэквивалентными оказываются три группы протонов [11, 17].

Несколько нам известно, сопоставление параметров СТВ для анизотропных спектров в радикалах Q ранее не проводилось. Поэтому предварительно мы провели анализ спектра ДЭЯР для анион-радикала антрахинона, который легко получается при восстановлении антрахинона в спирте.

Как видно из рис. 3а, в спектре ДЭЯР анион-радикала в замороженном спирте, помимо интенсивной линии в центре на частоте $\nu^1\text{H}$, видны две компоненты aa' с расщеплением между ними 4.8 МГц. Форма спектра характерна для аксиального тензора СТВ, где линии aa' соответствуют параллельной компоненте тензора A_{\parallel} , [16]. Перпендикулярные компоненты совпадают с матричной линией на частоте $\nu^1\text{H}$, и поэтому можно сделать лишь оценку величины расщепления для перпендикулярной компоненты $A_{\perp} \approx 0.8$ МГц. Учитывая, что $a_{iso} = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3$, можно считать, что полученные величины тензора СТВ (2.13 МГц) неплохо согласуются с величиной изотропной константы $A_{1iso} = 2.34$ МГц для протонов в поло-

жении (2, 3, 6, 7) в анион-радикале Q^{•-} [11]. Для протонов другой группы, в положении (1, 4, 5, 8), константы, видимо, слишком малы и потому будут вносить вклад в интенсивную линию в центре.

Во всех образцах оксидов, в которых по данным ЭПР имеется комплекс с парными центрами (оксиды 4, 5, 7), в ДЭЯР-спектрах отчетливо наблюдаются компоненты, совпадающие по положению с переходами aa' (см. положение линий в спектрах А и 5 на рис. 3), т.е. величина константы СТВ с протонами в этом комплексе такая же, как в анион-радикале.

В спектрах образцов 2 и 6 (см. спектры 4 и 6 на рис. 3) в дополнение к переходам aa' появляются линии bb' и cc' с расщеплением 9 и 11.5 МГц. Их положение совпадает с частотами в ДЭЯР-спектре образца 1 (рис. 3, спектр 1). Благодаря отсутствию взаимодействия с координированным алюминием в этом оксиде спектр ЭПР обусловлен только неразрешенным СТВ с ядрами водорода в радикале. Линии в ДЭЯР-спектре 1 (рис. 3) более узкие, чем в спектрах 4 и 6, лучше разрешены и потому легко наблюдать компоненты ff'' и gg' , расщепление между которыми равно 1.38 и 4 МГц. Судя по форме спектра, расщепления bb' и ff'' , cc' и gg' являются параллельной и перпендикулярной компонентами аксиального тензора СТВ с протонами разных групп в радикале. Оценки показывают, что в этом случае изотропные величины констант на протонах составляют ~9.8 и 2.25 МГц. Эти значения близки к константам СТВ, рассчитанным квантово-химически для протонов в катион-радикале антрахинона или константам на протонах в одноцентровых аддуктах с Si и Ge (см. табл. 2). Учитывая присутствие мультиплетной структуры от ²⁷Al в спектрах ЭПР на оксидах 2 и

б, в этом случае мы имеем больше оснований отнести этот спектр к комплексу, в котором связывание радикала антрахинона с центром на поверхности происходит через один из карбонильных кислородов, подобно наблюдаемому в аддуктах. В образце оксида 1 подобный комплекс может возникать при взаимодействии с октаэдрическими ионами алюминия (центры (D)), находящимися вблизи дефектов на поверхности. Дефектность может возникать вследствие присутствия лантана в решетке. Ранее в работе [7] также фиксировали образование радикалов на поверхности α -оксидов, появление которых связывали с изменением акцепторных свойств октаэдрически координированных ионов алюминия, находящихся рядом с дефектами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, адсорбция антрахинона с диагностикой реакций образования радикалов с помощью ЭПР- и ДЭЯР-спектроскопии является высоко чувствительным методом изучения поверхностных свойств оксидов. Проведенные исследования показывают, что с помощью ДЭЯР-метода в плохо разрешенных спектрах ЭПР удастся анализировать сверхтонкие взаимодействия с ядрами алюминия и водорода в комплексах. На основании этих данных удастся установить структуру образующихся парамагнитных частиц и сделать выводы о характере их взаимодействия с поверхностью.

Из наших данных следует, что в образце 5 фирмы NORTON наиболее активными центрами на поверхности являются парно расположенные центры (А). На части оксидов алюминия (образцы 3, 4), в которых рентгеноструктурный анализ не фиксирует особой разупорядоченности в структуре по сравнению с образцом 5, реакционными оказываются не только парно расположенные акцепторные центры, но и изолированные, причем соотношение участвующих в реакции парных и изолированных центров меняется от образца к образцу. На образцах оксидов 2 и 6, в которых содержание алюминия в тетраэдрической координации ($Al_{tet}/Al_{oct} \sim 0.66$), значительно ниже по сравнению с соответствующим структуре шпинели, ($Al_{tet}/Al_{oct} \sim 0.85$) активными оказываются в основном изолированные центры.

Отсутствие тетраэдрически координированного алюминия в оксиде не исключает образования поверхностных одноцентровых комплексов. За их образование могут быть ответственны центры вблизи дефектов или примесей в решетке оксида. Анализ сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами водорода показывает, что координация радикала антрахинона через два карбонильных кислорода с двумя поверхностными ионами алюминия не приводит к

значительному перераспределению спиновой плотности по ароматическому кольцу по сравнению с анион-радикалом. В случае образования поверхностного комплекса антрахинона через один карбонильный кислород спиновая плотность на водородах распределена по ароматическому кольцу так же, как в одноцентровых аддуктах.

В заключение авторы приносят свою благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку этой работы (код проекта № 96-03-33751а), а также Шведской Королевской академии наук, оказавшей поддержку в проведении совместных исследований. Авторы выражают признательность А.В. Фионову за интерес к работе и полезные замечания при обсуждении результатов, а также благодарят фонд "Ведущие научные школы" (грант № 00-97321).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pecharroman C., Sobrados I., Iglesias J.E. et al. // J. Chem. B. 1999. V. 103. P. 6160.
2. Bolis V., Cerrato G., Magnacca G., Morterra C. // Thermochim. Acta. 1998. V. 312. P. 63.
3. Иванова А.С., Лутвак Г.С., Крюкова Г.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. С. 137.
4. Knozinger H., Ratnasamy P. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1978. V. 17. № 1. P. 31.
5. Голубев В.Б., Лунина Е.В., Селивановский А.К. // Успехи химии. 1981. V. 50. P. 792.
6. Lunina A.V., Markaryan G.L., Parenago O.O., Fionov A.V. // Colloids. and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1993. V. 72. P. 333.
7. Lunina E.V., Zacharova M.N., Markaryan G.L., Fionov A.V. // Ibid. 1996. V. 115. P. 195. P. 374.
8. Kurreck H., Kirste B., Lubitz W. Electron Nuclear Double Resonance of Radicals in Solution. N.Y.: VCH Publishers, 1988. P. 374.
9. Мороз Э.М. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 356.
10. Thermally Stabilized Gamma Phase Powders // Chem. Product Data. Alcoa Industrial Chemicals, March 2000.
11. Plüschau M., Dinse K.-P. // J. Magn. Res. Ser. A. 1994. V. 109. P. 181.
12. Ушаков В.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1200.
13. Lunina E.V., Markaryan G.L., Fionov A.V. et al. // Appl. Magn. Res. 1991. V. 2. P. 675.
14. Захарова М.Н., Лунина Е.В. // Матер. VI Всесоюз. совещания по проблеме "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли". Черноголовка, 1984. С. 46.
15. Plüschau M., Kroll G., Dinse K.-P., Beckert D. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 8820.
16. Alberti A., Hudson A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1978. P. 1098.
17. Ebersson L., Hartshorn M.P. // Ibid. 1995. P. 151.
18. Samoilova R.I., Dikanov S.A., Fionov A.V. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. P. 17621.
19. Gerson F. // Acc. Chem. Res. 1994. V. 27. P. 312.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.6

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА С ТАНТАЛОВОЙ ФОЛЬГИ

© 2001 г. И. Г. Братчикова, О.-Л. Сапата, И. И. Михаленко

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 30.06.2000 г.

Изучено влияние предварительной обработки поверхности Та-фольги в водороде и в СО на температурную зависимость скорости десорбции водорода в интервале 573–783 К. Установлено, что наибольшее количество H_2 десорбировалось с максимальной скоростью и константой скорости десорбции при 753 К. Определены энергии активации десорбции. Установлено, что процесс десорбции включает стадию перехода растворенного в приповерхностном объеме водорода H_{sub} на поверхность $H_{sub} \rightarrow H_s$; форма H_{sub} снижает энергию связи H_s -Та.

Тантал обладает высокой термостойкостью и химической инертностью (коррозионной стойкостью), а также характеризуется низкими значениями работы выхода электрона и способности сорбировать водород [1, 2]. Система тантал–водород схожа с системой палладий–водород [3, 4]. Влияние нескольких монослоев палладия на поверхности тантала на сорбцию H_2 изучалось в работах [5, 6]. Авторы отмечают, что кинетика абсорбции–десорбции H_2 во многом определяется присутствием сильносвязанного хемосорбированного атомарного водорода. Коэффициенты диффузии H в Та и механизм приводятся в работах [7–9]. Термодесорбция H_2 и D_2 с окисленной поверхности тантала исследована в работах [10, 11]: энергии активации десорбции H_2 при 420 и 1280 К составили 0.95 и 2.87 эВ [10]. В более ранних работах установлено, что растворение H_2 и D_2 наблюдается уже при 78 К [12], наряду с атомарной формой хемосорбция H_2 на Та протекает и в молекулярной форме [13].

Массивный тантал не является каталитически активным металлом. Однако в [14] показано, что низкая каталитическая активность Та-фольги в реакции окисления СО резко увеличивается после специальной термообработки. При взаимодействии Та с СО при $T > 500$ К наблюдается диссоциация СО [12, 15, 16]. По данным [15], диссоциация СО сопровождается десорбцией O_2 , а согласно результатам [12], кислород остается на поверхности, а углерод полностью растворяется в Та. Методом термодесорбции изучена адсорбция СО и CO_2 на Та-ленте при $T > 300$ К [16]; показано, что продукты диссоциации СО растворяются в объеме металла.

Цель данной работы – термодесорбционным методом получить данные о влиянии обработки Та-фольги в H_2 и в СО на состояние прочно адсорбированного водорода, не удаляемого откачкой при 473 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фольгу Та (99.9%) толщиной 20 мкм с видимой поверхностью 120 см² подвергали предварительным термообработкам – в вакууме (~0.0013 Па, 523 К в течение 1 ч), затем в водороде (5 Па, 723 К, 1 ч), а после откачки H_2 снова в вакууме (573 К, 2.5 ч). Использовали водород, очищенный диффузией через Pd-мембрану.

Проводили три десорбционных опыта: в опытах 1 и 2 изучали десорбцию H_2 с поверхности, подготовленной описанным выше способом, в опыте 3 – десорбцию H_2 с поверхности фольги Та после ее обработки в СО при 443 К ($p_{CO} \cong 0.5$ Па, 3 ч) с последующей откачкой СО и отжигом в вакууме при 773 К (1 ч). Условия адсорбции H_2 : водород в ячейку с Та-фольгой вводили до давления $p_{H_2} = 2.8$ Па при 473 К (опыт 1) и 523 К (опыты 2 и 3), затем без откачки H_2 температуру снижали до комнатной, при ней выдерживали адсорбент в H_2 в течение 24 ч, затем температуру повышали до 473 К, откачивали водород и начинали десорбционный опыт. Данные кинетики выделения H_2 в газовую фазу получали в изотермическом режиме в статических условиях для семи температур в интервале 573–783 К при ступенчатом нагреве образца. Для исключения реадсорбции водорода при переходе от одной температуры к другой газовую фазу удаляли откачкой, а время десорбции при постоянной температуре ограничивали до 10 мин. Количество десорбированного H_2 (N_d , молек.) определяли по давлению H_2 , которое регистрировали калиброванным, термостатированным (298 К) манометрическим датчиком. При расчете N_d учитывали термоэффузию, поскольку температуры манометра и ячейки с адсорбентом отличаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в качестве примера показаны кинетические зависимости количества десорбированного водорода N_d при различных температурах для одного из опытов. Все десорбционные кривые N_d - τ описывались эмпирическим уравнением $N_d = \tau/(\alpha + \beta\tau)$, поэтому по линеаризованным зависимостям $\tau/N_d - 1/\tau$ (рис. 1б) рассчитывали начальную скорость десорбции W_1 ($\tau \rightarrow 0$) как величину, обратную тангенсу угла наклона прямых (коэффициенты линейной корреляции составляли 0.98–0.99). Определяли также скорость десорбции W_2 по значениям предельного количества водорода ΔN_T , выделившегося при данной температуре за 10 мин. Из значений W_1 и W_2 рассчитывали константы скорости десорбции $k_1 = W_1/\theta_T^2$ и $k_2 = W_2/\theta_T^2$, а из их аррениусовских зависимостей – энергии активации десорбции E_1 и E_2 соответственно. Изменение с температурой концентрации водорода в приповерхностном слое фольги (условной степени заполнения поверхности θ_T) определяли по формуле

$$\theta_T = \frac{N_T}{N_{\max}} = \frac{\sum (N_T + N_T^*)}{N_{\max}}$$

где $N_T = \sum (N_T + N_T^*)$ – суммарное количество H_2 , десорбированное к началу опыта при температуре T , включая десорбцию при изотермических условиях N_T , и при повышении температуры N_T^* , N_{\max} – максимальное количество десорбированного H_2 . Для определения $N_{\max} = \sum (N_{T < 783} + N_{T < 783}^*) + N_{783}$ десорбцию при максимальной температуре (783 К)

проводили в течение длительного времени до предельного выделения водорода в газовую фазу.

Температурные области выделения H_2 в опытах 1 и 3 совпадают, а в случае опыта 2 десорбция начинается при более низких температурах. На рис. 2а показаны температурные зависимости константы скорости десорбции, рассчитанной по начальным скоростям десорбции (для трех опытов сплошные линии 1, 2, 3), а линией 2' показано изменение с температурой значения ΔN_T во втором опыте. Видно, что в опыте 2 максимум на зависимости $k = f(T)$ сдвигается в область низких температур и совпадает с максимумом зависимости $\Delta N = f(T)$. После контакта Та с СО адсорбционная способность в отношении H_2 резко понижается. На рис. 2б представлены температурные зависимости значений констант скорости десорбции k_1 и k_2 в аррениусовских координатах.

В таблице для трех температур приведены значения W_1 , N_T , ΔN_T и N_{\max} , а также параметры аррениусовских зависимостей – энергии активации десорбции E_1 и E_2 , и $\ln k^0$ (в скобках), рассчитанные для области температур ниже максимума в интервалах 653–773 К (1, 3) и 573–743 К (2).

Из таблицы видно, что наибольшей адсорбционной способностью обладает образец 2: максимальное количество десорбированного вещества составляет $N_{\max} \sim 185 \times 10^{15}$ молек. H_2 . С учетом среднего числа поверхностных атомов объемно-центрированной кубической решетки Та ($B_s = 1.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [17]) получаем, что при коэффициенте шероховатости поверхности $K_{\text{ш}} = 1$ условная степень заполнения атомарным водородом θ составляет $\sim 200\%$, т.е. адсорбат находится на поверхности (H_s -форма) и в приповерхностном объеме (H_{sub}).

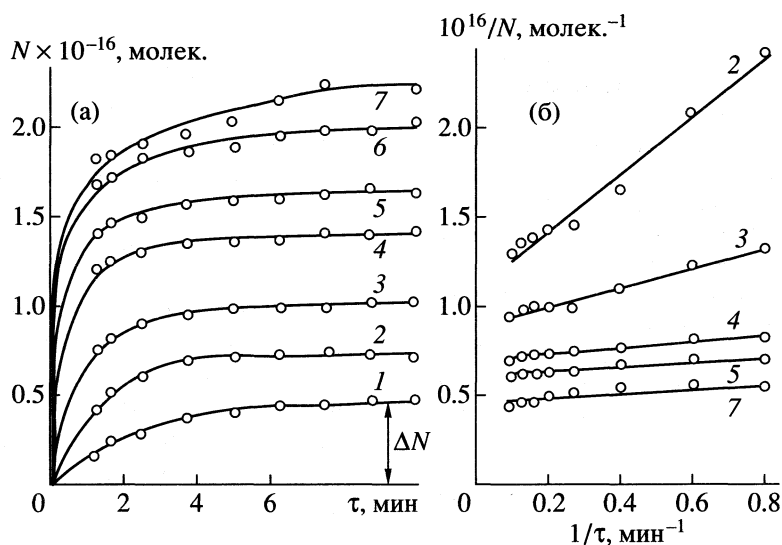


Рис. 1. Кинетические зависимости термодесорбции H_2 с Та-фольги в опыте 2 при 623 (1), 653 (2), 673 (3), 693 (4), 713 (5), 733 (6) и 753 К (7) и их анаморфозы.

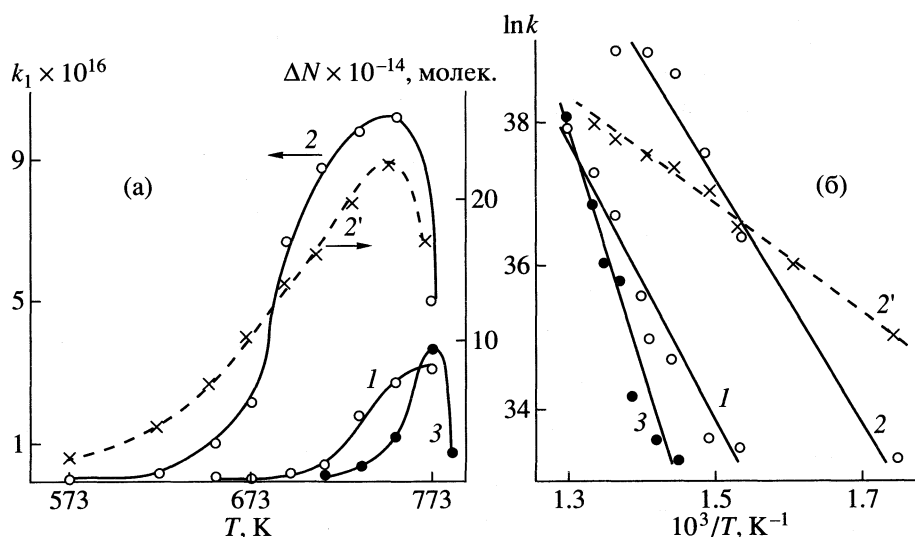


Рис. 2. Температурные зависимости константы скорости десорбции водорода с Та-фольги (1, 2 и 3 – константа k_1 в опытах 1, 2 и 3; 2' – изменение с температурой ΔN_T в опыте 2) и их представление в аррениусовских координатах (2' – константа k_2 рассчитана по значениям ΔN_T в опыте 2).

Значения E_1 , рассчитанные из начальных скоростей десорбции, по-видимому, отражают процесс ассоциативной десорбции



Растворение водорода – активированный процесс, поэтому с повышением температуры насыщения Та в H_2 до 523 К в опыте 2 увеличивается концентрация частиц H_{sub} . Энергия активации десорбции E_1 снижается на 27 кДж/моль (173–146 кДж/моль), что свидетельствует о влиянии H_{sub} на энергию связи частиц H_s , участвующих в реакции (1). В этом случае поверхностные атомы тантала взаимодействуют с двумя слоями адсорбата – поверхностным H_s и подповерхностным (растворенным в металле) водородом H_{sub} . В опыте 2 по сравнению с опытом 1 наблюдается также снижение величины E_2 на 16 кДж/моль. Однако соотношения энергий активации, полученных в опытах 1 и 2, близки – $E_1(2)/E_1(1) = 0.84$ и $E_2(2)/E_2(1) = 0.79$.

Значения E_2 для всех образцов в 2–2.4 раза ниже E_1 , и это связано с тем, что в завершающей стадии десорбции при постоянной температуре поверхностная концентрация H_s определяется переходом растворенных в приповерхностном слое атомов H_{sub} в состояние H_s . Стадия



экзотермическая; значения $\Delta E = E_1 - E_2$ составляют 96 (опыт 1), 86 (опыт 2) и 165 кДж/моль (опыт 3).

Повышение температуры насыщения водородом предварительно восстановленной фольги снижает энергию активации стадии (1) и в меньшей степени влияет на энергию активации процесса (2). Уменьшение E_1 значимое и связано с изменением состояния H_s в присутствии растворенных атомов H_{sub} .

Влияние процесса $\text{H}_s \longrightarrow \text{H}_{\text{sub}}$ на адсорбцию H_2 по данным изотерм было также установлено в наших исследованиях. Модельные квантово-хими-

Характеристики термодесорбции водорода с Та-фольги

Параметры	Опыт 1 Та/ H_2 (473 К)			Опыт 2 Та/ H_2 (523 К)			Опыт 3 Та-СО/ H_2 (523 К)		
	673	713	773	673	713	773	673	713	773
$T_{\text{д}}$, К	673	713	773	673	713	773	673	713	773
$W_1 \times 10^{-14}$, молек./мин	3.5	23	189	190	690	328	0.5	15	270
$\Delta N_T \times 10^{-14}$, молек.	15	31	64	10	16	17	7.5	30	51
$N_T \times 10^{-14}$, молек.	19	37	86	191	210	346	6.3	28	73
$N_{\text{max}} \times 10^{-15}$, молек.		40.4			184.8			55.7	
E_1 , кДж/моль ($\ln k_1^0$)	173 ± 2 (65)			146 ± 5 (64)			280 ± 6 (82)		
E_2 , кДж/моль ($\ln k_2^0$)	76 ± 2 (49)			60 ± 5 (48)			115 ± 6 (55)		

ческие расчеты кластера Ta₁₄(001) методом РМХ–Гоффмана показали, что водород в молекулярной форме не адсорбируется, в присутствии H_{sub} ослабляется связь Ta–H_s, а энергия связи формы H_{sub} в 2 раза меньше энергии связи H_s [18]. Таким образом, на примере грани Ta(001) подтверждается экзотермический эффект перехода (2).

В присутствии продуктов хемосорбции СО (С и О) резко увеличивается энергии активации стадий (1) и (2). Увеличение прочности связи водорода (H_s и H_{sub}) сопровождается увеличением числа центров (и/или появлением новых центров) прочной адсорбции водорода по сравнению с состоянием 2.

Таким образом, повышение температуры насыщения Та-фольги в водороде увеличивает ее сорбционную способность за счет снижения энергии связи поверхностного водорода в присутствии растворенных в приповерхностном слое атомов водорода. После хемосорбции СО способность Та сорбировать водород резко снижается, а энергия активации десорбции Н₂ (прочность связи Н–Та) увеличивается в ~2.5 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1975. Т. 4. С. 979.
2. Эмсли Дж. // Элементы. М.: Мир, 1993. С. 186–187.
3. Kobler U., Welter I.M. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 8. P. 225.
4. Смитлз К.Дж. // Металлы: Справ. Изд. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. С. 289–311.
5. Pick M.A., Greene M.G., Strongin M. // J. Less-Common Metals. 1980. V. 73. № 1. P. 89.
6. Pick M.A. // Proc. NATO Adv. Study Inst., Rhodes, 17–24 June, 1980. N.Y.; L., 1981. P. 329–343.
7. Vargas P., Miranda L., Lagos M. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1989. B. 164. № 1. S. 975.
8. Heidemann A., Wipf H., Wortmann G. // 5 Int. Conf. Hyperfine Interact. Berlin (West), 1980. Abstr. Inv. and Contrib. Pap. Berlin. s.a. 5.
9. Weiser M., Kalbitzer S. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1985. B. 143. S. 183.
10. Heichler W., Koberle H., Zwanzing W. // Wiss. Z.M. Luther. Univ. Halle. Wittenberg. Math. Naturwiss. R. 1985. B. 34. № 4. S. 149.
11. Spulak R.G. // J. Less-Common Metals. 1989. V. 153. № 2. L25.
12. Ko S.M., Schmidt L.D. // Surf. Sci. 1975. V. 97. № 2. P. 557.
13. Le Cressus C., Massignon D., Pellerin F. // Z. Phys. Lett. (France). 1979. B. 40. № 13. S. 309.
14. Исса А., Братчикова И.Г., Михаленко И.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2265.
15. Ducros R., Picard G., Weber B., Cassuto A. // Surf. Sci. 1976. V. 5. № 2. P. 513.
16. Belov U.D., Ustinov Yu.K., Komar A.P. // Ibid. 1978. V. 72. № 2. P. 390.
17. Андерсон Дж. // Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978.
18. Братчикова И.Г., Михаленко И.И., Санага О.Л., Ягодовский В.Д. // Журн. физ. химии. В печати.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 536.75:541.124

**ВЛИЯНИЕ СОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА
НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ МЕМБРАН**

© 2001 г. Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 22.07.99 г.

На основе усредненного варианта атомарной модели системы Pd–H₂ рассмотрено влияние внедренных атомов водорода на локальные термодинамические, транспортные и механические свойства палладиевых мембран. Учтены локальные деформации металла, зависящие от концентраций внедренных атомов. Показано, что модель позволяет по экспериментальным данным об изменениях постоянной решетки и термодинамических характеристик системы Pd–H (энтальпии сублимации палладия, сорбции водорода и процесса расслаивания, а также теплоемкости) получить оценки для изменения модуля сдвига палладия в зависимости от концентрации растворенного водорода. Также получены выражения для оценок модулей сжатия и Юнга, коэффициента Пуассона и для величины активационного барьера Пайерлса движения краевой дислокации. Сделан вывод, что модель обеспечивает качественное согласие с имеющимися данными по термодинамическим и механическим характеристикам и позволяет предсказать поведение матрицы мембраны в неравновесных условиях.

В системе водород – палладий локальные концентрации внедренного водорода θ_H могут меняться в широком диапазоне: от нуля до одного атома водорода на один атом металла [1–3]. При температурах ниже $T \sim 565$ К это приводит к изменению фазового состояния матрицы мембраны: реализуются α - и β -фазы. Двухфазность мембраны порождает в металле внутренние напряжения. Она же ответственна за наличие эффектов гистерезисного типа для потоковых характеристик мембраны и невозможность воспроизводимости экспериментальных данных [1–3]. Хотя сильное влияние внедренного водорода на механические и соответственно сорбционные и транспортные свойства Pd-мембраны подтверждается многочисленными исследованиями [1–7], сами измерения носят несистематический характер и не позволяют однозначно связать фазовый состав матрицы с этими свойствами. (Отрицательную роль играет традиционное разделение физико-химических и механических характеристик: изучение одних характеристик не коррелируется с изменением других, хотя все явления обусловлены одними и теми же межатомными взаимодействиями.)

Необходима теория, описывающая изменение свойств мембраны как функцию характеристик потока водорода и учет самосогласованным образом взаимного влияния друг на друга различных термодинамических, транспортных и механических характеристик системы Pd–H₂. Разработанные ранее кинетические системы уравнений для переноса внедренных атомов в гомогенных и микронеподобных металлических сплавах без учета фазовых перестроек и механических напряже-

ний [8–10] были обобщены в [11] с целью учета механических напряжений и изменения свойств микронеподобных матриц в ходе фазовых перестроек. Уравнения работы [11] сложны и требуют численного анализа. В данной работе предложен усредненный вариант атомарной теории [11] и показано, что на основе единой атомарной модели можно самосогласованно рассчитывать различные концентрационные характеристики мембран. В частности, дана оценка влияния концентрации растворенных атомов водорода на механические свойства палладия на основе информации о термодинамических характеристиках и концентрационной зависимости постоянной решетки сплава Pd–H, включая оценку величины силы Пайерлса (известно, что наличие дислокаций влияет на сорбционные и транспортные характеристики [12]).

Сорбционные характеристики и динамика потоков водорода через мембраны, согласно [11], выражаются через потенциалы межатомных взаимодействий. С другой стороны, механические характеристики твердого тела также могут быть выражены через упругие постоянные, которые непосредственно связаны с теми же потенциалами межатомных взаимодействий [13, 14].

Потенциальные функции. Вопрос о виде потенциальных функций для данной системы многократно обсуждался в литературе [3, 4, 15, 16]. В теоретических оценках и в численном моделировании активно используются эффективные парные потенциалы. Учет многочастичного характера потенциальных кривых улучшает количественное описание экспериментальных данных. Так, в

работах [17, 18] помимо парных взаимодействий были дополнительно учтены трехчастичные взаимодействия, что позволило количественно описать кривую расслаивания для внедренного водорода в палладию. Будем считать, что попарные взаимодействия всех компонентов (атомы водорода и металла, находящиеся в разных фазах – α и β) задаются в виде потенциала Леннард-Джонса:

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6],$$

где ε_{ij} и σ_{ij} – параметры соответствующих потенциалов взаимодействия. Все расстояния r_{ij} рассматриваются в окрестностях радиусов r координационных сфер, $1 \leq r \leq R$, где R – наибольший из радиусов потенциалов взаимодействий R_{ij} атомами i и j .

В подрешетке междоузлий находятся внедренные атомы Н и свободные междоузлия (вакансии v), а в решетке металла – атомы палладия и вакансии v . Потенциальную энергию системы запишем в виде [19, 20]

$$\begin{aligned} U &= U_{\text{MM}} + U_{\text{MH}} + U_{\text{NH}}, \\ U_{\text{MM}} &= \frac{1}{2} \sum_{f,g} \varphi_{\text{MM}}(r_{fg}) \theta_{fg}^{\text{MM}}(r), \\ U_{\text{MH}} &= \sum_{f,h} \varphi_{\text{MH}}(r_{fh}) \theta_{fh}^{\text{MH}}(r), \\ U_{\text{NH}} &= \frac{1}{2} \sum_{h,g} \varphi_{\text{NH}}(r_{hg}) \theta_{hg}^{\text{NH}}(r), \end{aligned} \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает взаимодействия между атомами металла, второе – между атомами металла и водорода, и третье – между атомами водорода. Суммы в слагаемых берутся соответственно по всем парам атомов металла (fg) в U_{MM} ; сумма по f берется по всем атомам металла в U_{MH} , а сумма по h по всем внедренным атомам; последнее слагаемое описывает взаимодействия между атомами водорода (hg) в U_{NH} . Здесь индекс f нумерует узлы решетки металла, индекс h – узлы решетки междоузлий, а индекс g – узлы той же решетки, что и первый индекс f или h ; второй индекс g (или h в U_{MH}) пробегает по $z_{f,h}(r)$ узлам r -й координационной сферы вокруг узла f или h ; r_{fg} , r_{fh} , r_{hg} – расстояния между центрами узлов решетки металла, центрами узлов решетки металла и междоузлия и центрами узлов решетки междоузлий соответственно.

В формуле (1) через $\theta_{fg}^{ij}(r)$ обозначена вероятность нахождения частиц i в узле f и частицы j в узле h на расстоянии r (парные функции распределения). Обозначим через θ_f^i и θ_h^i вероятности нахождения в узле f частицы i ($i = \text{M}$ и v) и в узле h частицы i ($i = \text{H}$ и v) (унарные функции распределения). Условия нормировки для парных и унарных

функций распределений запишутся как $\sum_{j=\text{H}}^v \theta_{fh}^{ij} = \theta_f^i$ и $\sum_{j=\text{H}}^v \theta_h^j = 1$ для решетки междоузлий, либо $\sum_{i=\text{M}}^v \theta_f^i = 1$ для решетки металла. Определим также $t_{fg}^{ij}(r) = \theta_{fg}^{ij}(r)/\theta_f^i$ – условную вероятность нахождения частицы j в узле h на расстоянии r от частицы i в узле f .

Расстояния между всеми атомами, входящие в указанные потенциалы, можно выразить через параметры решетки между ближайшими соседями λ_{fh}^k , где $k = x, y, z$ – компоненты векторов между ближайшими соседями. Тогда полную потенциальную энергию системы можем выразить через искомые параметры λ_{fh}^k и минимизируя ее:

$$dU/\lambda_{fh}^k = 0, \quad (2)$$

получим соотношения, которые определяют изменения всех параметров решетки и полную энергию системы при заданном расположении атомов палладия и водорода. Решение данной системы уравнений определяет совокупность значений λ_{fh}^{*k} , и по ним рассчитываются решеточные энергетические параметры $\varepsilon_{fg}^{ij}(r) = |\varphi_{ij}(r_{fg})/\lambda_{fh}^{*k}|$, при заданных распределениях атомов водорода и металла. Параметры $\varepsilon_{fg}^{ij}(r)$ характеризуют среднюю энергию взаимодействия частиц i и j , находящихся в узлах f и g на расстоянии r (аналогично для параметров взаимодействий $\varepsilon_{fh}^{ij}(r)$ и $\varepsilon_{hg}^{ij}(r)$). Взаимодействия частиц $i = \text{H}$ и Pd с вакансиями в обеих подрешетках считаются нулевыми.

Эффективный потенциал взаимодействия атомов металла. Для упрощенного описания свойств системы Pd–H загребим поузельное описание распределений атомов водорода в модели [11], введя промежуточный масштаб расстояний, отвечающий двум–трем расстояниям между атомами палладия. Этот масштаб позволяет, с одной стороны, рассматривать усредненное распределение атомов водорода по ансамблю междоузлий, а с другой стороны, он много меньше расстояний, рассматриваемых в макроскопической теории упругости [13–15]. Кроме того, введем дополнительно ряд упрощений. Потенциальная функция (1) учитывает наличие вакансий в решетке атомов металла. При относительно низких температурах их вкладом можно пренебречь [13]. Далее используем поправочные функции $S_{n,m}$ предложенные Ми [21, 22] для приближенного учета вклада вторых и более далеких соседей. Модифицированный парный потенциал Леннард-Джонса записывается как $\varphi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\psi_{ij}$, где $\psi_{ij} = S_{12}^{ij}(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - S_6^{ij}(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$, поэтому можно ограничиться вкладами ближайших

соседей. Наконец, будем оперировать со средними значениями постоянной границентрированный кубической (ГЦК) решетки металла и сведем задачу к эффективной "одноатомной" решетке, полагая, что атомы водорода усредненным образом дают вклад в потенциальную кривую взаимодействия между атомами палладия. При этом средние расстояния между центрами междоузлий однозначно связаны с значениями постоянной ГЦК-решетки металла, и чтобы учесть изменение величины постоянной решетки, заменим параметр σ_{MM} на функцию $\sigma_{MM}(\theta_f)$.

Тогда потенциальная энергия системы (1), приходящаяся на атом палладия (находящийся в узле f), запишется как (ϵ_{ef} – эффективный потенциал между атомами металла)

$$U_f = z_f \epsilon_{ef} = \sum_{g \in z_f} \Phi_{MM}(r_{fg}) + \sum_{h \in z_f} \theta_h^H \Phi_{MH}(r_{fh}) + \sum_{h \in z_f} \sum_{g \in z_h} \theta_{hg}^{HH} \Phi_{HH}(r_{hg})/2, \quad (3)$$

где в первом слагаемом индекс g нумерует z_f ближайших соседей в решетке металла вокруг узла f ; индекс h во втором и третьем слагаемых нумерует z_h ближайших соседей в решетке междоузлий вокруг узла f ; в последнем слагаемом индекс g относится к ближайшим междоузлиям вокруг междоузлия h – их число равно z_f ; для ГЦК-структуры палладия $z_h = z_f/2$.

Усредняя локальные распределения атомов водорода в окрестности выделенного атома металла, введем их средние концентрации

$$\theta_H = \sum_{h \in z_f} \theta_h^H / z_f,$$

тогда второе слагаемое в (3) запишется как $z_h \theta_H \Phi_{MH}(r_{fh})$, а третье слагаемое – как $z_f z_h \theta_{HH} \Phi_{HH}(r_{hg})/2$, здесь θ_{HH} – вероятность нахождения в соседних междоузлиях атомов водорода. Функциональная связь $\theta_{HH}(\theta_H)$ должна рассчитываться в конкретных приближениях. Для самосогласованного расчета термодинамических и кинетических характеристик необходимо использовать квазихимическое приближение, так как в нем учитываются эффекты корреляции ближнего порядка (которые отсутствуют в приближении среднего поля) [10].

С учетом изложенного выше имеем

$$\epsilon_{ef} = 4(\epsilon_{MM} \Psi_{MM} + \theta_H \epsilon_{MH} \Psi_{MH}/2 + z_h \theta_{HH} \epsilon_{HH} \Psi_{HH}/2). \quad (4)$$

Функции $S_{12,6}^{ij}$ для пар атомов $ij = MH$ и NN при переменной концентрации атомов водорода строятся по методике [23] и имеют вид: $S_{n,m}^{MH} = 1 + d_{n,m}^{MH} \theta_H$,

где $d_{12}^{MH} = 0.002$; $d_6^{MH} = 0.07$; $S_{n,m}^{HH} = 1 + d_{n,m}^{HH} t_{HH}$, где $t_{HH} = \theta_{hg}^{HH} / \theta_H$, $d_6^{HH} = 0.2$; $d_{12}^{HH} = 0.011$. Для пары атомов металла – $S_{12}^{MM} = 1.011$ и $S_6^{MM} = 1.20$ [22]. Для потенциала (4) система уравнений (2) сводится к одному уравнению. Минимуму потенциала (4) отвечает равновесное расстояние соседних атомов палладия, зависящее от концентрации атомов водорода,

$$r_{\min}(\theta_H) = \sigma_{MM}(\theta_H) [2W_{12}/W_6]^{1/2},$$

$$W_n = \epsilon_{MM} S_n^{MM} + \theta_H \epsilon_{MH} S_n^{MH}/2 + z_h \theta_{HH} \epsilon_{HH} S_n^{HH}/2, \quad (5)$$

$$n = 6, 12.$$

Чтобы сократить число неизвестных параметров модели, зависимость $\sigma_{MM}(\theta_H)$ будем считать известной из экспериментальных данных [1, 24]. В двухфазном состоянии мембраны ГЦК-структура металлической матрицы сохраняется для обеих сосуществующих α - и β -фаз. Имеющиеся данные приводят к следующим оценкам зависимости $r_{\min}(\theta_H) = \lambda_i + \delta \lambda_i \theta_H$ для $i = \alpha$ и β , где параметры решетки в α - и β -фазах равны $\lambda_\alpha = 0.3890$ и $\lambda_\beta = 0.4025 - 0.018\theta_\beta(\text{min})$ нм, $\theta_\beta(\text{min}) = 0.607$, при $T = 300$ К и $\delta \lambda_i = 0.05$ ($i = \alpha$) и 0.018 ($i = \beta$) нм [25]. (В общем случае необходимо иметь температурные зависимости $r_{\min}(\theta_f)$ для разных фаз или их модельные аппроксимации.)

Сорбционные и транспортные характеристики мембраны. Формула (4) дает усредненное описание средней энергии системы Pd-H₂, относящейся к некоторой локальной однородной области мембраны. Для расчета локальных сорбционных и транспортных свойств мембраны необходимо использовать конкретные соответствующие вклады $\Phi_{ij}(r_{ij})$ выражения (4) для взаимодействия атомов водорода между собой и с атомами металла. Для расчета локальных характеристик сорбции внедренных атомов водорода используем теорию [8–10]. Уравнения, определяющие степень заполнения рассматриваемого объема мембраны внедренными атомами, запишутся как

$$ap(1 - \theta_H) = \theta_H [1 + xt_{HH}]^2,$$

$$x = \exp(-4\beta \epsilon_{HH} \Psi_{HH}) - 1, \quad \beta = 1/kT, \quad (6)$$

$$t_{HH} = 2\theta_H / [\delta + b], \quad \delta = 1 + x(1 - 2\theta_H),$$

$$b = (\delta^2 + 4x\theta_H^2)^{1/2},$$

где $\theta_{hg}^{HH} = t_{HH} \theta_H$ выражено в квазихимическом приближении при учете эффектов корреляции ближнего порядка [10]; p – давление водорода в газе; $a = a^0 \beta \exp(\beta Q)$ – локальная константа Генри для внедренного атома; a^0 – предэкспоненциальный множитель локальной константы Генри; $Q =$

$= 4z_i \epsilon_{\text{МН}} \Psi_{\text{МН}}$ – теплота сорбции атома водорода в междоузлии. В уравнении (6) обе энергетические характеристики для взаимодействий Н–М и Н–Н зависят от деформации решетки. На основании уравнения (6) как обычно получаются уравнения для изотермических теплот сорбции, теплоемкости, кривых расслаивания на фазовой диаграмме и т.д. [10].

Все транспортные характеристики мембран выражаются через скорость перескока атома водорода по междоузлиям $U_{\text{Нv}}$, которая, согласно развитой теории [8–10], в рамках данной модели имеет вид

$$U_{\text{Нv}} = K_{\text{Нv}} \theta_{\text{Нv}} [(1 + t_{\text{НН}} x_{\text{НН}})(1 + t_{\text{vН}} x_{\text{vН}})]^{z-1}, \quad (7)$$

$$k_{\text{Нv}} = k_{\text{Нv}}^* \exp[-\beta E_{\text{Нv}}],$$

где $k_{\text{Нv}}$ – константа скорости перескока атома водорода в соседний свободный узел, $k_{\text{Нv}}^* = F^*/(h\beta F)$ – предэкспонента константы скорости, F^* и F – статистические суммы атома в переходном и в основном состояниях, h – постоянная Планка, $\beta = (kT)^{-1}$, $E_{\text{Нv}}$ – энергия активации перескока; $x_{\text{НН}} = \exp[4(\epsilon_{\text{НН}}^* - \epsilon_{\text{НН}})\Psi_{\text{НН}}/kT] - 1$; $x_{\text{vН}} = \exp[4\epsilon_{\text{НН}}^* \Psi_{\text{НН}}/kT] - 1$; параметр $\epsilon_{\text{НН}}^*$ описывает взаимодействие активированного комплекса миграции атома Н с соседним атомом Н в процессе перескока. Таким образом, с учетом того, что энергия активации может быть связана с энергией связи в виде $E_{\text{Нv}} = \gamma Q$ [9, 10], все кинетические характеристики процесса переноса внедренного водорода выражаются через компоненты эффективного потенциала (4), который учитывает деформацию решетки при изменении концентрации растворенного водорода.

Локальные механические свойства мембраны. Для расчета модулей сдвига и сжатия используем результаты микроскопической теории механических свойств твердых тел [14], которые выражаются через упругие постоянные кристаллических решеток. Система Pd–H₂ имеет ГЦК-структуру с тремя независимыми упругими постоянными c_{11} , c_{12} и c_{44} ; причем в силу ее изотропности выполняется дополнительное условие: $c_{11} = c_{12} + 2c_{44}$, т.е. $c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$. Связь модулей сдвига и сжатия с упругими постоянными дается формулами: $G_{\text{сд}} = c_{44}$ и $G_{\text{сж}} = (c_{11} + 2c_{12})/3$ [14]. В свою очередь, упругие постоянные можно выразить через коэффициенты упругости связей между атомами металла по формулам $c_{11} = 2M/r_{\text{мин}}(\theta_{\text{H}})$ и $c_{12} = c_{44} = M/r_{\text{мин}}(\theta_{\text{H}})$. Тогда

$$G_{\text{сж}}(\theta_{\text{H}}) = 4M/3r_{\text{мин}}(\theta_{\text{H}}), \quad (8)$$

$$G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}}) = M/r_{\text{мин}}(\theta_{\text{H}}).$$

В предположении равновероятности смещений атомов во всех направлениях [22] коэффициент упругости M может быть выражен через параметры

эффективного потенциала (4) по формуле для гармонического осциллятора: $M = 48z_i \epsilon_{\text{ef}}(\theta_{\text{H}})/[r_{\text{мин}}(\theta_{\text{H}})]^2$.

Локальные коэффициент Пуассона $\nu(\theta_{\text{H}})$ и модуль Юнга $H(\theta_{\text{H}})$ выражаются через модули сжатия и сдвига стандартным образом [26]:

$$\nu(\theta_{\text{H}}) =$$

$$= (3G_{\text{сж}}(\theta_{\text{H}}) - 2G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}}))/2[3G_{\text{сж}}(\theta_{\text{H}}) + G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}})], \quad (9)$$

$$H(\theta_{\text{H}}) = 9G_{\text{сж}}(\theta_{\text{H}})G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}})/[3G_{\text{сж}}(\theta_{\text{H}}) + G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}})].$$

Таким образом, механические модули палладиевой мембраны оказываются зависимыми от локальных концентраций внедренных атомов водорода, что в свою очередь влияет на их пространственное распределение.

В рамках сформулированного приближения можно выразить механические свойства дефектных матриц, содержащих краевые дислокации. Для скольжения дислокаций используется величина силы Пайерлса τ_p на единицу длины дислокации (касательное напряжение в плоскости скольжения), определяющей внешнее напряжение, после которого дислокация начинает двигаться. Опуская вывод выражения для τ_p , по аналогии с работами [13, 27] получаем следующее уравнение для локальной величины τ_p :

$$\tau_p(\theta_{\text{H}}) = \frac{2G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}})}{[1 - \nu(\theta_{\text{H}})]} \exp\left\{-\frac{2\pi d}{[1 - \nu(\theta_{\text{H}})]b}\right\}, \quad (10)$$

где d – расстояние между слоями металла, b – вектор Бюргерса ($d \sim b$). Таким образом, выражения для концентрационных зависимостей модуля сдвига $G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}})$ (8) и коэффициента Пуассона $\nu(\theta_{\text{H}})$ (9) позволяют оценить локальные значения силы Пайерлса.

Оценка влияния внедренных атомов на механические свойства мембраны. Из сопоставления формул (8) и (9) видно, что механические модули в первом приближении прямо пропорциональны величине $\epsilon_{\text{ef}}(\theta_{\text{H}})$ и, согласно (4), определяются энергетикой всех атомарных взаимодействий и имеют как минимум квадратичную зависимость от концентрации внедренного водорода. В том же приближении коэффициент Пуассона оказывается независимым от θ_{H} . Остальные механические характеристики системы Pd–H₂ оказываются зависящими от концентрационной составляющей модуля сдвига.

Для оценки влияния концентрации внедренного водорода на модуль сдвига рассмотрим отношение

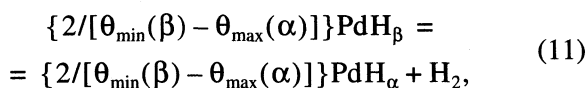
$$\eta(\theta_{\text{H}}) = G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}})/G_{\text{сд}}(\theta_{\text{H}} = 0) =$$

$$= \epsilon_{\text{ef}}(\theta_{\text{H}})V/\epsilon_{\text{ef}}(\theta_{\text{H}} = 0),$$

где $V(\theta_{\text{H}}) = [r_{\text{мин}}(\theta_{\text{H}} = 0)/r_{\text{мин}}(\theta_{\text{H}})]^3$. Оценим все энергетические параметры ϵ_{ij} в (4) по имеющимся данным об энтальпиях соответствующих процессов

(и теплоемкости), а зависимость $r_{\min}(\theta_{\text{H}})$ будем считать известной из независимых экспериментальных измерений, указанных выше.

Параметр ϵ_{MM} определяется из данных о процессе сублимации чистого палладия $\Delta H_{\text{subl}} = z_h \epsilon_{\text{MM}}$. Используем в качестве ΔH_{subl} величину, равную 90 ккал/моль (для нее в литературе имеются достаточно большие различия: 93 [28], 89 [29], 85 [30] и даже 110 [31] ккал/моль). Параметр ϵ_{MH} связан с сорбцией (растворением) атомов водорода в чистом металле с образованием α -фазы, т.е. он отражает как связь одиночного атома водорода с z_h атомами металла, так и эффект деформации решетки металла (для α -фазы он невелик). Для этого процесса имеется экспериментальная величина энтальпии (~ 4.62 ккал/моль [25], $\Delta H_{\text{sorb}} = z_h \epsilon_{\text{MH}}$). По мере увеличения концентрации атомов водорода происходит фазовый переход и образуется β -фаза. Этот процесс термодинамически трактуется [25] как реакция



с энтальпией реакции $\Delta H_{\text{R}} \approx 9.4\text{--}9.8$ ккал/моль. Данный процесс (расслаивания) является фазовым переходом первого рода. Полагая справедливость использования парных потенциалов взаимодействий в формулах (1) и (4) (в реальности им должна отвечать фазовая диаграмма системы Pd–H₂, симметричная относительно $\theta_{\text{H}} = 0.5$), согласно формулам (6), можно получить следующее соотношение: $\Delta H_{\text{R}} = z_h \epsilon_{\text{HH}}/2$. (Вывод этого соотношения аналогичен приведенному в [32] для теплоты адсорбции при двумерном фазовом переходе расслаивания, поэтому он опускается.) В итоге для полного заполнения матрицы атомами водорода изменение энтальпии составит $2\Delta H_{\text{R}}$.

Сопоставим изменения модуля сдвига для двух предельных состояний матрицы мембраны: равновесное (η) и неравновесное (η^*). Последний случай реализуется в отдельных локальных областях α -фазы, в которых палладий не может перейти в β -фазу вследствие внешнего сжатия [15]. Для него $V \sim 1$, поэтому $\eta^*(\theta_{\text{H}}) \approx \epsilon_{\text{ef}}(\theta_{\text{H}})/\epsilon_{\text{ef}}(\theta_{\text{H}} = 0)$.

Для малых плотностей θ_{H} , выполняя разложение $G_{\text{сж}}(\theta_{\text{H}})$, получаем, что $\eta^*(0) > 0$, тогда как $\eta(0) < 0$. На основании указанных выше данных по энтальпиям отдельных стадий модель предсказывает линейное уменьшение модуля Юнга, что согласуется с экспериментом [33]. В частности, до $\theta_{\text{H}} \sim 0.014$ модуль Юнга уменьшается до 0.7%, тогда как эксперимент [33] дает уменьшение до 1.1%. Для высоких заполнений водородом мембраны модель также правильно предсказывает уменьшение модуля Юнга и сдвига. Оценки дают $\eta(1) = 0.93$. В то же время при полном заполнении водородом α -фазы в сжатом состоянии $\eta^*(1) = 1.075$, т.е. модуль сдвига увеличивается на 7.5%. Отметим, что

зависимости $\eta^*(\theta_{\text{H}})$ и $\eta(\theta_{\text{H}})$ по-разному меняются относительно $\eta = 1$ с увеличением концентрации внедренного водорода (и в обоих случаях происходит достаточно заметное изменение механических свойств системы). Это показывает, что в неравновесном состоянии величина модуля сдвига может существенно отличаться от значения в равновесном состоянии.

Однако несимметричность фазовой диаграммы системы Pd–H₂ указывает на большой вклад многочастичных взаимодействий. Очевидно, что величина ΔH_{R} для реакции (11) отражает структурные изменения матрицы наряду с взаимным влиянием атомов водорода. Поэтому вклад H–H-взаимодействий разобьем на две части. Первая часть относится к фазовому переходу в двухфазной области $0 \leq \theta_{\text{H}} < 0.625$, ее величина (как указано выше) равна ΔH_{R} , вторая часть отвечает “чисто” латеральным взаимодействиям в области $0.625 < \theta_{\text{H}} \leq 1$, в которой реализуется только одна β -фаза, и поэтому можно считать, что механические деформации играют относительно малую роль. Второй вклад можно оценить из данных по измерениям конфигурационной составляющей теплоемкости системы Pd–H₂ при постоянном содержании водорода в β -фазе. Для него имеется оценка: от 2.7 до 3.4 ккал/моль [25]. В результате получается $\eta^*(1) \approx 1.062$. При этом величина $\eta(1)$ в равновесных условиях при полном заполнении решетки атомами водорода составляет ~ 0.92 . В результате вторая “заниженная” оценка также указывает на значительное влияние больших концентраций внедренных атомов водорода на механические свойства палладиевой мембраны.

В обоих способах оценок эффект увеличения модуля сдвига в неравновесных условиях по сравнению с его равновесным значением составляет $\sim 16\%$ (и меняет направление изменения модуля сдвига!). Этот эффект составляет примерно половину от влияния атомарной анизотропии решетки, характеризуемой отношением модулей упругости $\lambda_{1111}/\lambda_{1212}$ в разных направлениях, равным 1.33 [30]. Проведенный анализ показывает также, что сила Пайерлса (10) для скольжения краевой дислокации в β -фазе сильно зависит от состояния матрицы мембраны. Она уменьшается в равновесных условиях и увеличивается в неравновесных.

Влияние деформации решетки на свойства мембран. Формулы (6) и (7) отражают деформацию решетки через параметры $\phi_{ij}(r_{ij})$ для пар атомов MH и HH. Несложно оценить влияние деформации решетки палладиевой мембраны на ее сорбционные и транспортные свойства посредством оценки изменения величин ϕ_{MH} и ϕ_{HH} . (В рассматриваемом подходе основным параметром является величина постоянной решетки палладия. Величины самих деформаций описываются урав-

нениями механики сплошных сред [26, 27] и здесь не рассматриваются.)

Ограничимся случаем больших степеней заполнения мембраны и сопоставим значения потенциалов $\Phi_{\text{МН}}$ и $\Phi_{\text{НН}}$, отвечающих указанным выше равновесному и неравновесному состояниям мембраны. Для больших заполнений, сопоставляя величины $r_{\text{min}}(\theta_{\text{Н}})$, отвечающие равновесным и неравновесным состояниям мембраны (как было пояснено выше для модуля сдвига), получаем, что в неравновесном состоянии деформация может изменять величины $\Phi_{\text{МН}}$ и $\Phi_{\text{НН}}$ до 11 и 15% соответственно. Это очень большое влияние на энергетику системы, учитывая, что в формулу (6) величина $\Phi_{\text{НН}}$ "входит" в выражения для изотермы, теплоты и теплоемкости с коэффициентом $z = 12$, а в формулу (7) – с коэффициентом $(z - 1)$, и как следствие, деформация металла оказывает большое влияние на все равновесные и транспортные характеристики мембраны. Кроме того, модель отражает, что при увеличении параметра решетки β -фазы с ростом концентрации водорода увеличивается скорость миграции водорода (этот факт согласуется с данными [34]).

Таким образом, изменение фазового состава мембраны в процессе ее работы может приводить к значительным изменениям локальных механических характеристик, которые необходимо учитывать и контролировать при анализе экспериментальных данных при интенсивных потоках водорода через мембрану. Модель позволяет связать между собой независимые экспериментальные данные по равновесным, транспортным и механическим свойствам палладиевых мембран. Полученные оценки хорошо коррелируют с многочисленными литературными данными [1–7] об увеличении и уменьшении различных характеристик палладиевых мембран в зависимости от предыстории их формирования и хода процесса транспорта через них водорода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33197а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. М.: Мир, 1981. Т. 1. 175 с. Т. 2. 430 с.
2. Frieske H., Wicke E. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973. V. 77. S. 50.
3. Brodowsky H. // Ibid. 1968. V. 72. S. 1055.
4. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 295 с.
5. Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981. С. 45.
6. Мембранные проницаемые для водорода и кислорода катализаторы. М.: ИНХС АН СССР, 1985. 203 с.
7. Грязнов В.М., Орехова Н.В. Катализ благородными металлами. М.: Наука, 1989. 224 с.
8. Товбин Ю.К. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 929.
9. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 73. № 8. С. 1454.
10. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
11. Вотяков Е.В., Васюткин Н.Ф., Сенявин М.М., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2144.
12. Габидуллин Р.М. // Физико-химическая механика материалов. 1976. Т. 12. № 1. С. 52.
13. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наук. думка, 1981. 328 с.
14. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 312 с.
15. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
16. Вагнер Х. // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 16.
17. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 987.
18. Вотяков Е.В., Сенявин М.М., Товбин Ю.К. // Современная химическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 190.
19. Товбин Ю.К. // Там же. С. 161.
20. Вотяков Е.В., Васюткин Н.Ф., Сенявин М.М., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2144.
21. Даниленко В.М. Модели реальных кристаллов. Киев: Наук. думка, 1983. 224 с.
22. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. С. 280–288.
23. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1446.
24. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.
25. Вике Э., Бродовский Х. // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. М.: Мир, 1981.
26. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
27. Предводителев А.А., Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М., Бушуева Г.В. Физика кристаллов с дефектами. М.: Изд-во МГУ, 1986. 139 с.
28. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971. 812 с.
29. Справочник элементов. Ч. 1. Физические свойства. М.: Металлургия, 1976. С. 158.
30. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. 1. М.: Изд-во МИСИС, 1999. С. 12.
31. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1961. С. 460.
32. van Dongen R.H., Broeckhoff J.C.P. // Surface Sci. 1969. V. 18. P. 462.
33. Farrago R.J., McLellan R.B. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. P. 781.
34. Jewett D.N., Makrides A.C. // Trans. Farad. Soc. 1965. V. 61. P. 932.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.123.53:541.183.123.3

**ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ПРИ МНОГОКОМПОНЕНТНОМ
ИОННОМ ОБМЕНЕ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ**

© 2001 г. А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев, И. Д. Зарцын

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.02.2000 г.

Применен аппарат термодинамики неравновесных процессов для изучения взаимного влияния сорбирующих ионов с использованием коэффициентов взаимодействия при описании многокомпонентного ионного обмена. Показано, что кинетические кривые, полученные для систем анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан и анионит АВ-17-2П в ОН-форме–гистидин–триптофан, описываются линейными соотношениями, для которых характерно соблюдение феноменологических законов и соотношений взаимности Онсагера.

В последнее время все большее применение в различных областях современной науки, особенно при исследовании явлений переноса, сопровождающихся фазовыми и химическими превращениями, находит термодинамика неравновесных процессов. Это объясняется тем, что она рассматривает явления переноса в их взаимосвязи и предполагает одновременное описание целого ряда факторов, оказывающих влияние на протекание процесса (температура, давление, наличие электромагнитных полей и т.д.) [1]. В настоящей работе данный метод применен для исследования взаимного влияния сорбирующих ионов при их конкуренции за обменные места.

Реальные промышленные процессы хроматографического разделения аминокислот являются многокомпонентными. Различная эффективность сорбционного извлечения помимо причин, обуславливаемых условиями проведения процесса, природой сорбента и адсорбтива, определяется, как было отмечено выше, взаимозависимой сорбцией компонентов [2]. Совместное присутствие аминокислот в микробиологических средах, промышленных гидролизатах и автолизатах требует описания их поведения при разделении на ионитах. Необходимо отметить, что ранее [3, 4] сорбция аминокислот рассматривалась в приближении к равновесным условиям, тогда как реальные промышленные технологии их выделения представляют собой неравновесные или квазиравновесные процессы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для количественного описания многокомпонентного ионного обмена в рамках термодинамики неравновесных процессов с целью рассмотре-

ния взаимного влияния сорбирующихся ионов нами изучалась изотермическая сорбция ($T = 293 \text{ K}$) смесей триптофана и тирозина в соотношении 1 : 1, а также триптофана и гистидина в том же соотношении на анионите АВ-17-2П в ОН-форме при 10-кратном избытке аминокислот по отношению к емкости навески. Значение рН растворов (12.5–13) обеспечивало наличие двухзарядных анионов аминокислот. Сорбцию проводили в динамических условиях на тонком слое сорбента [5]. Раствор постоянного состава пропускали со скоростью 5 м/ч через центрифужные стаканчики, содержащие по 0.2000 г (± 0.0002) смолы. Данная скорость соответствует реальным промышленным условиям разделения аминокислот. Продолжительность контакта измеряли с точностью 0.5 с. По окончании процесса анионит регенерировали. Регенерационный раствор анализировали спектрофотометрически на содержание аминокислот на приборе "Specord M 40" согласно [6]. Количество воды в фазе сорбента определяли гравиметрическим методом с использованием центрифугирования [5]. Из полученных данных рассчитывали состав анионита и строили зависимость содержания указанных компонентов в анионите АВ-17-2П от времени при контактировании с растворами различного состава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбция аминокислот в данных условиях определяется стадией внутренней диффузии [7]. На потоки сорбирующихся ионов будут оказывать влияния два фактора: диффузия и электрическое поле, возникающее вследствие различия подвижностей ионов. Выражение для потока k -го

иона согласно термодинамики необратимых процессов [8] имеет вид

$$I_k = -\sum_{i=1}^n b_{ki} \left(\text{grad} a_i + z_i a_i \frac{F}{RT} \text{grad} \varphi \right), \quad (1)$$

где a_i – активность k -го иона, z_k – его зарядное число, F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – температура, φ – потенциал электрического поля. Величины b_{ki} пропорциональны феноменологическим коэффициентам. Предположим, что b_{ki} постоянны и для них выполняется соотношение взаимности Онсагера:

$$b_{ki} = b_{ik} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (2)$$

Если пренебречь взаимным влиянием ионов и считать, что диффузия k -го компонента системы определяется только градиентом этого вещества, то из соотношения (1) легко получается уравнение Нернста–Планка, которое фактически является частным случаем уравнения (1):

$$I_k = -b_k \left(\text{grad} a_k + z_k a_k \frac{F}{RT} \text{grad} \varphi \right), \quad (3)$$

где $b_k = D_k$ – коэффициент диффузии k -го иона. Перекрестные коэффициенты b_{ki} ($k \neq i$) имеют смысл коэффициентов взаимодействия между ионами k и i при массопереносе. Коэффициенты, принадлежащие главной диагонали матрицы коэффициентов, b_{ki} ($k = i$) определяются коэффициентами самодиффузии ионов [9].

С учетом принципа макроскопичности [10] выражение (1) можно записать в виде следующего уравнения кинетики:

$$\frac{da_k}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} \sum_{i=1}^n b_{ki} \left[a_{0i} - a_i \left(1 - \alpha_1 z_i \frac{F}{2RT} (\varphi_0 - \varphi) \right) \right], \quad (4)$$

где d – диаметр зерна ионита; α и $\alpha_1 = \text{const}$; a_i и a_{0i} – текущая и равновесная активности i -го иона в твердой фазе; φ и φ_0 – текущее и равновесное значения электрического потенциала; t – время. Данная зависимость аналогична уравнению, выведенному в работе [10] для описания кинетики многокомпонентного ионного обмена, однако, принципиальным отличием выражения (4) является использование коэффициентов взаимодействия, которые учитывают взаимное влияние сорбирующихся ионов.

Величина $\alpha_1(\varphi_0 - \varphi)$ вычисляется при применении к уравнению (4) условия электронейтральности:

$$\begin{aligned} \alpha_1(\varphi_0 - \varphi) &= \\ &= -\frac{2RT}{F} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_k (a_{0j} - a_j) / \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_j z_k a_j. \end{aligned} \quad (5)$$

Для сферического зерна ионообменника константа $\alpha = \pi/3$, и в итоге получаем

$$\begin{aligned} \frac{da_k}{dt} &= \frac{4\pi}{d^2} \sum_{i=1}^n b_{ki} \left[(a_{0i} - a_i) - \right. \\ &\left. - a_i z_i \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_k (a_{0j} - a_j) / \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_j z_k a_j \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Если в выражении (6) положить $\varphi_0 - \varphi = 0$, то получается известное в литературе приближение Глюкауфа [11]. Принципиальный недостаток подхода Глюкауфа – использование в качестве коэффициентов диффузии эффективных величин, зависящих от времени. В макроскопической модели коэффициенты $b_{ki} = D_{kk}$, при $k = i$ являются истинными коэффициентами диффузии ионов, т.е. постоянными величинами.

Следует отметить, что в представлении [10] градиенты концентрации компонентов моделируются по результатам определения содержания сорбированных ионов. Поэтому представляется необходимым ввести в выражение (6) коэффициент пропорциональности, который будет отражать тот факт, что для сильно- и слабосорбирующихся веществ необходимы разные градиенты концентрации для достижения одного и того же количества сорбированного компонента за одинаковые промежутки времени. Таким коэффициентом пропорциональности является константа ионного обмена. С учетом этого выражение (6) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{da_k}{dt} &= \frac{4\pi}{d^2} \sum_{i=1}^n b_{ki} \left\{ \frac{a_{0i} - a_i}{K_{ki}} - \right. \\ &\left. - a_i z_i \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_k (a_{0j} - a_j) / K_{ki} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_j z_k a_j \right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где K_{ki} – константа обмена i -го иона на k -й ион.

Коэффициенты b_{ki} , рассчитанные в ходе работы на основе уравнения (7) и экспериментальных данных для систем анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан (рис. 1) и анионит АВ-17-2П в ОН-форме–гистидин–триптофан (рис. 2), постоянны во всем исследуемом интервале концентраций. Это свидетельствует о том, что полученные кинетические кривые адекватно описываются соотношениями (7), для которых характерны соблюдение феноменологических законов и соотношение взаимности Онсагера $b_{ki} = b_{ik}$ (при $k \neq i$). Более того, сравнивая значения коэффициентов взаимодействия (табл. 1 и 2), можно сделать ряд заключений о взаимном влиянии ионов в процессе сорбции.

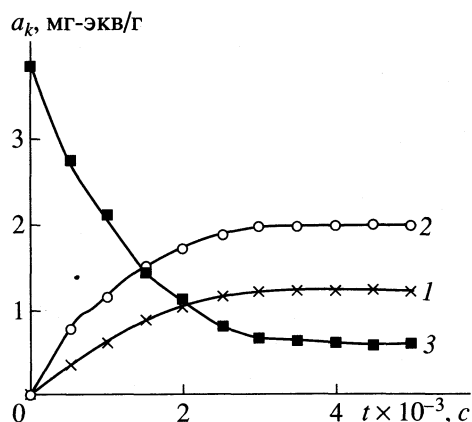


Рис. 1. Кинетические кривые Trp^{2-} (1), Tyr^{2-} (2), OH^- (3) в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан.

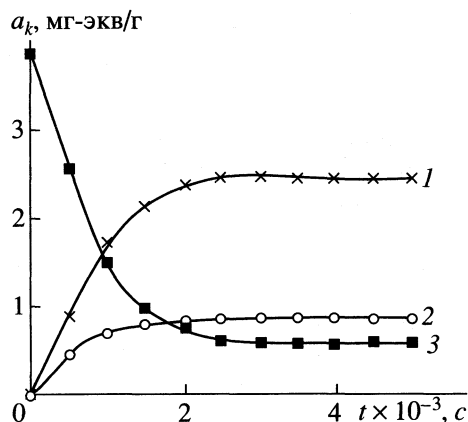


Рис. 2. Кинетические кривые Trp^{2-} (1), His^{2-} (2), OH^- (3) в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–гистидин–триптофан.

Влияние OH^- -ионов на сорбцию аминокислот определяется коэффициентами b_{k3} . Величины коэффициентов b_{13} (взаимодействие ионов Trp^{2-} и OH^-) в обеих рассматриваемых системах имеют близкие значения, что обусловлено одинаковым влиянием OH^- -ионов на сорбцию триптофана [12]. В то же время действие OH^- -ионов на сорбцию тирозина (коэффициенты b_{23} в табл. 1) и гистидина (коэффициенты b_{23} в табл. 2) различно, причем в случае гистидина оно значительно (в качестве критерия сравнения выступает коэффициент b_{13}). Об этом свидетельствует лучшая индивидуальная сорбируемость тирозина на анионите АВ-17-2П в ОН-форме по сравнению с гистидином.

Представляется интересным рассмотреть влияние одной аминокислоты на сорбцию другой. Согласно [3], в смеси тирозина и триптофана происходит нивелирование индивидуальных особенностей аминокислот за счет значительного взаимного влияния. Это подтверждается незначительным отличием коэффициентов b_{12} (взаимодействие ионов Trp^{2-} и Tyr^{2-}), от коэффициентов b_{13} и b_{23} , описывающих влияние OH^- -ионов на сорбцию соответствующих аминокислот (табл. 1). Для смеси гистидина и триптофана наблюдается резкое отличие коэффициентов b_{12} (взаимодействие ионов Trp^{2-} и His^{2-}) от коэффициентов b_{13} и b_{23} (взаимодействие ионов Trp^{2-} и OH^- и ионов His^{2-} и OH^- соответственно), причем как в случае коэффициентов b_{12} и b_{23} , так и в случае коэффициентов b_{12} и b_{13} (табл. 2). Этим обуславливается большее содержание триптофана в фазе сорбента относительно гистидина в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–гистидин–триптофан по сравнению с содержанием тирозина относительно триптофана в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан. Другими словами, различие между коэффициентами b_{12} и коэффициентами b_{13} и b_{23} , подобно коэффициенту избирательности [4],

характеризует эффективность разделения смеси данных аминокислот, и чем оно значительнее, тем лучше проходит процесс разделения и тем быстрее устанавливается ионообменное равновесие.

Таким образом, на основе термодинамики необратимых процессов получены кинетические уравнения для описания многокомпонентного ионного обмена. Взаимное влияние ионов представлено с помощью коэффициентов взаимодействия в соотношениях, описывающих массоперенос сорбирующихся компонентов. На примере систем анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан и анионит АВ-17-2П в ОН-форме–гистидин–триптофан

Таблица 1. Коэффициенты взаимодействия Trp^{2-} (1), Tyr^{2-} (2), OH^- (3) в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан ($\text{см}^2/\text{с}$)

$t \times 10^{-3}, \text{с}$	$-b_{12} \times 10^8$	$-b_{23} \times 10^8$	$-b_{13} \times 10^8$
0.5	8.02 ± 0.03	8.20 ± 0.04	9.06 ± 0.02
1.0	8.02 ± 0.02	8.20 ± 0.05	9.06 ± 0.04
1.5	8.04 ± 0.02	8.12 ± 0.07	9.02 ± 0.03
2.0	8.02 ± 0.01	8.17 ± 0.02	9.08 ± 0.03
2.5	8.04 ± 0.02	8.25 ± 0.06	9.02 ± 0.03
3.0	8.01 ± 0.04	8.22 ± 0.03	9.04 ± 0.05

Таблица 2. Коэффициенты взаимодействия Trp^{2-} (1), His^{2-} (2), OH^- (3) в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–гистидин–триптофан ($\text{см}^2/\text{с}$)

$t \times 10^{-3}, \text{с}$	$-b_{12} \times 10^8$	$-b_{23} \times 10^8$	$-b_{13} \times 10^8$
0.5	5.69 ± 0.05	2.77 ± 0.03	9.09 ± 0.02
1.0	5.67 ± 0.03	2.70 ± 0.05	9.11 ± 0.02
1.5	5.60 ± 0.06	2.74 ± 0.02	9.11 ± 0.03
2.0	5.62 ± 0.04	2.78 ± 0.03	9.11 ± 0.01

стидин–триптофан рассмотрено взаимное влияние аминокислот при совместном присутствии. Полученные результаты позволяют оценить эффективность разделения смесей данных аминокислот. Применяя аппарат термодинамики неравновесных процессов для описания многокомпонентного ионного обмена, можно проводить исследования в области разделения смесей веществ, выделения интересующих компонентов путем введения в систему дополнительных ионов, изменяющих селективность сорбции целевых веществ, а также рассмотреть в дальнейшем влияние температуры (неизотермическая сорбция) и давления (ионная хроматография) на сорбционный процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 121 с.
2. Калинин А.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 103.
3. Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Казначеев А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2220.
4. Хохлов В.Ю., Казначеев А.В., Селеменов В.Ф. // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 137.
5. Селеменов В.Ф., Славинская Г.В., Хохолов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999. 173 с.
6. Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф. и др. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 375.
7. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 182 с.
8. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
9. Николаев Н.П. Физико-химические основы непрерывного ионообменного процесса извлечения стронция из высокоминерализованных растворов: Дис... канд. хим. наук. М., 1993. 251 с.
10. Долгоносков А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудков А.Г. // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 53.
11. Glueckauf E. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 34.
12. Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 283.

**ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 537.533:541.67:546.14

**ФОТОТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ
С ТОНКИХ ПЛЕНОК МАНГАНИТОВ**

© 2001 г. И. В. Крылова, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль

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

Поступила в редакцию 15.05.2000 г.

Исследована фотостимулированная экзоэмиссия (ФСЭ) с эпитаксиальных пленок манганитов $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, обладающих колоссальным магнетосопротивлением. Установлено, что максимумы на температурной зависимости ФСЭ расположены вблизи температур фазовых переходов металл-ферромагнетик \rightarrow полупроводник-парамагнетик. Обнаружена инерционность действия магнитного поля на ФСЭ, обусловленная остаточным ферромагнетизмом пленки.

В последнее время уделяется большое внимание исследованиям смешанных оксидов нового класса – манганитов со структурой перовскита типа $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, обнаруживающих колоссальное магнетосопротивление (КМС) [1, 2]. Наблюдаемый эффект резкого снижения электрического сопротивления (R) материала в присутствии магнитного поля (H) характеризуется отношением

$$R_m = [R(0) - R(H)]/R(H),$$

где $R(0)$ и $R(H)$ – сопротивление в отсутствие магнитного поля и в приложенном магнитном поле. Появление большого числа работ, посвященных этим соединениям, обусловлено возможностью их практического применения в качестве сенсоров магнитного поля, в магнитной записи и других магнитных и электрических устройствах [3]. Особое внимание уделяется исследованию магнитных и электронно-транспортных свойств тонких пленок, обнаруживающих высокое значение КМС.

Манганиты $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ обнаруживают фазовый переход из ферромагнитного состояния с металлической проводимостью в парамагнитное состояние полупроводника или изолятора при температурах T_c , T_p (T_c – температура Кюри при переходе металл-ферромагнетик (МФ) \rightarrow полупроводник-парамагнетик (ПП), T_p – температура максимального значения ρ на температурной зависимости удельного электросопротивления при переходе металл-полупроводник или металл-изолятор). Температуры T_c и T_p могут как совпадать, так и различаться, но только при температурах фазовых переходов наблюдается КМС.

Явление низкотемпературной (4–700 К) экзоэмиссии электронов и ионов весьма чувствительно к фазовым переходам I и II рода в объеме и на поверхности твердых тел. Экзоэмиссия – нестационарная эмиссия электронов и ионов – происходит с поверхности металлов, полупроводников

и диэлектриков после различных воздействий на них и обладает значительной инерционностью. При последующем освещении из области длин волн, превышающих границу фотоэффекта, или нагревания в линейном режиме происходит фотоили термостимулированная эмиссия (ФСЭ, ТСЭ). При нагревании и одновременном освещении интенсивность ТСЭ усиливается, при этом наблюдаются пики фототермостимулированной эмиссии (ФТСЭ), характеризующие энергетический спектр уровней локализации электронов на поверхности. Пики ТСЭ (ФТСЭ), как правило, расположены при температурах структурных фазовых переходов (СФП) на поверхности твердых тел [4]. В работе [5] найдено соответствие между T_c , температурами СФП и пиками экзоэмиссии для пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) типа Y–Ba–Cu–O.

Ввиду высокой чувствительности при регистрации в режиме счета импульсов, в ходе более подробных исследований экзоэмиссия позволит определять значения T_c , T_p переходов манганитов в зарядово-упорядоченное состояние, оценивать ширину и “структуру” динамических фазовых переходов в широком интервале температур (77–700 К). При этом требуются образцы весьма малых размеров, ограниченных фокусировкой светового луча. Экзоэмиссия оказывается чувствительной к действию слабых магнитных полей (до 70 Э). Эти особенности экзоэмиссии дополняют исследования манганитов традиционными методами измерений электросопротивления и магнитной восприимчивости при действии достаточно сильных магнитных полей.

Тонкие пленки манганитов с КМС имеют электросопротивление на несколько порядков величины больше, чем объемные образцы того же состава, что важно для практического использования. Цель настоящей работы – синтез и исследование

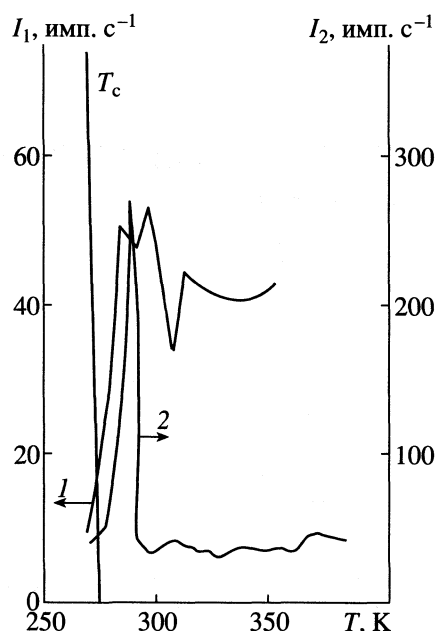


Рис. 1. Фототермостимулированная эмиссия с образца LSM: 1 – первая ($\lambda = 313$ нм), 2 – вторая ($\lambda = 257$ нм) серии измерений; T_c – температура фазового перехода ФМ \rightarrow ПП.

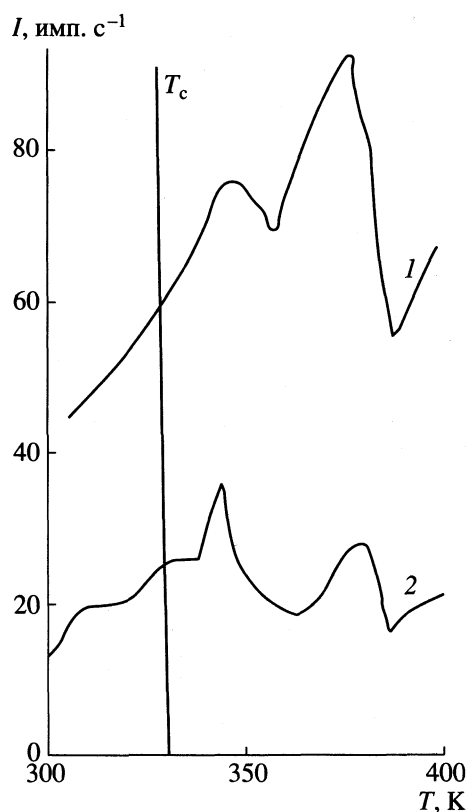


Рис. 2. Фототермостимулированная эмиссия с образца LPSM: 1 – первая, 2 – вторая серии измерений при $\lambda = 313$ нм; T_c – температура фазового перехода ФМ \rightarrow ПП.

экзоэмиссии с эпитаксиальных пленок с КМС состава $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ (LSM) и $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPSM) с $T_c = T_p$ в области температур $T \geq 270$ К и сопоставление полученных результатов с данными измерений магнитной восприимчивости (T_c) и электросопротивления (T_p).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпитаксиальные пленки манганитов со структурой перовскита (LSM и LPSM) получали методом химического нанесения пленок из паров металлоорганических соединений из дивалоилметанатов соответствующих металлов на монокристаллической подложке LaAlO_3 (001) в реакторе с индуктивным нагревом подложки. После осаждения пленки подвергали отжигу в атмосфере кислорода при температуре нанесения (750°C) в течение 0.5 ч. Намагниченность тонких пленок LSM определяли с помощью СКВИД-магнетометра, а электросопротивление – четырехзондовым методом [6, 7]. Температуры фазовых переходов для пленки LSM составляли $T_c = T_p = 270$ К. Для пленки LPSM температуру T_c определяли по наблюдению ферромагнитного (ФМ) резонанса на спектрометре “Bruker”; она составляла 330 К. Размеры образцов, используемых для регистрации экзоэмиссии, составляли $2.5 \times 3 \times 1$ мм. По данным рентгенолокального микроанализа толщина пленок составляла ≈ 300 нм. (Метод основан на измерении ослабления сигнала компонентов подложки LaAlO_3 .)

Экзоэмиссию регистрировали в вакууме 10^{-4} Па вторично-электронным умножителем ВЭУ-6 в интервале 278–620 К. При подаче на детектор положительного потенциала регистрировали поток отрицательных зарядов. Приложение поперечного магнитного поля между образцом и ВЭУ позволяло идентифицировать электронную и ионную компоненты в потоке зарядов. ФТСЭ исследовали при нагревании образцов в линейном режиме со скоростью 7 К/мин при одновременном освещении светом ртутно-кварцевой лампы через узкополосные фильтры с $\lambda = 313$ или 257 нм в разных сериях экспериментов. Предварительно образцы дважды нагревали до 620 К для удаления газов, адсорбированных в ходе приготовления и хранения образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены результаты регистрации ФТСЭ для двух серий измерений, проведенных на двух разных образцах LSM одной и той же серии приготовления. Видно, что общий ход ФТСЭ воспроизводится, но максимум интенсивности оказывается несколько сдвинутым (на ~ 30 К) по отношению к T_c в область повышенных темпера-

тур. Ширина пика на полувысоте (кривая 2) составляет ≈ 20 К. На рис. 2 представлены результаты тех же измерений для пленки LPSM. Для этих двух серий измерений наблюдается двоякий максимум ФТСЭ ($\lambda = 313$ нм), ширина которого на полувысоте составляет не менее 40 К (первая серия измерений). Сдвиг максимумов ФТСЭ по температурной шкале по отношению к T_c может быть обусловлен тем, что экзэмиссия регистрируется в режиме линейного повышения температур, тогда как измерения сопротивления производятся при ступенчатом повышении температуры до установления стационарного значения ρ при каждой из заданных температур.

Смещение пиков ФТСЭ по отношению к T_p и T_c может быть обусловлено и разрушением ближнего магнитного порядка, обусловленного действием внутреннего локального молекулярного поля, возникающего вследствие обменных взаимодействий (“поле Вейсса”). Температура Кюри–Вейсса $T_{cv} = C\lambda$ (где C и λ – константа Кюри и постоянная молекулярного поля Вейсса) может значительно превышать точку Кюри.

Согласно концепции, развиваемой в [8], пики ТЭСЭ (или ФТСЭ) в области температур фазовых переходов обусловлены неустойчивостью структуры, образованием и разрывом напряженных связей, приводящим к возникновению “возбужденных состояний” – слабосвязанных электронов и ионов. Релаксация возбуждений, происходящая с выделением энергии, сопровождается выходом за пределы кристалла слабосвязанных электронов (экзоэлектронов) и ионов. Дополнительная энергия (≥ 4 эВ) поставляется за счет фотостимуляции. Напряженность электрического поля между эмиттером и входом в детектор экзоэлектронов составляет ≈ 200 В/см. Приложение поперечного магнитного поля ($H = 70$ Э) позволило установить, что в области $T_c = T_p$ испускаются фотоэлектроны.

При регистрации ФТСЭ в интервале температур, близких к T_c , нами был обнаружен “эффект последействия” поперечного магнитного поля, приложенного между пленкой и детектором, т.е. вдоль плоскости пленки. Приложенное магнитное поле отклоняло электроны, так что могла регистрироваться только ионная компонента, которая в данном случае не обнаружена. Эффект последействия магнитного поля для исследованных в данной работе пленок с КМС иллюстрируется на рис. 3. В качестве примера приведены результаты регистрации ФТСЭ при постоянной температуре вблизи T_c (при $T = 278$ К) для образцов манганитов LSM (кривая 1) и в области $T < T_c$ для пленки LPSM (кривая 2). Кривые 1 и 2 получены после прогрева образцов в линейном режиме до 620 К для удаления слоя адсорбированных газов,

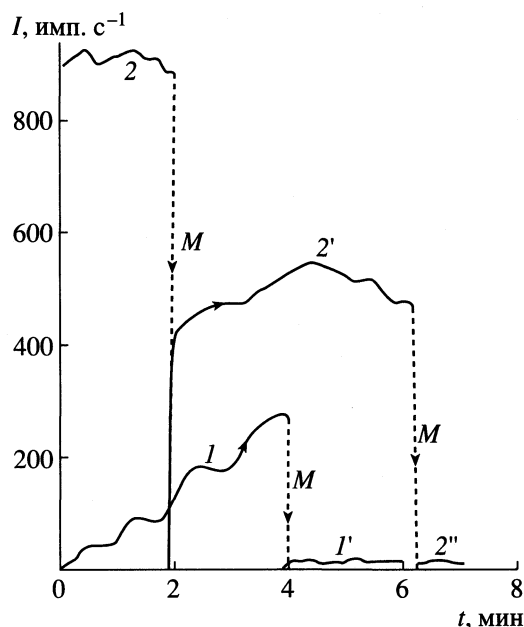


Рис. 3. Влияние магнитного поля на интенсивность ФТСЭ с пленок LSM (1) и LPSM (2); $\lambda = 257$ нм, $T = 278$ (1) и 310 К (2); M – точка приложения магнитного поля, участки кривых 1', 2', 2'' – после снятия магнитного поля.

препятствующих испусканию ФТСЭ с манганитов. Видно, что действие магнитного поля, приложенного поперек траектории фотоэлектронов, но вдоль пленки, приводит к резкому снижению интенсивности эмиссионного тока практически до фонового значения. Однако после снятия магнитного поля интенсивность ФТСЭ может нарастать до некоторого уровня, который ниже исходного (участок 2' кривой 2), а при вторичном кратковременном действии магнита вновь резко спадает до уровня фона.

В работе [7] при исследовании температурной зависимости электросопротивления эпитаксиальной пленки с КМС состава $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ на подложке LaAlO_3 в отсутствие и в присутствии магнитного поля $H = 1$ Тл обнаружили явление гистерезиса. Результат объяснили наличием остаточного магнетизма в образце: ферромагнитное состояние в пленке может быть заморожено после охлаждения в магнитном поле ($H = 1$ Тл) и сохраняться при последующем нагревании в отсутствие поля (интервал 10–150 К, $T_p = 85$ К). В нашем случае влияние магнитного поля на интенсивность ФТСЭ с исследованных пленок манганитов наблюдается при гораздо более слабом магнитном поле и обусловлено взаимодействием магнитного момента образца с носителями зарядов [9]. Магнитное поле, приложенное параллельно плоскости пленки, препятствует выходу электронов под действием электрического поля слабой напряженности в направлении детектора

ВЭУ, перпендикулярном плоскости пленки. Наведенный остаточный магнитный момент образца сохраняется при температурах, близких к T_c , в течение длительного времени после снятия поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao C.N.R., Cheetham A.K. // Sci. 1996. V. 272. P. 369.
2. Горьков Л.П. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 6. С. 665.
3. Kryder M.H., Messner W., Cartley L.R. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 4485.
4. Górecki T. // Revista Latinoam. de Metallurgia y Mater. 1987. V. 7. № 1–2. P. 3.
5. Крылова И.В., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р. // Неорг. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 475.
6. Горбенко О.Ю., Демин Р.В., Кауль А.Р. и др. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 2. С. 290.
7. Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Babushkina N.A., Belova L.M. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7(5). P. 747.
8. Крылова И.В. Химическая электроника. М.: Изд-во МГУ, 1993. 160 с.
9. Canedy C.L., Ibsen K.B., Gang Xiao et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79(8). P. 4546.

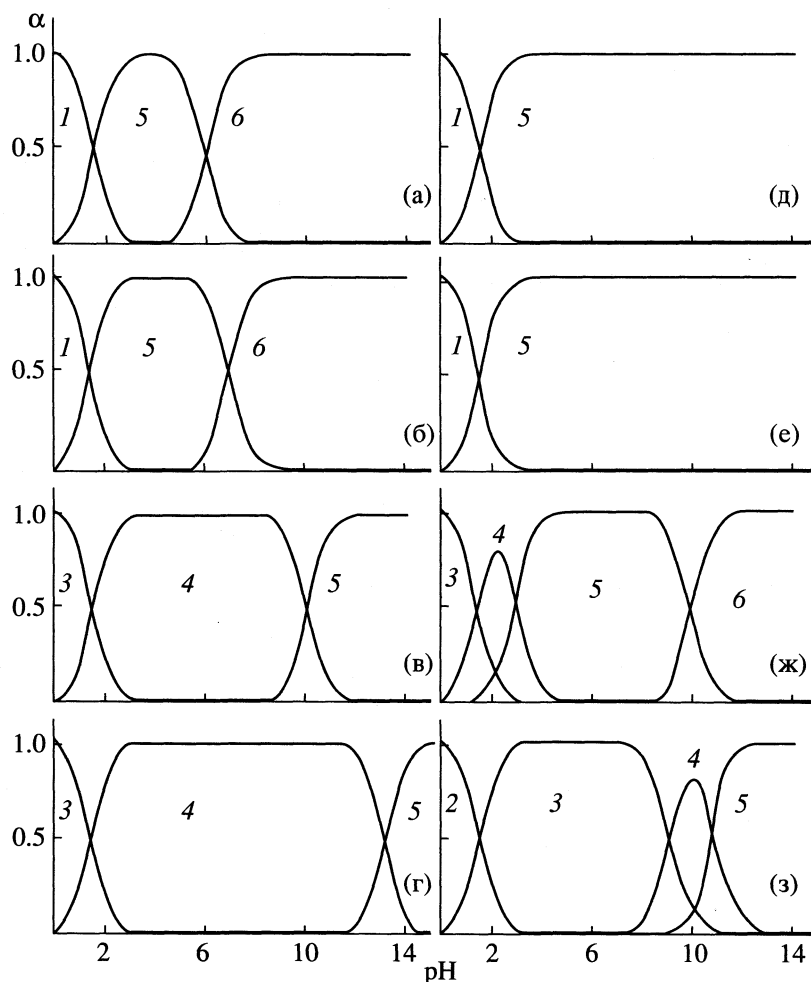


Рис. 1. Характеристика ионных форм фосфолипидов в водных растворах при изменении величины рН; а – ФК, б – КЛ, в – ФЭА, г – ФХ, д – ФИ, е – ФГ, ж – ФС, з – ФААГ. 1 – незаряженная молекула; 2 – двухзарядный катион; 3 – однозарядный катион, 4 – цвиттер-ион, 5 – анион, 6 – двухзарядный анион.

Выделение ФЛ методом ТСХ осуществляли на пластинках марки Армсорб ТСХ-10 размером 60×100 мм в присутствии смеси хлороформ–этанол–вода (65 : 25 : 4). Хроматографическое разделение ФЛ методом ВЭЖХ проводили на приборе “Laboratomi Pristroje” (Чехия) с использованием колонок “Separon-NH₂” (3.3×150 мм) с размером частиц 7 мкм. Подвижной фазой (ПФ) служила смесь гептан–пропанол-2 (ИПС) (1 : 1). Расход ПФ 0.5 мл/мин. Аналитическая длина волны – 254 нм [1, 2, 5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

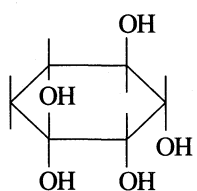
В табл. 1 и на рис. 1 представлены ионные формы некоторых ФЛ (при $\text{pH} < 1.0$) и распределительные диаграммы их в зависимости от рН. Из табл. 1 следует, что ФЛ по их ионному состоянию при $\text{pH} < 1.0$ можно разделить на три группы. К первой относятся ФК, ФИ, ФГ, КЛ, которые в этом интервале рН находятся преимущественно в

виде незаряженных молекул; ко второй – ФХ, ФЭ, ФС, присутствующие в основном в виде однозарядных катионов; к третьей – ФААГ с лизинным фрагментом, находящиеся в виде двухзарядных катионов.

ФГ и ФИ, являющиеся одноосновными протолитами, при $\text{pH} \geq 3.0$ присутствуют в виде однозарядных анионов. ФК и КЛ в интервале $3.0 \leq \text{pH} \leq 6.5$ находятся также в виде однозарядных анионов, а выше этих значений рН – в виде двухзарядных анионов. Для ФХ, ФЭ, ФС, ФААГ характерна биполярная функция, причем ФХ^{\pm} и ФЭ^{\pm} присутствуют в широком интервале рН, а ФС^{\pm} и ФААГ^{\pm} – при рН 2 и рН 10 соответственно. Следовательно, ФХ, ФЭ, ФК и КЛ по состоянию их ионных форм можно отнести к протолитам, диссоциирующим в растворах по двум ступеням. ФС и ФААГ существуют в виде четырех ионных форм.

В соответствии с представленными диаграммами при рН 4 (в цитратном буфере) присутст-

Таблица 1. Ионные формы фосфолипидов при различных значениях pH (K_i – константы протолиза функциональных групп и ФЛ)

Фосфолипиды	R_3	pK_i [6]
ФК		1.8 ($\geq PO_2H_2$) 6.2 ($\geq (PO_2H^-)-$)
ФХ	$(CH_2)_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$	1.5 ($\geq POH$) 13.0 ($\overset{+}{N}(CH_3)_3$)
ФЭА	$(CH_2)_2\overset{+}{NH}_3$	1.5 ($\geq P-OH$) 10.0 ($\overset{+}{NH}_3$)
ФГ	$\begin{array}{c} -CH_2 \\ \\ CHOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	1.6 ($\geq P-OH$)
ФИ		1.6 ($\geq P-OH$)
ФС	$\begin{array}{c} -CH_2 \\ \\ CH-COOH \\ \\ \overset{+}{NH}_3 \end{array}$	1.5 ($\geq P-OH$) 3.0 COOH 10.0 ($\overset{+}{NH}_3$)
ФААГ с остатком лизина	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2 \\ \\ CH-C(=O)-O- \\ \\ \overset{+}{NH}_3 \end{array}$ $\overset{+}{NH}_3-(CH_2)_4-$	1.5 ($\geq P-OH$) 8.95 ($\alpha\overset{+}{NH}_3$) 10.5 ($\delta\overset{+}{NH}_3$)
КЛ	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ OH \quad CH-OH \\ \quad \\ R_2-OC-CHO-CH_2-O-P-O-CH_2 \\ \quad \\ O \quad O \\ \quad \\ CH_2O \quad O \\ \quad \\ CO \quad R_1 \end{array}$	1.7 ($\geq P-OH$) 6.0 ($\geq P-OH$)

вуют преимущественно однозарядные анионы ФГ⁻, ФИ⁻, ФК⁻ (вместе с ФК²⁻), КЛ⁻, ФС⁻ (вместе с ФС[±]); bipolarные ионы ФХ[±]; ФЭА[±], катионы ФААГ⁺. При наложении электрического поля ФК, ФГ, ФИ, КЛ движутся в анодную область (табл. 2). Кроме того, в анодной части ВЭФ обнаружены ФС (который обладает в условиях опыта наименьшей электрофоретической подвижностью) и предположительно лизофосфатидилглицерин (ЛФГ). В катодной области обнаружены ФХ, ФЭА, ФААГ и предположительно лизофосфатидилхолин и лизофосфатидилэтаноламин.

В результате многократных операций по электрофоретическому разделению и элюированию водой накоплены достаточные количества ФХ; ФЭА; ФС; ФААГ; ФК; КЛ; ФГ и ФИ для исследования их методом ТСХ и ВЭЖХ (табл. 3). Наименьшей подвижностью обладает кардиолипин, что можно объяснить наличием в его молекуле четырех гидрофобных остатков жирных кислот (для других ФЛ таких остатков в молекуле два) [1, 6]. Следует отметить, что проверка отдельных электрофоретических зон на зольность показала отсутствие минеральных компонентов в ФХ,

Таблица 2. Электрофоретическое разделение ФЛ на бумаге Filtrak-17

L, см	Окраска с			ФЛ
	Р6Ж	НН	ФМК	
Анодная зона				
27.3	Пур.	–	–	ФК
15.4	Г	–	–	ЛФГ
13.1	Г	–	С	ФГ
4.8	Г	–	С	ФИ
3.5	Г	–	С	КЛ
1.7	Пур.	Р–Л	С	ФС
Катодная зона				
1.7	О	Ф	Т.С.	ФХ
3.1	Пур.	Р–Л	–	ФЭА
6.2	Ж	Р–Л	Т.С.	ЛФХ
18.7	Пур.	Р–Л	–	ЛФЭА
20.4	–	Р–Л	С	ФААГ
28.3	–	Ж	С	?

Примечание. Время экспонирования 60 мин, L – длина пробега. Окраска: Р – розовая; С.С. – светло-синяя; С – синяя; Т.С. – темно-синяя; Ф – фиолетовая; Ж – желтая; Р–Л – розовато-лиловая; Пур – пурпурная; О – оранжевая; Г – голубая. Для ЛФГ, ЛФХ и ЛФЭА кроме качественных реакций и большей (по сравнению с обычными формами ФГ, ФХ и ФЭА) подвижностью в электрическом поле, других достоверных данных об отнесении этих компонентов к лизоформам нами пока не найдено.

ФЭА и ФС. Последнее свидетельствует о том, что в выбранных условиях электрофореза происходит разрушение комплексов металлов с ФЛ. Этот факт позволяет несколько по иному интерпретировать имеющиеся в литературе [1, 2] данные о гидратации и некоторых других характеристиках ФЛ.

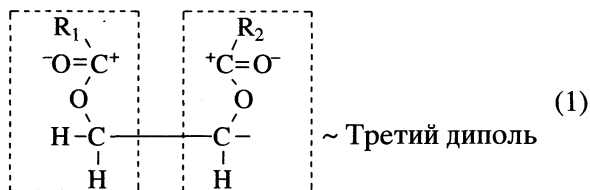
Таблица 3. Разделение ФЛ методами ВЭЖХ и ТСХ

Зона	R _f	Окраска				τ, мин	ФЛ
		Р6Ж	НН	ФМК	Иод		
1	0.09	Г	–	С	+	1.0	КЛ
2	0.17	–	Ф	С	+	–	ФААГ
3	0.37	Г	–	С	–	2.7	ФИ
4	0.46	О	Ф	Т.С.	–	1.2	ФХ
5	0.63	Пур.	Р–Л	С	–	–	ФС
6	0.78	Пур.	–	Р–Л	С	1.4	ФЭА
7	0.83	Г	–	С	–	–	ФГ
8	0.98	Ж	–	С.С.	+	5.3	ФК

Примечание. Обозначения аналогичны табл. 1 и 2. Время разгонки методом ТСХ составляет 50 мин, τ – время удерживания в методе ВЭЖХ.

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры ФХ[±]; ФЭА[±]; ФС[–]; ФИ[–] и КЛ[–]. Для сравнения приведены (штриховыми линиями) ИК-спектры ФХ, ФЭА; ФС; ФИ из [1]. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет наличие во всех полученных нами спектрах полос поглощения, характерных для колебаний гидратной воды различной степени связанности (3600–3160 см^{–1}) [8, 10, 11]. Полосы 3600, 3560 и 3480 см^{–1} относятся к валентным колебаниям неполностью ассоциированной воды, т.е. с одной, двумя или тремя Н-связями [8, 9, 11]. В данном случае может проявляться влияние гидрофобных радикалов ФЛ [10, 11].

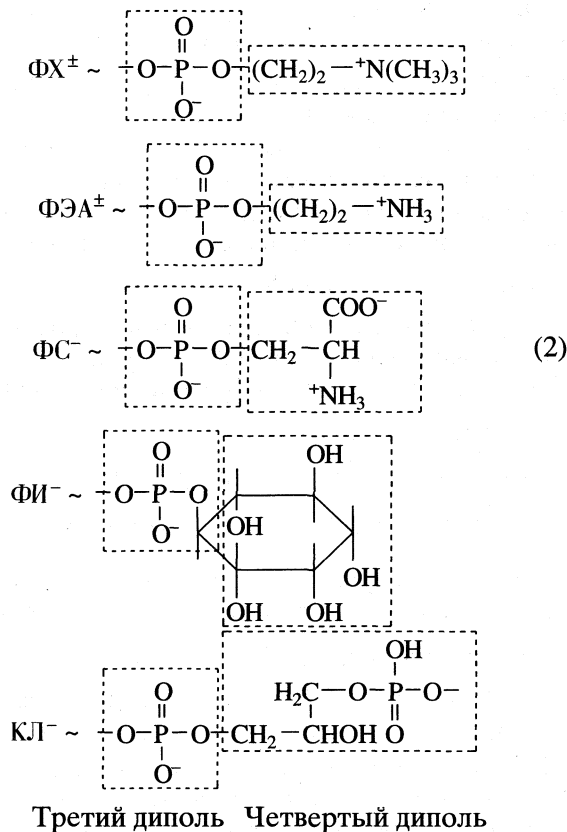
Следует заметить, что на частоты поглощения воды влияет ионная форма ФЛ, внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия. Если исходить из строения гидрофильных групп ФЛ, то можно полагать, что любой фосфолипид имеет не менее трех диполей. При этом две эфирные связи жирных кислот образуют два идентичных диполя в ФХ, ФЭА; ФС и ФИ, в которых кетонная группа (δ⁺)C=O(δ[–]) имеет отрицательный избыточный заряд [1, 6, 12]:



Первый диполь Второй диполь

Наличие таких групп подтверждается пиками небольшой интенсивности при 1760–1745 см^{–1} (ν_{C=O} в кетонах) [8, 10, 11]. Для КЛ характерны четыре подобных диполя [6], что в определенной мере объясняет большую интенсивность максимумов при 3420, 3372 см^{–1} (характерных для ассоциатов “вода–вода” с нарушенной структурой и “вода–кетонная группа” [8, 11] соответственно). Третий

и четвертый диполи фосфолипидов представляют собой сложные образования из фосфатной группы $-PO_3$ и групп: триметиламмонийной (ФХ $^\pm$); этаноламинной (ФЭА $^\pm$); сериновой (ФС $^-$); инозитоловой (ФИ $^-$) и протонированной фосфатной группы в КЛ $^-$ [1, 6]:



Депротонированная фосфатная группа $\cong P-O$ дает колебания при $1100-1040 \text{ см}^{-1}$ [8, 11] и проявляется в спектрах всех ФЛ. В спектре депротонированной фосфатной группы проявляется также интенсивный максимум при 1150 см^{-1} (характерный и для протонированных групп $\cong P-OH$), который относят к валентным колебаниям $\cong P=O$. Общий вид спектров в области $3400-3220 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что депротонированная фосфатная группа образует аквакомплексы различной степени устойчивости. Максимумы при $3265-3226 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям H_2O , ассоциированной с группами $\cong P-O$ (рис. 2, 3) [8, 10, 11]. Можно полагать, что прочность ассоциации $\cong P-O \cdots H_2O$ в определенной степени зависит от присоединенных к фосфорным группам остатков полиола (ФИ, КЛ), азотистого основания (ФХ, ФЭА) или аминокислоты (ФС).

Полосы при 1217 см^{-1} в спектре КЛ (рис. 3б) отсутствуют на других ИК-спектрах ФЛ, что свидетельствует о наличии в КЛ $^-$ протонированной фосфатной группы (в отличие от ФХ, ФЭА, ФС и ФИ). Как известно [8, 10, 11], $\cong P-OH$ взаимодей-

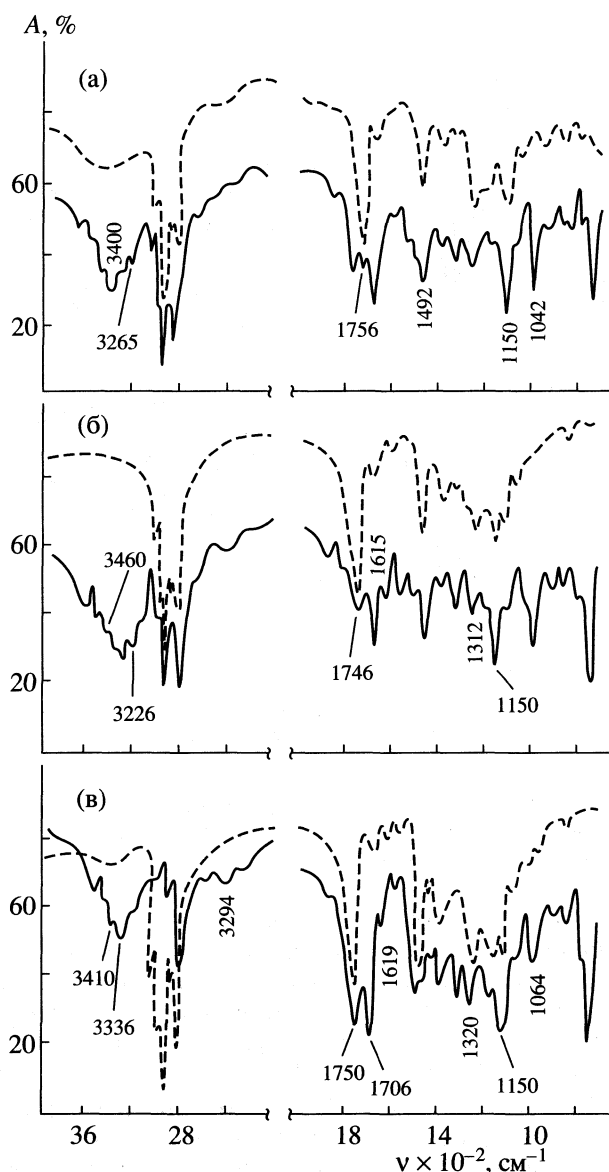
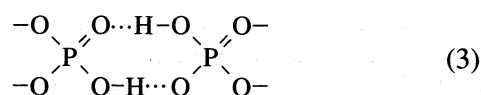


Рис. 2. ИК-спектры фосфолипидов, содержащихся в отдельных электрофоретических зонах фосфолипидного концентрата (A – пропускание, ν – волновое число); а – ФХ; б – ФЭА; в – ФС.

Штриховыми линиями обозначены ИК-спектры ФХ, ФЭА и ФС из [1].

ствует с водой, образуя ассоциаты. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектре КЛ $^-$ интенсивного максимума 3320 см^{-1} (валентные колебания H_2O , связанной с $\cong P-OH$ группами) [10, 11]. В ИК-спектре КЛ $^-$ имеется широкая полоса при 2317 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп $-OH$ в $O=P-OH$ -группировках с прочными водородными мостиками типа



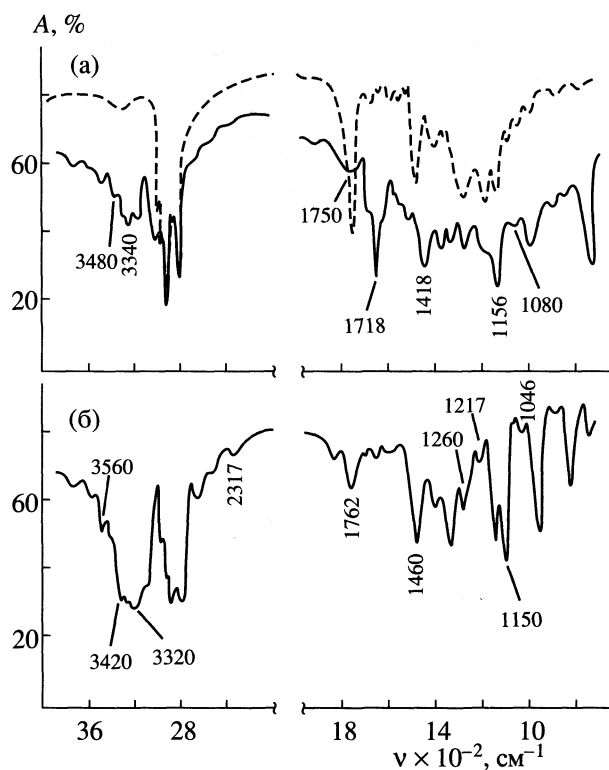


Рис. 3. ИК-спектры ФИ (а) и КЛ (б). Обозначения аналогичны рис. 2. Штриховой линией на рис. 3а обозначен ИК-спектр ФИ из [1].

Это подтверждается наличием полос при 1260 см^{-1} , характерных для колебаний групп ОН в самих водородных мостиках, образующих сетки гидратных структур [11]. Возможно, это вызвано образованием межмолекулярных ассоциатов гидрофильными группами КЛ⁻.

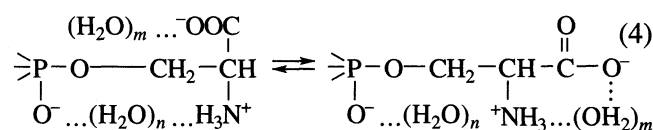
Для ИК-спектров ФИ⁻, содержащего полиоловый фрагмент, также характерно образование аквакомплексов не только с фосфатной группой, но и со спиртовыми группами инозитола (пики в области $3350\text{--}3340\text{ см}^{-1}$; кривая а, рис. 3) [10, 11]. Таким образом, можно говорить о том, что характерные различия в гидратации рассматриваемых фосфолипидов обусловлены в основном присоединенными к фосфатным группам полиольными остатками (т.е. четвертым диполем).

Еще более ярко подобные эффекты проявляются, когда в ФЛ присутствуют остатки азотистых оснований и аминокислот (ФХ, ФЭА, ФС) (рис. 2). В ИК-спектрах ФХ[±], ФЭА[±] и ФС⁻ (табл. 1, рис. 1, схема 2) колебания, характерные для аминогрупп, проявляются в виде пиков, отмеченных для заряженных азотсодержащих группировок:

$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$; $-\overset{+}{\text{NH}}_3$; $-\text{CH}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$. Заряженное четвертичное аммониевое основание не имеет характеристических полос [8, 11], однако при образовании биполярных ионов с участием

гидратных структур дает интенсивное поглощение при $3360\text{--}3320\text{ см}^{-1}$ [11]. Поэтому для ФХ имеют место максимумы при 3336 см^{-1} , свидетельствующие о наличии группировки $\cong\text{P}-\text{O}^-\dots(\text{H}_2\text{O})_n\dots\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ [1, 11]. В ИК-спектрах ФЭА[±] первичные аминогруппы также образуют в гидратном состоянии биполярные ионы с фосфатными группами $\cong\text{P}-\text{O}^-\dots(\text{H}_2\text{O})_n\dots\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$. Вероятно они обладают несколько большей энергией, чем в ФХ[±], так как максимумы для подобных ассоциатов проявляются при $\nu = 3312\text{ см}^{-1}$ [10, 11]. Кроме того, при 1615 и 1312 см^{-1} проявляются хорошо выраженные полосы (рис. 2б), характерные для $\delta_{\text{ас}}$ и $\delta_{\text{с}}$ колебаний $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ [8, 11].

В ФС⁻ группа Р-ОН испытывает конкурирующее влияние со стороны COO^- -группы при трансформации протона к $-\text{NH}_2$ серинового радикала:



В ИК-спектрах ФС⁻ проявляются хорошо выраженные полосы 1573 ($\delta_{\text{ас}} \text{COO}^-$); 1346 ($\delta_{\text{с}} \text{COO}^-$) при наличии 1620 ($\delta_{\text{ас}} \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$); 1320 ($\delta_{\text{с}} \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$) и 1109 ($\nu_{\text{ас}} \cong\text{P}-\text{O}^-$) см^{-1} . Обращает внимание появление в ИК-спектрах ФС⁻ интенсивного максимума 1706 см^{-1} ($\nu \text{C}=\text{O}$ в недиссоциированных группах COOH) [8, 10, 11]. Это дополнительно свидетельствует о сильной акцепторной способности $-\text{COO}^-$ по отношению к протонам $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ серинового радикала и справедливости схемы (4). На основании вышеизложенного, максимумы при 3368 и 3330 см^{-1} (H_2O ассоциированная) могут быть отнесены как к аквакомплексам $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 \dots \text{OH}_2$, так и к аквакомплексам $\cong\text{P}-\text{O}^-\dots\text{H}_2\text{O}$ [10–11]. Для ассоциатов $\text{OH}_2 \dots -\text{OOC}^-$ (или $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HOOC}^-$) в ИК-спектре ФС характерны полосы поглощения в области 2492 см^{-1} , которые отсутствуют в спектрах других ФЛ [10, 11].

При интерпретации ИК-спектров ФЛ мы не акцентировали внимание на описании колебаний, характерных для алкановых и алкеновых остатков (т.е. гидрофобной части фосфолипидов). Это связано с тем, что в литературе по этому поводу имеются общеизвестные и достоверные данные [1, 8, 10, 11].

В табл. 4 представлены некоторые термодинамические параметры, характеризующие гидратацию индивидуальных ФЛ. Из этих данных следует, что наиболее прочные ассоциаты вода образует с депротонированными фосфатными группировками во всех ФЛ. Энергия связи воды с карбокси-

Таблица 4. Некоторые термодинамические параметры Н-связей в аквакомплексах фосфолипидов по данным ИКС

ν , см^{-1}	$\Delta\nu$	$E_{\text{Н}}$, кДж/моль	R , Å
Фосфатидилхолин (ФХ [±])			
3610	90	6.38	2.82
3480	220	15.64	2.79
3400	300	21.30	2.77
3336	64	25.87	(2.95)
3265	435	30.92	2.74
Фосфатидилэтаноламин (ФЭА [±])			
3612	88	6.26	2.82
3522	178	12.62	2.80
3460	240	17.06	2.78
3384	316	22.46	2.77
3312	88	27.58	(2.91)
32.26	474	33.70	2.73
Фосфатидилсерин (ФС ⁻)			
3500	200	14.22	2.79
3410	290	20.61	2.77
3368	32	23.60	(2.99)
3330	70	26.30	2.95
3220	480	34.12	2.73
2492	1208	85.87	2.54
Фосфатидилинозитол (ФИ ⁻)			
3536	164	11.66	2.80
3480	220	15.64	2.79
3405	295	20.97	2.77
3340	360	25.59	2.76
3238	462	32.84	2.74
Кардиолипин (КЛ ⁻)			
3607	93	661	2.82
3560	140	9.95	2.81
3420	280	1990	2.78
3372	328	23.31	2.77
3320	380	27.01	2.75
3260	440	31.28	2.74

Примечание. $\nu_{\text{O} \dots \text{HO}}^{\circ} = 3700$, $\nu_{\text{NH} \dots \text{O}}^{\circ} = 3400 \text{ см}^{-1}$ [13], $\Delta\nu = \nu^{\circ} - \nu$, см^{-1} . Расчет $E_{\text{Н}}$, $R_{\text{ОН} \dots \text{O}}$ проводился по формулам, представленным в [10] и [13]. Значения $R_{\text{N} \dots \text{OH}}$ даны в скобках.

латными группами в $\Phi\text{С}^-$ близка к значениям $E_{\text{ОН} \dots \text{O}}$ в кристаллогидратах [10, 11, 13].

Таким образом, установлено, что решающее влияние на гидратирование ФЛ оказывает не только природа полярных групп, но и их ионное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П. Фосфолипиды растительных масел. М.: Агропромиздат, 1986. С. 256.
2. Бергельсон Л.Д., Дятловицкая Э.В., Молотковский Ю.Г. Препаративная биохимия липидов. М.: Наука, 1981. С. 256.
3. Гааль Э., Медьешин Г., Верецкеи К. Электрофорез в разделении биологических макромолекул / Под ред. В.И. Розенгарта. М.: Мир, 1982. С. 446.
4. Хайс И.М., Мацек К. Хроматография на бумаге. М., 1962. С. 851.
5. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. А. Хенмен и др. М.: Мир, 1988. С. 688.
6. Ленинджер А. Биохимия. М.: Мир, 1976. С. 957.
7. Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Крисилов В.Л. Расчет степени протонизации веществ, имеющих лабильных заряд в водных растворах. М., 1983. 135 с. – Деп. ОНИИТЭХИМ. 14.02.83 № 203 ХП-Д 83. Библ. Указ Деп. в ВИНТИ, 1983. № 6.
8. Казицина Л.А., Куплетская М.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 238.
9. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров / Под ред. А.Г. Сергеева. Л.: ВНИИЖ, 1975. Т. 1. Кн. 1. С. 8–126; Т. 3, С. 26–38.
10. Пиментелл Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь / Под ред. В.М. Чулановского. М.: Мир, 1964. С. 462.
11. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. С. 208.
12. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. С. 520.
13. Селеменев В.Ф. Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1993.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.124–13

**ПАРАМЕТРЫ МАССОПЕРЕНОСА ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ЧАСТИЦ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ЛОКАЛИЗАЦИИ
В ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ**

© 2001 г. А. А. Ходяков, Е. И. Саунин, В. В. Громов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 22.02.2000 г.

С использованием методов ИК-спектроскопии и радиоактивных индикаторов изучены условия стабилизации и параметры массопереноса водородсодержащих частиц в щелочноборатных стеклах состава Me_2O ($Me = Li, Na, K, Rb$)– B_2O_3 . Установлено, что параметры водородной связи в этих стеклах зависят от физико-химических свойств щелочного иона. Показано также, что в отличие от поверхности, в объеме стекла гидроксил-ионы стабилизируются в изолированном состоянии. Выяснено, что процесс массопереноса водородсодержащих частиц является диффузионно-контролируемым. Определены параметры диффузии для всех изученных стекол. Обсуждено влияние физико-химических свойств стеклообразователя, в частности его протооакцепторной способности, на параметры массопереноса.

Перспектива использования стеклообразных протонных проводников в устройствах накопления энергии (топливные элементы, химические источники тока) и преобразования информации (электрохромные ячейки, хемотропные приборы) вызывает необходимость изучения особенностей стабилизации и параметров транспорта водорода (водородсодержащих частиц) в стеклах. В настоящей работе изучены параметры массопереноса водородсодержащих частиц ряда щелочноборатных стекол с использованием методов ИК-спектроскопии и радиоактивных индикаторов. Состав синтезированных стекол приведен в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для введения радиоактивного изотопа водорода – трития – в матрицу стекла к исследуемым щелочноборатным стеклам добавлялся 1 мол. % Li_2O . Тритий в объеме образцов генерировался в результате ядерных реакций на 6Li и ${}^{10}B$ при реакторном облучении (интегральный поток не более 10^{16} нейтрон/см²; температура облучения не выше 100°C). Затем методом термоэкстракции исследовалось выделение трития из образцов щелочноборатных стекол. Схема экспериментальной установки для исследования термоэкстракции трития из образцов и методика обработки результатов приведены в [1]. Использовалась ИК-спектроскопия в двух вариантах – пропускание (таблетирование с KBr в соотношении 1 : 100) и диффузное отражение на фурье-спектрометре “Perkin-Elmer FT-IR-1720X” при многократном сканировании. При измерении спектров диффузного отражения использовалась приставка фирмы “Harrick”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные исследования показали, что ИК-спектры исходных и нейтронно-облученных образцов стекол идентичны. Следовательно, использованные потоки нейтронов не вызывают регистрируемых изменений структуры изучаемых стекол. Кроме того, в спектрах нейтронно-облученных образцов не были обнаружены полосы, соответствующие колебаниям связи OT^- вследствие чрезвычайно низкого содержания трития.

Во всех исследуемых материалах в ИК-спектрах в областях 3700–3300 и 1680–1640 см⁻¹ (рис. 1) регистрируются полосы поглощения, относящиеся соответственно к валентным и деформационным колебаниям воды и связанных гидроксил-ионов. Положение максимумов полос поглощения стекол различного состава ($Li - 3441, H - 3362, K - 3416, P - 3409$ см⁻¹) и ширина полос поглощения в области 3700–3300 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии в данных матрицах водородных связей. Наблюдающиеся в спектрах на фоне высокочастотного плеча узкие пики ($H - 3509, K - 3556, P - 3598$ см⁻¹) обуславливаются наличием изолированных гидроксил-ионов в объеме стекол. Ранее [2] было показано, что содержание воды в указанных стеклах практически одинаково. Из срав-

Таблица 1. Состав боратных стекол, мол. % (по шихте)

Стекло	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	B ₂ O ₃
Литиевоборатное (Л)	30	–	–	–	70
Натриевоборатное (Н)	1	29	–	–	70
Калиевоборатное (К)	1	–	29	–	70
Рубидийборатное (Р)	1	–	–	29	70

нения относительных интенсивностей полос поглощения в максимумах можно сделать вывод об отличии состояния воды и связанных гидроксил-ионов для литиевого стекла. Такое отличие, видимо, обусловлено более слабыми водородными связями в указанном стекле по сравнению с другими щелочноборатными стеклами.

Спектры диффузного отражения в области $3370\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ изучаемых стекол (рис. 2), относящиеся к валентным колебаниям воды и связанных гидроксил-ионов, также свидетельствуют о наличии в этих структурах на поверхности и в приповерхностных областях водородных связей и ассоциатов. И так же как и в случае спектров пропускания, меньшая относительная интенсивность полосы поглощения в максимуме для стекла Л (3517 см^{-1} , для других стекол: Н – 3370 , К – 3416 , Р – 3354 см^{-1}) и чистый контур линии поглощения свидетельствуют о слабых водородных связях в этом стекле.

Таким образом, в щелочноборатных стеклах водородсодержащие частицы стабилизируются в виде воды и связанных гидроксил-ионов. Однако, если на поверхности и в приповерхностных областях образуются ассоциаты указанных частиц, то в объеме гидроксил-ионы стабилизируются и в изолированном состоянии. Известно [3], что для боратных стекол характерно образование водородных связей в гидроксильных группах, связанных с бор-кислородными мотивами сетки стекла. Из приведенных данных, а также из результатов работы [4] по изучению особенностей стабилизации радиационно-индуцированных H^0 -центров следует, что физико-химические параметры щелочного иона влияют на параметры стабилизации водородсодержащих частиц в щелочноборатных стеклах и, в частности, на величину силовой константы водородной связи.

Процессы массопереноса водородсодержащих частиц в изучаемых системах исследовались методом термоэкстракции радиоактивного изотопа водорода – трития – в процессе изохронно-изотермических отжигов. Все экспериментальные данные для трития пересчитаны с учетом различия масс трития и протия согласно закону Грина [5]. Анализ кинетики выделения проводился в предположении, что лимитирующей стадией процесса массопереноса является диффузия. При этом использовали соотношение

$$F = 2(s/V)(Dt)^{1/2}, \quad F < 0.3, \quad (1)$$

где F – доля выделившегося из образца трития, s – поверхность образца, V – объем образца, D – коэффициент объемной диффузии, t – время отжига.

Из уравнения (1) следует, что для диффузионно-контролируемого процесса зависимость F^2 от t должна быть линейной, а угол наклона соответствует значению D . Зависимости F от t в логарифмических координатах для случая диффузионно-

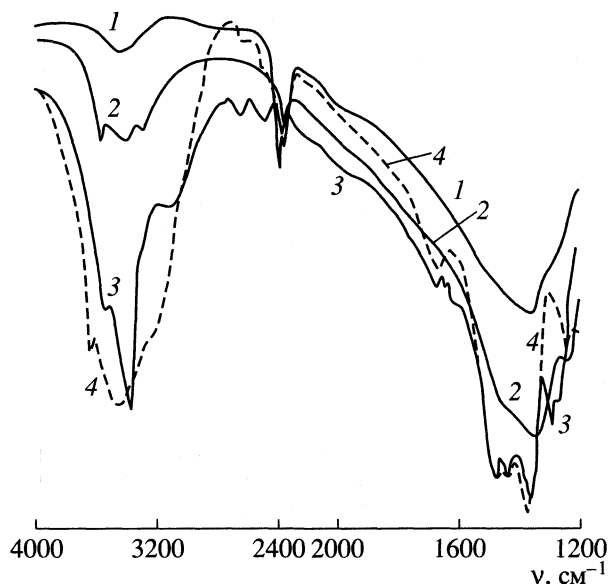


Рис. 1. Спектры пропускания боратных стекол: 1 – литиевоборатное, 2 – калиевоборатное, 3 – натриевоборатное, 4 – рубидиевоборатное; разрешение 1 см^{-1} , 20°C .

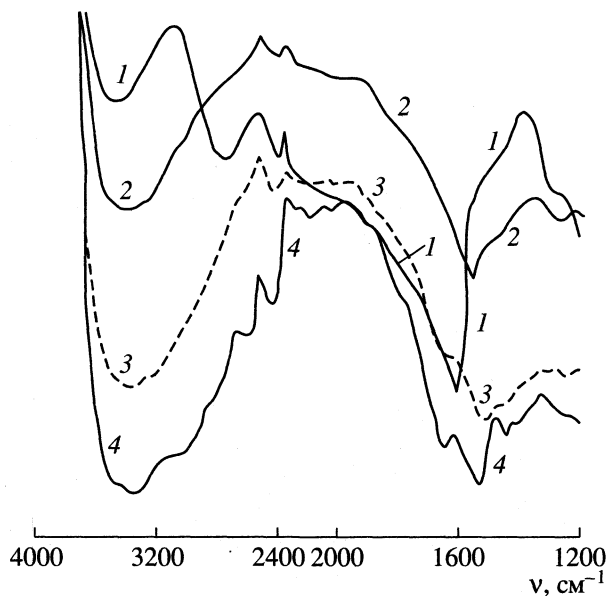


Рис. 2. Спектры диффузионного отражения боратных стекол; 1–4 см. рис. 1; разрешение 2 см^{-1} , 20°C .

контролируемого процесса должно отвечать значению $\text{tg } \alpha = 0.5$ (α – угол наклона). Значения $\text{tg } \alpha$, полученные при обработке результатов экспериментов в логарифмических координатах, колеблются в интервале 0.6 ± 0.1 .

Специальными экспериментами установлено, что для случая, когда стадией, лимитирующей скорость выделения, является только десорбция,

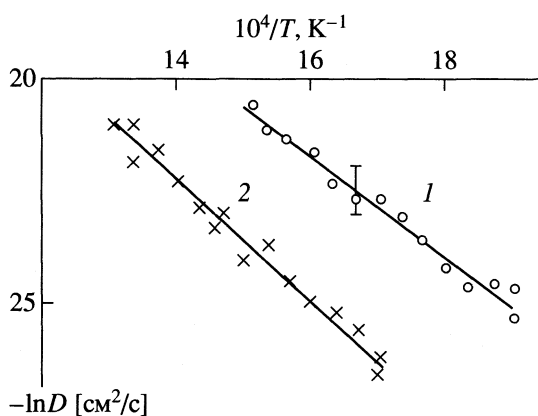


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии водородсодержащих частиц в рубидиево-(1) и литиевоборатном (2) стеклах.

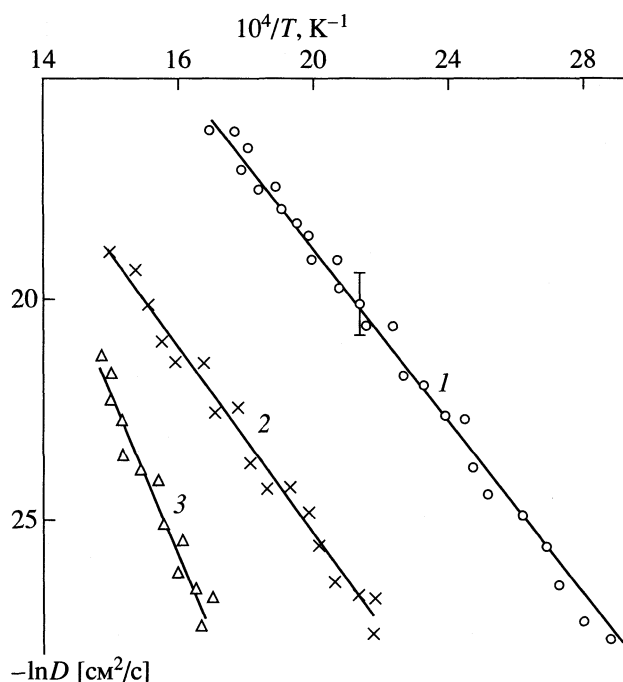


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии водородсодержащих частиц в литиевофосфатном (1), литиевосиликатном (2) и литиевоборатном (3) стеклах.

значение $\text{tg} \alpha$ колеблется от 1 до 1.4. Линейность зависимости F^2 от t , близость значения $\text{tg} \alpha$ для зависимости F от t (логарифмические координаты) к 0.5, а также монотонность роста F с температурой указывают на то, что процесс массопереноса водородсодержащих частиц является диффузионно-контролируемым.

Тогда из экспериментальных данных можно определить значения D и энергию активации (E) процесса диффузии. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 3 и представлены в

табл. 2. Для Н- и К-стекло значения D и предэкспоненциального множителя D_0 определить с достаточной точностью не удалось, так как выше 560°C процесс массопереноса перестает быть диффузионно-контролируемым.

Значения D_0 , вычисленные по уравнению Френкеля [6], составляют 10^{-3} – 10^{-4} cm^2/c . Они характеризуют длину единичного перескока частицы, равную межатомному расстоянию, при частоте фонновых колебаний 10^{13} c^{-1} . Из табл. 2 видно, что значения D_0 , полученные из экспериментальных данных, отличаются от расчетных, т.е. частицы осуществляют перескок на расстояния, несколько превышающие межатомные.

В целом значения E в ряду щелочноборатных стекол обладают определенной закономерностью, сначала возрастают, затем падают. Это вообще характерно для изменения физико-химических свойств в ряду щелочных металлов, где, как правило, вследствие «калиевой аномалии» ход параметрических закономерностей изменяется именно в материалах, содержащих калий.

Интересно также оценить влияние физико-химических свойств стеклообразователя на параметры массопереноса водородсодержащих частиц. Для этого с использованием представлений о протонакцепторной способности бор-, кремний- и фосфоркислородных цепей [7] проведен сравнительный анализ параметров диффузии водородсодержащих частиц в литиевоборатном, литиевосиликатном (состава $35\text{Li}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$) и литийфосфатном (состава $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$). Полученные результаты приведены на рис. 4 и табл. 3. Из приведенных данных следует, что в ряду стекол литиевоборатных, литиевосиликатных и литиевофосфатных наблюдается закономерное изменение параметров диффузии водородсодержащих частиц. При этом в литиевофосфатном стекле полученные из экспериментальных данных значения D_0 на три порядка превышают расчетные, что свидетельствует о перемещении таких частиц в объеме на расстояния, существенно превышающие межатомные.

Причиной такого закономерного изменения параметров диффузии, очевидно, является различная протонакцепторная способность бор-, кремний- и фосфоркислородных мотивов. При этом, как и в [7], протонакцепторная способность характеризует силу взаимодействия водорода молекулы воды с кислородом, находящимся в цепях стеклообразователя и определяет силовую константу возникающей при таком взаимодействии водородной связи. Чем выше силовая константа водородной связи, тем больше вероятность диффузии водорода в форме протона. Высокие значения коэффициента диффузии, низкая, по сравнению с литиевоборатным и литиевосиликатным стеклами, величина энергии активации, а также величина предэкспоненциального множителя сви-

Таблица 2. Параметры диффузии водородсодержащих частиц в щелочноборатных стеклах

Стекло	E , кДж/моль	$D_0 \times 10^5$, см ² /с	D (350°C), см ² /с
Л	116 ± 21	4	6.9×10^{-12}
Н	157	—	—
К	68 ± 20	—	—
Р	91 ± 16	5	2.1×10^{-10}

Таблица 3. Параметры диффузии водородсодержащих частиц в некоторых литиевых стеклах

Стекло	E , кДж/моль	D_0 , см ² /с	D (280°C), см ² /с
Литиевоборатное	116 ± 21	4×10^{-5}	9.3×10^{-13}
Литиевосиликатное	92 ± 18	9×10^{-2}	1×10^{-10}
Литиевофосфатное	78 ± 23	2	6.8×10^{-8}

детельствуют о том, что в литиевофосфатных стеклах существенный вклад в перемещение водородсодержащих частиц вносит миграция протона по водородным связям. В стеклах боратной

системы перемещаются преимущественно гидроксил-ионы. В калиево- и рубидиевоборатных стеклах на перемещение гидроксил-ионов существенное влияние оказывает ассоциирование указанных ионов с щелочными катионами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходяков А.А., Богданов В.Л., Саунин Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2579.
2. Громов В.В., Ходяков А.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1144.
3. *Bekenkamp P.* // Philips Journal of Research Reports Suppl. 1966. № 4. P. 1.
4. Ходяков А.А., Громов В.В. // Журн. физ. химии, 1999. Т. 73. № 9. С. 1985.
5. *Strechlow R.A., Savage H.C.* // Nucl. Techn. 1974. V. 22. P. 127.
6. *Евстропьев К.К.* // Диффузионные процессы в стекле. Л.: Изд-во литературы по строительству, 1970.
7. *Abe S., Schimakawa H.* // J. Noncryst. Solids. 1982. V. 51. № 8. P. 357.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.226:541.11+541.17

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ CaCO_3

© 2001 г. А. А. Кабанов

Красноярский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 29.09.99 г.

Установлено, что реактив CaCO_3 марки “ч. д. а.” после 6 ч сушки на воздухе при 200°C отвечает составу $\text{CaCO}_3 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$. Удаление H_2O сопровождается переходом ван-флековского парамагнетизма кальцита в диамагнетизм.

Термическому разложению и свойствам CaCO_3 посвящено немало работ, но ряд свойств и данных о термической устойчивости CaCO_3 ждут объяснения. Так, по данным [1], CaCO_3 – диамагнетик, а по данным [2], он – ван-флековский парамагнетик, природа которого пока неясна. Известно [3], что кальцит после термообработки на воздухе при 500°C в течение 6 ч обладает меньшей термической устойчивостью, чем без термообработки. По аналогии со SrCO_3 [4] нами предположено наличие в CaCO_3 воды, удаление которой снижает термическую устойчивость CaCO_3 и делает его диамагнетиком. Проверка этого и объяснение приведенных данных о CaCO_3 является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовался реактив CaCO_3 марки “ч. д. а.”. Препарат проходил обезгаживание в течение 6 ч при 200°C , затем стабилизировался над P_2O_5 около 10 сут. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра ДРОН-3. Масс-спектры определялись с использованием ионизационного спектрометра типа МИ-1305. Дериватограммы снимались в атмосфере воздуха с использованием дериватографа фирмы “Паулик–Паулик–Эрдей”. Магнитная восприимчивость измерялась на воздухе с использованием маятниковых магнитных весов с автоматическим уравниванием. Чувствительность установки по удельной магнитной восприимчивости (χ) составляла 10^{-7} см³/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах только одной кристаллической фазы – CaCO_3 в модификации кальцита. Дериватограмма (рис. 1, кривая ДТА) показывает, что максимум скорости разложения соли соответствует $t = 870 \pm 3^\circ\text{C}$ (по данным [5], $t = 800$ – 950°C). Начало изменения массы кальцита в атмосфере воздуха соответствует $t = 400 \pm 2^\circ\text{C}$ (кривая ТГ), но только при

500°C это изменение проявляется для всех образцов. При $t = 648 \pm 3^\circ\text{C}$ начинается эндотермический эффект, соответствующий разложению CaCO_3 . При $t = 893 \pm 2^\circ\text{C}$ масса образцов CaCO_3 перестает изменяться и $\Delta m = 85.5$ мг = const. Это соответствует 97.2%-ному разложению препарата (с учетом его формульного состава). В предположении, что до 648°C (рис. 1, кривые ДТА и ТГ) изменение массы навески CaCO_3 обусловлено удалением только H_2O , расчет дает 0.75 мас. % H_2O (0.04 мол. доли H_2O). Однако дериватограмма не дает оснований считать, что до 648°C из CaCO_3 на воздухе удаляется вся вода. Такую информацию можно получить только с помощью масс-спектрометрии на H_2O и CO_2 .

Из данных масс-спектрометрии (рис. 2) следует, что в исходном образце CaCO_3 есть вода. На это указывают два типа максимумов ионных токов от выделения H_2O , причем только второй пик связан с выделением CO_2 . Более того, положение максимумов скоростей выделения H_2O и CO_2 близки: $t_p = 620 \pm 2^\circ\text{C}$. Полное удаление H_2O совпадает с полным удалением CO_2 при $t = 700 \pm 2^\circ\text{C}$. В вакууме 10^{-5} – 10^{-6} Торр в условиях динамического нагрева исходный реактив CaCO_3 разлагается в интервале 400 – 700°C . Это согласуется с данными [6]. Для CaCO_3 температуры разложения в вакууме и на воздухе существенно различаются ввиду существенной обратимости реакции. В нашем случае начало вакуумного разложения CaCO_3 (рис. 2) соответствует 400°C , а максимум скорости наблюдается при 620°C . На воздухе указанные температуры равны соответственно 648 и 870°C . Из этих данных следует, что при разложении в вакууме начало разложения и максимум скорости разложения отличаются от наблюдаемых на воздухе на постоянную величину $\Delta t = 249 \pm 1^\circ\text{C}$. Это позволяет, вводя поправку на температуру в виде Δt , проводить согласованное обсуждение данных рис. 1 и 2.

Можно считать, что первая полоса кривой скорости вакуумного выделения H_2O (рис. 2, кривая 1, полоса А) соответствует уменьшению массы

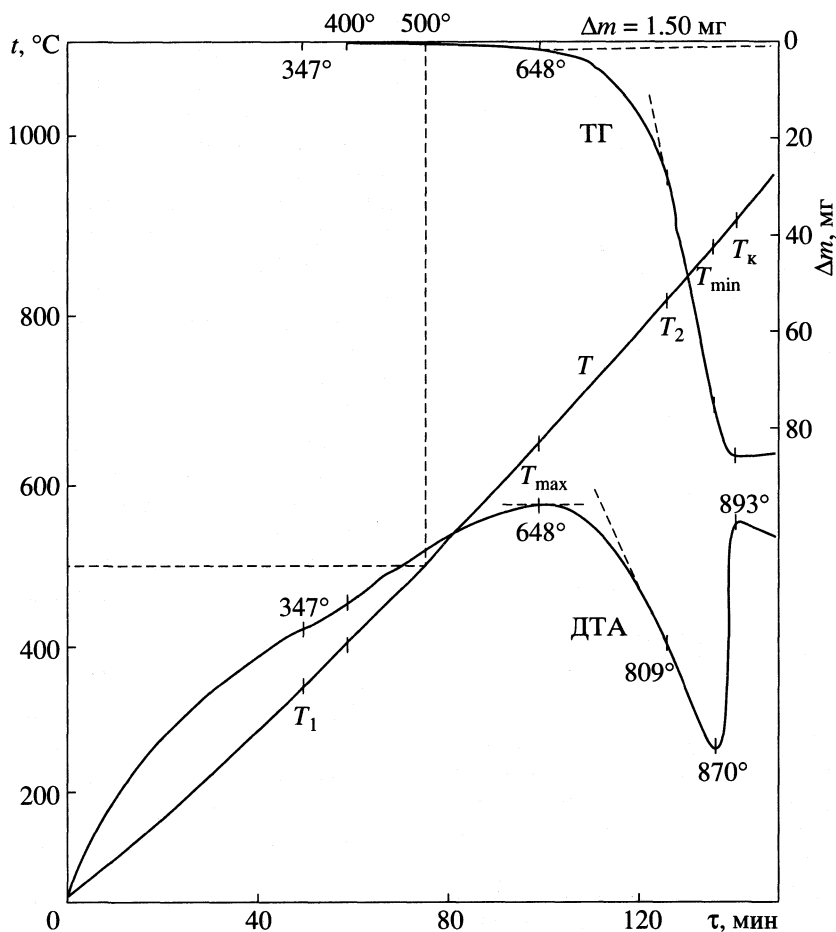


Рис. 1. Дериватограмма CaCO_3 ($m = 0.200$ г, $dt/d\tau = 6.0$ К/мин).

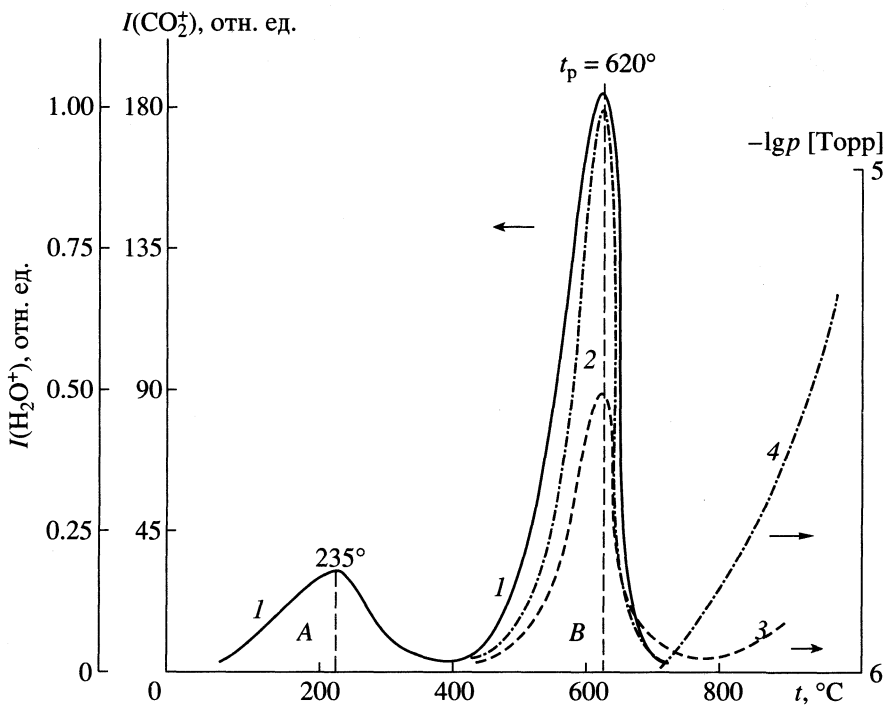


Рис. 2. Данные масс-спектрометрии образца CaCO_3 на H_2O (1) и CO_2 (2); $m = 0.01$ г, $dt/dt = 18.0$ К/мин; 3 – давление в реакционном сосуде, 4 – сигнал от стекла сосуда.

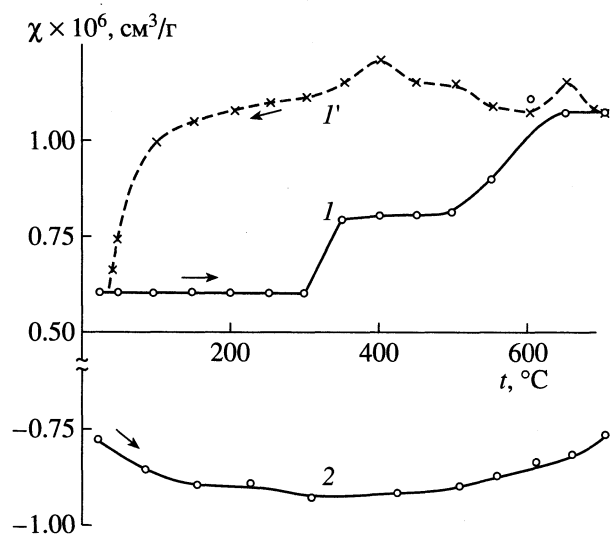


Рис. 3. Зависимости удельной магнитной восприимчивости образцов CaCO_3 от температуры; 1 и 1' – исходный образец; 2 – после термообработки при 500°C в течение 6 ч ($m = 0.2$ г, $dt/d\tau = 2.0$ К/мин).

образца CaCO_3 на 1.5 мг (рис. 1, кривая ТГ). С учетом проведенных расчетов полоса А (рис. 2) соответствует удалению H_2O в количестве 0.04 мол. доли. Площадь полосы 1В в 3.2 раза больше, чем полосы 1А. Поэтому полоса 1В соответствует удалению еще 0.13 мол. доли H_2O . Масс-спектр (рис. 2) показывает, что воды в структуре CaCO_3 содержится $0.04 + 0.13 = 0.17$ мол. доли.

Результаты измерения магнитной восприимчивости (рис. 3) указывают на то, что существующие [1, 2] противоречия о типе магнетизма кальцита обусловлены двумя причинами: неучетом

воды в составе кальцита и изменением ее содержания при термообработке. Так, исходный препарат CaCO_3 – явно ван-флековский парамагнетик (рис. 3, кривые 1 и 1'), и он же после 6 ч термообработки при 500°C на воздухе становится диамагнетиком. Следовательно, удаление воды снижает деформации и поляризации в структуре кальцита, а именно от них зависит [2] ван-флековский парамагнетизм ионных солей. Данные рис. 3 указывают на изменение типа магнетизма CaCO_3 вследствие удаления H_2O , данные рис. 2 – на два вида выделяемой в вакууме воды: в интервале $50\text{--}400^\circ\text{C}$ ($t_{\text{max}} = 235^\circ\text{C}$) и в интервале $400\text{--}700^\circ\text{C}$ ($t_{\text{max}} = 620^\circ\text{C}$). Первый тип удаляется без выделения CO_2 , второй – совместно с выделением CO_2 , т.е. с разложением CaCO_3 . В упрощенном варианте состав исходного препарата можно представить в виде: $\text{CaCO}_3 \cdot 0.17 \text{H}_2\text{O}$. Вода в структуре кальцита явно ответственна за его термическую устойчивость и ван-флековский парамагнетизм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кирикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 510.
2. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 86.
3. Кабанов А.А., Бандура В.Т. Способ подготовки известкового компонента: А. с. 791678 СССР // Б.И. 1980. № 48.
4. Земцова З.Н., Павлюченко М.М., Продан Е.А. Гетерогенные химические реакции / Под ред. М.М. Павлюченко. Минск: Наука и техника, 1970. С. 153.
5. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 132.
6. Beretka J., Brown T. // Austral. J. Chem. 1971. V. 24. № 9. P. 1957.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.612.4

**ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
ДЛЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2001 г. И. Г. Мехдиев

Академия наук Азербайджана, Институт неорганической и физической химии, Баку

Поступила в редакцию 10.12.99 г.

Интегрированием адсорбционного уравнения Гиббса с учетом состава поверхностного слоя найдено уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов и апробировано на примере систем Cd–Pd и Pb–Bi при 773 К.

Из анализа данных [1–6] следует, что для определения адсорбционных характеристик компонентов и составов поверхностного слоя жидких бинарных и многокомпонентных растворов по уравнению адсорбции Гиббса необходимо знать величины поверхностного натяжения. В данной работе поставлена обратная задача, т.е. нахождение поверхностного натяжения интегрированием уравнения адсорбции Гиббса по изменению состава поверхностного слоя бинарных растворов с изменением состава объемного раствора, находящегося с ним в равновесии.

Рассмотрим растворы системы 1–2, состоящие из жидкой и паровой фаз и межфазного слоя. Плотность пара столь мала, что при расчете адсорбции компонентов присутствием молекул в паровой фазе можно пренебречь. Поэтому будем рассматривать только равновесие между жидкой фазой и поверхностным слоем [1, 2]. Для бинарных растворов при постоянной температуре уравнение адсорбции Гиббса имеет вид [1, 4, 5]

$$d\sigma = -RT\Gamma_2^{(1)} d\ln a_2 = -RT\Gamma_2^{(1)} \psi d\ln x_2, \quad (1)$$

откуда $\psi = 1 + x_2 d\ln \gamma_2 / dx_2$, здесь σ – поверхностное натяжение раствора; $a_2 = \gamma_2 x_2$ – термодинамическая активность второго компонента; $\Gamma_2^{(1)}$ – относительная адсорбция второго компонента по отношению к первому; γ_2 – коэффициент активности компонента 2 в растворе; ψ – функция стабильности для двойных растворов. При $\psi > 0$ раствор стабилен, а при $\psi < 0$ нестабилен по отношению к малым флуктуациям состава.

Для случая поверхности раздела раствор–пар, в котором область межфазного слоя (поверхностный слой) ограничена одним монослоем, согласно [1, раздел 14.2.2], величину $\Gamma_2^{(1)}$ можно представить в виде

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^* - \Gamma_1^* x_2 / x_1. \quad (2)$$

Здесь Γ_1^* и Γ_2^* – число молей компонентов 1 и 2 в монослое на единицу площади. Из работ [3, 5] при $a_{0i} = \omega_{0i} N_A$ следует

$$\begin{aligned} \Gamma^* &= \sum_{i=1}^2 \Gamma_i^* = \\ &= N_A \left[1 + \frac{x_1 \Gamma_2^{(1)}}{N_A} (a_{01} - a_{02}) \right] / (a_{01} x_1 + a_{02} x_2), \end{aligned} \quad (3)$$

где ω_{0i} и a_{0i} – площадь, занимаемая молекулой вида i в предельно заполненном монослое, и молярная поверхность i -го компонента соответственно. Учитывая, что значения второго члена в квадратных скобках (3) обычно мало отличается от нуля, из (3) имеем

$$\Gamma^* = N_A / (a_{01} x_1 + a_{02} x_2). \quad (4)$$

Для выражения значения величины Γ^* в числа молей следует (4) разделить на N_A

$$\Gamma^* = 1 / (a_{01} x_1 + a_{02} x_2). \quad (5)$$

В работе [2] показано, что общая поверхность (а), приходящаяся на один моль поверхностного слоя, относительно которого принято, что поверхностный слой является абсолютным жестким и ограничен одним монослоем, аддитивно складывается из молярных поверхностей чистых компонентов:

$$a = a_{01} x_1 + a_{02} x_2. \quad (6)$$

Очевидно, что в этом случае (5) переходит в

$$\Gamma^* = 1/a.$$

Согласно [1, формула (14.13)], а также [5, формула (14)], имеем

$$x_i^0 = \Gamma_i^* / \sum \Gamma_i^*. \quad (7)$$

Рассчитанные (по (13)) и экспериментальные [7, 8] значения поверхностного натяжения (мДж/м²) растворов Cd–Pb и Pb–Bi при 773 К, а также значения x_2^{ω} (9) и $\Gamma_2^{(1)}$, мкмоль/м² (10)

x_2	$\sigma_{\text{расч}}$	$\sigma_{\text{эксп}}$	x_2^{ω}	$\Gamma_2^{(1)}$	$\sigma_{\text{расч}}$	$\sigma_{\text{эксп}}$	x_2^{ω}	$\Gamma_2^{(1)}$
Cd–Pb				Pb–Bi				
0.0	612	612	0.00	0.00	420	420	0.00	0.00
0.10	568	545	0.38	5.70	412	416	0.17	1.21
0.20	536	516	0.58	8.55	404	410	0.31	2.20
0.30	512	492	0.70	10.15	398	403	0.44	3.11
0.40	493	480	0.78	11.14	391	397	0.55	3.88
0.50	476	463	0.85	11.95	385	392	0.64	4.51
0.60	462	450	0.89	12.31	380	386	0.73	5.13
0.70	449	443	0.93	12.67	374	380	0.81	5.67
0.80	439	432	0.96	12.88	369	375	0.88	6.15
0.90	429	425	0.98	12.96	365	369	0.94	6.55
1.00	420	420	1.00	13.03	360	360	1.00	6.95

Здесь $\sum \Gamma_i^* = \frac{1}{a} = \frac{n^{\omega}}{s}$ – общее число молей в поверхностном слое на единицу площади; x_i^{ω} – молярная доля i -го компонента в поверхностном слое. Подставляя (7) в (2), получаем

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{1}{a} \left(x_2^{\omega} - x_1^{\omega} \frac{x_2}{x_1} \right). \quad (8)$$

Для того, чтобы получить зависимость поверхностного натяжения от состава раствора путем интегрирования уравнения (1), необходимо знать зависимость состава поверхностного слоя от состава раствора. С этой целью рассмотрим один из часто встречающихся частных случаев, так как для многих бинарных жидких растворов зависимость x_2^{ω} от x_2 описывается дробно-линейной функцией [2, 6]

$$x_2^{\omega}/x_1^{\omega} = mx_2/x_1$$

или с учетом того, что $x_1^{\omega} + x_2^{\omega} = 1$, $x_1 + x_2 = 1$, получаем соотношение

$$x_2^{\omega} = mx_2/[1 + (m-1)x_2], \quad (9)$$

удовлетворяющее граничным условиям:

$$x_2^{\omega}(x_2)|_{x_2=0} = 0; \quad x_2^{\omega}(x_2)|_{x_2=1} = 1,$$

где m – постоянный коэффициент, который в дальнейшем будет определяться для каждого бинарного раствора.

Из (8) с учетом (6) и (9) находим

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{x_2(m-1)}{[a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2][1 + (m-1)x_2]}. \quad (10)$$

Подставляя (10) в уравнение (1) и имея в виду, что $d \ln x_2 = dx_2/x_2$, получим

$$d\sigma = -\frac{RT(m-1)\psi}{[a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2][1 + (m-1)x_2]} dx_2. \quad (11)$$

Для идеального раствора $\psi = 1$. Тогда после интегрирования уравнения (11) получим зависимость поверхностного натяжения от состава раствора во всей области концентрации:

$$\sigma = -\frac{RT(m-1)}{a_{01}m - a_{02}} \ln \frac{1 + (m-1)x_2}{a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2} + C, \quad (12)$$

где C – постоянная интегрирования, которая определяется из условия, что при $x_2 = 0$ величина $\sigma = \sigma_1$

$$C = \sigma_1 + \frac{RT(m-1)}{a_{01}m - a_{02}} \ln \frac{1}{a_{01}}.$$

С помощью этого соотношения уравнение (12) запишется следующим образом:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT(m-1)}{a_{01}m - a_{02}} \ln \frac{a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2}{a_{01}[1 + (m-1)x_2]}. \quad (13)$$

Поскольку уравнение (13) справедливо во всей области составов, то, используя условие $\sigma = \sigma_2$ при $x_2 = 1$, получим соотношение

$$\sigma_2 = \sigma_1 + \frac{RT(m-1)}{a_{01}m - a_{02}} \ln \frac{a_{02}}{a_{01}m}, \quad (14)$$

которое позволяет методом итераций найти значение коэффициента m для каждого бинарного раствора.

Отметим, что если известна зависимость коэффициента активности второго компонента $\ln \gamma_2$ от состава раствора при $T = \text{const}$, то, используя функцию ψ , также можно интегрированием уравнения (11) найти изотермы поверхностного натяжения для бинарных реальных растворов.

Уравнение (13) апробировано на растворах Cd–Pb и Pb–Bi при 773 К. Поверхностные натяжения чистых кадмия, свинца и висмута равны 612, 420 и 360 мДж/м² соответственно [7, 8]. Значения параметра m для растворов Cd–Pb и Pb–Bi рассчитаны по (14) и равны 5.458 и 1.808 соответственно. Молярные поверхности каждого компонента в плотном монослое вычисляются по формуле [1, 2]

$$a_{0i} = f N_A^{1/3} V_{0i}^{2/3},$$

где V_{0i} – молярный объем i -го компонента в жидкости; f – коэффициент упаковки, близкий к единице. Значения a_{0i} для Cd, Pb и Bi получились равными 53.57×10^3 , 62.66×10^3 и 64.27×10^3 м²/моль соответ-

ственно. Подставляя значения m в (9), (10) и (13), для каждой системы рассчитали величины $x_2^{(0)}$, $\Gamma_2^{(1)}$ и σ .

Если величина $\Gamma_2^{(1)} > 0$, то поверхностный слой обогащен вторым компонентом по сравнению с объемом, и, наоборот, при $\Gamma_2^{(1)} < 0$ поверхностный слой объединен этим компонентом [1, 2, 6]. Результаты расчетов приведены в таблице. Из таблицы следует, что для растворов Cd–Pb величины $\Gamma_2^{(1)} > 0$, т.е. поверхностный слой обогащен атомами свинца; для системы Pb–Bi величина $\Gamma_2^{(1)}$ также положительна. Значит, висмут выступает в роли поверхностно-активного компонента по отношению к Pb.

Таким образом, интегрированием уравнения адсорбции Гиббса при $T = \text{const}$ с использованием соотношения $x_2^{(0)} = f(x_2)$ можно рассчитать изотермы поверхностного натяжения жидких бинарных растворов с достаточно хорошим приближением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / Пер. с англ. под ред. Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
3. Покровский Н.Л. // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Чечено-Ингуш. ГУ, 1977. Ч. 1. С. 26–34.
4. Гиббс Дж. Термодинамические работы / Пер. с англ. под ред. В.К. Семенченко, М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 493 с.
5. Мамедов А.Н., Мехдиев И.Г., Агаева С.А., Кулиева С.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1455.
6. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.
7. Физическая химия неорганических материалов. / Под общ. ред. В.Н. Еременко. Киев: Наук. думка, 1988. Т. 2. 192 с.
8. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные величины теплот сгорания DL- α -аланил-DL-аспарагина (кДж/моль)

Метод	$-\Delta_c H^\circ$	$\delta, \%$	$-\Delta_f H^\circ$	$\delta, \%$
Хендрика [4]	3622.1	1.5	990.0	5.1
Аддитивно-групповой [5]	3600.1	1.0	1007.9	3.3
Калориметрический	3564.8 ± 4.4		1042.3 ± 4.4	

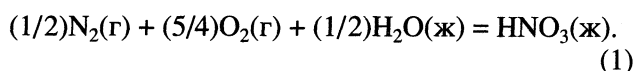
Обозначение: δ – отклонение экспериментальных данных от расчетных величин, %.

По окончании опыта калориметрическую бомбу присоединяли к системе из поглотительных трубок для определения диоксида углерода. Анализ на содержание оксида углерода (IV), который проводили по методике Россини [1], показал, что отношение $m^* = m_{\text{CO}_2}^{\text{эксп}} / m_{\text{CO}_2}^{\text{теор}}$ близко к 1 и свидетельствует о полноте сгорания исследуемого образца. Результаты анализа представлены в табл. 1, где приняты следующие обозначения: $m_{\text{п}}$ – масса пептида; $m_{\text{б.к.}}$ – масса бензойной кислоты; $\Delta T_{\text{испр}}$ – исправленный подъем температуры; q_{HNO_3} – поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты.

Количество образовавшейся азотной кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором гидроксида натрия. Результаты опытов по определению теплоты сгорания исследуемого пептида также представлены в табл. 1.

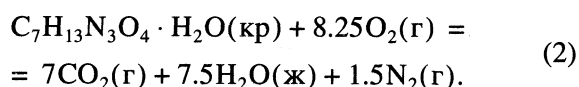
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большая часть азота, входящего в состав соединения (~90%), выделяется в свободном виде (N_2) и лишь небольшая его часть обнаруживается в конечных продуктах в виде раствора азотной кислоты, образующейся по уравнению:



Тепловой эффект реакции (1) при 298.15 К и разведении 1 : 500 воды равен 64.0 кДж/моль [2]. Поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты не превышает 0.4% от измеряемого теплового эффекта.

Величина $\Delta_c U^\circ$ (к., 298.15 К) относится к реакции сгорания пептида:



Стандартную энтальпию сгорания рассчитывали с учетом поправки Уошберна [3], исходя из среднего значения $\Delta_c U^\circ$ и величины ΔnRT (Δn – изме-

нение количества молей в реакции (2)). Энтальпию образования рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{кр.}, 298 \text{ К})) = \\ = 7\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г}, 298 \text{ К})) + \\ + 6.5\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}, 298 \text{ К})) - \\ - \Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{кр.}, 298 \text{ К})). \end{aligned} \quad (3)$$

Величины стандартных энтальпий образования углекислого газа и воды взяты из справочника [2].

Получены следующие термодинамические характеристики DL- α -аланил-DL-аспарагина в кристаллическом состоянии при 298 К (± 4.4 кДж/моль): $\Delta_c U^\circ = -3599.98$, $\Delta_c H^\circ = -3564.82$, $\Delta_f H^\circ = -1042.25$. Величины стандартной энтальпии сгорания и образования DL- α -аланил-DL-аспарагина были рассчитаны по методу Хендрика [4] и аддитивно-групповому методу [5]. Сопоставление расчетных и экспериментальных величин $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ исследуемого соединения представлены в табл. 2.

Отклонение величины $\Delta_c H^\circ$, полученной в настоящей работе от рассчитанной по методу Хендрика, составляет 1.5%, что вполне приемлемо для данного метода. Отклонение от величины $\Delta_c H^\circ$, полученной аддитивно-групповым методом, составляет менее 1%. Это позволяет сделать вывод о надежности полученных экспериментальных величин.

Увеличение отклонения экспериментальных величин $\Delta_f H^\circ$ от расчетных по сравнению с $\Delta_c H^\circ$, вероятно связано с тем, что при составлении расчетных схем в используемых методах [4] и [5] включались величины энтальпий сгорания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rossini F.D.* Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
2. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1.
3. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2.
4. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1981. С. 242–255.
5. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.

УДК 541.60

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАССТОЯНИЙ НА ВЕРОЯТНОСТЬ
ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

© 2001 г. С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, Менделеево Московской области

Поступила в редакцию 17.02.2000 г.

Показано, что изменение межатомных расстояний в очень широком диапазоне (от ковалентных до ван-дер-ваальсовых) может быть количественно описано с помощью зависимости длины связи от координационного числа (порядка связи): сокращение межмолекулярного контакта приводит к возникновению ковалентного взаимодействия за счет уменьшения электронного облака внутримолекулярной связи.

Экспериментально установлено, что длины связей одних и тех же атомов в различных соединениях могут изменяться в очень широких пределах – от суммы ковалентных до суммы ван-дер-ваальсовых (ВДВ) радиусов [1, 2]. Хотя впервые аномальное сокращение межмолекулярного расстояния I...I было обнаружено еще в 1928 г. [3], однозначного объяснения этого эффекта нет до сих пор.

Ряд авторов, начиная с Китайгородского [4], Порай-Кошица [5], а в более позднее время Зефириков и Зоркий [6, 7] рассматривают этот эффект с чисто геометрических позиций, объясняя укороченные расстояния деформацией ВДВ-сфер. Данный подход логически привел к установлению анизотропии ВДВ-сфер атомов с укороченным радиусом в направлении химической связи и удлинением – в перпендикулярном [8, 9].

Другая группа исследователей объясняет сокращение ВДВ-расстояний образованием ковалентных связей между молекулами. Поскольку уже в кристаллических галогенах некоторые контакты существенно короче суммы ВДВ-радиусов, естественно было предположить наличие слабых ковалентных связей в этих направлениях. В работе [10] в кристаллическом иоде методом ядерного квадрупольного резонанса действительно было обнаружено частично ковалентное связывание между аномально сближенными молекулами за счет ослабления внутримолекулярных связей. В [11] этот эффект был объяснен резонансом химической связи между молекулами и внутри них, что подкреплялось энергетическими оценками. Параллельно был выдвинут донорно-акцепторный механизм возникновения связей между аномально сближенными молекулами [2–14]. Впоследствии данное явление стали обсуждать в новых терминах, называя его “специфическими невалентными” [15] или “сильными взаимодействиями атомов с замкнутыми оболочками” [1], а в [16] – “вторичными связями”, которые “не могут

быть описаны в рамках классической теории химической связи”.

В действительности нет необходимости в новых терминах и теориях, так как рассматриваемое изменение расстояний имеет четкое кристаллохимическое обоснование и его можно количественно описать в рамках классической зависимости длины связи от ее порядка. Заметим, что вариация длин связей в неорганических соединениях, вызванная изменением координационных чисел (порядков связей), происходит в таких же масштабах и подчиняется известным аналитическим зависимостям. Применим такой же подход и к данной проблеме.

Рассмотрим в качестве примера трехатомную линейную систему $I_1 \cdots I_2 \cdots I_3$, которая изучена на многих объектах. На рисунке приведена зависимость длин межмолекулярных связей (D) от внутримолекулярных (d) по данным [17–24], а в табл. 1 – соответствующие графически усредненные экспериментальные расстояния. Поскольку эта зависимость имеет гиперболический характер [18], ее можно описать уравнением О’Кифи–Бризи [25]

$$-\Delta d = 0.37 \ln v, \quad (1)$$

Таблица 1. Длины (Å) ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей I–I

$d_{\text{эксп}}$	v	V	$D_{\text{выч}}$	$D_{\text{эксп}}$
2.67	1.000	0.000	4.30*	4.30*
2.70	0.922	0.078	3.61	3.68
2.75	0.805	0.195	3.27	3.30
2.80	0.704	0.296	3.12	3.10
2.85	0.615	0.385	3.02	3.00
2.90	0.537	0.463	2.95	2.93
2.92	0.509	0.491	2.93	2.92

* Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.

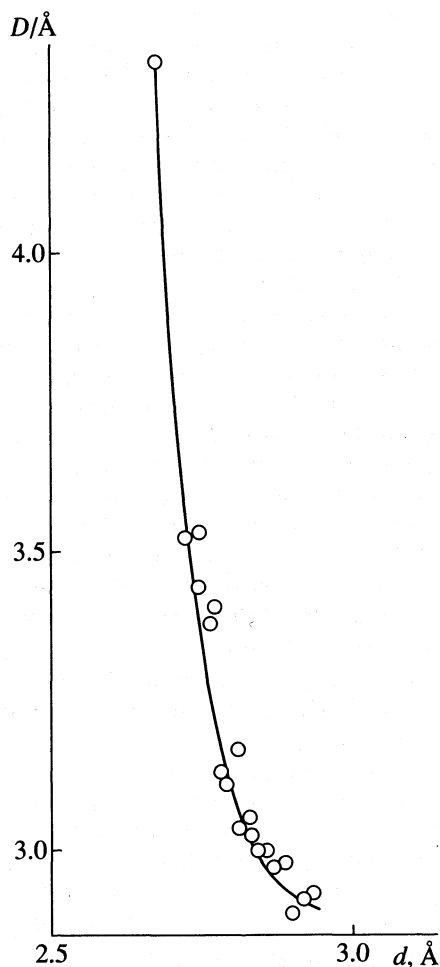
где $\Delta d = D - d$, ν – порядок связи, равный отношению валентности к числу лигандов (координационному числу). Если удлинение внутримолекулярной (короткой) связи I–I вызвано частичным переходом валентных электронов в межмолекулярную область, то по уравнению (1) можно вычислить, какому значению ν отвечают конкретные длины внутримолекулярной связи, по разности $1 - \nu$ найти порядок межмолекулярной связи (V) и затем по уравнению (1) вычислить ее изменившуюся длину. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Как можно видеть, предположение о преобразовании ван-дер-ваальсовой в ковалентную связь в результате переноса заряда оправдывается, причем изменение длины ковалентной связи в молекуле I_2 при образовании симметричной системы $I \cdots I \cdots I$ в точности соответствует тому, которое должно быть при увеличении координационного числа центрального атома иода от 1 до 2 ($\nu = 0.5$).

Изменение расстояний в водородных связях типа $O-H \cdots O$ с позиций уравнений типа (1) рассматривалось в [18, 25]. В этой и в других водородных связях образование симметричной системы соответствует изменению расстояния при увеличении координационного числа водорода от 1 до 2. Так, длины нормальных связей ($\nu = 1$) в молекулах HF , H_2O и NH_3 равны соответственно 0.917, 0.958 и 1.012 Å, отсюда для $\nu = 0.5$ из уравнения (1) получаем 1.17, 1.21 и 1.27 Å, тогда как экспериментальные расстояния $A \cdots H$ в симметричных связях $F \cdots H \cdots F$, $O \cdots H \cdots O$ и $N \cdots H \cdots N$ равны соответственно 1.13, 1.20 и 1.30 Å [26]. Изменение длинных и коротких расстояний в системе $Cl \cdots Sb \cdots Cl$ также приводит к образованию симметричных связей длиной 2.60 Å, что соответствует $\nu = 0.5$ [27]. Аналогично обстоит дело с изменением длин связей $S-S$. В табл. 2 приведены графически усредненные экспериментальные длины “коротких” и “длинных” связей [18], значения валентностей, соответствующие внутримолекулярным связям, и расчетные ВДВ-расстояния, преобразующиеся в длины частично ковалентных связей.

Таким образом, образование симметричной трехцентровой системы из ковалентной и ВДВ-связей эквивалентно превращению концевой в мостиковую связь в процессе димеризации молекул $AX_n \rightarrow A_2X_{2n}$, т.е. увеличению длины ковалентной связи на ~ 0.13 Å и уменьшению ВДВ-расстояния на ~ 0.67 Å с учетом того, что ВДВ-радиус превышает ковалентный на ~ 0.80 Å). Все зарегистрированные до настоящего времени изменения межатомных расстояний происходят в этих пределах (увеличенных вдвое для перехода от радиуса к длине связи).

Рассмотренные случаи относятся к линейному сокращению расстояний в различных структурах, вызванных химическими причинами. При физи-



Зависимость межмолекулярных расстояний (D) от длин связей (d) в системе $I \cdots I-I$.

ческом сжатии молекулярных веществ, например конденсированных галогенов, высокими давлениями также происходят увеличение длины связи и сокращение межмолекулярного расстояния вплоть до полного их выравнивания, что означает превращение молекулярной структуры в атомную решетку – металлическое состояние [14, 28]. Уравнение (1) может быть использовано для описания этого процесса при учете объемного, трех-

Таблица 2. Длины (Å) ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей $S-S$

$d_{\text{эксп}}$	ν	V	$D_{\text{выч}}$	$D_{\text{эксп}}$
2.06	1.000	0.000	3.60	3.60
2.17	0.742	0.258	2.56	2.57
2.22	0.649	0.351	2.45	2.48
2.26	0.582	0.418	2.38	2.39
2.30	0.523	0.477	2.33	2.32
2.34	0.469	0.531	2.29	2.34

мерного сокращения межмолекулярных контактов при сжатии, а именно – порядок связи, возникающей при уменьшении ВДВ-расстояний, V необходимо умножить на 3, чтобы получить порядок “короткой” связи. Процедура расчета выравненных расстояний проста: берется межмолекулярное расстояние, меньшее суммы ВДВ-радиусов, из него вычитается длина ковалентной связи, и полученная величина Δd подставляется в уравнение (1) для определения V , затем находится $v = 1 - 3V$ и по уравнению вычисляется увеличенная длина внутримолекулярной связи. Зная длины ковалентных связей в конденсированных молекулах Cl_2 , Br_2 [29] и I_2 [14], легко подобрать такие порядки связей, когда уменьшенное межмолекулярное расстояние сравняется с удлинённой внутримолекулярной связью. Эти значения выравненных радиусов оказались: 1.245 для Cl, 1.40 для Br и 1.62 Å для I, тогда как экспериментальные значения для Br и I составляют соответственно 1.41 [28] и 1.62 Å [14], а для Cl переход молекула \rightarrow металл пока не реализован.

Таким образом, геометрический подход к использованию ВДВ-радиусов для интерпретации свойств и структур органических соединений и созданные для этой цели системы радиусов оправданы многочисленными практическими применениями [7]. Уточнение известных ВДВ-радиусов и определение новых будет продолжаться в связи с синтезом и структурным исследованием все новых элементоорганических соединений.

Изобретение новых терминов для описания трехцентровых мостиковых связей $\text{X}\cdots\text{X}\cdots\text{X}$ или $\text{X}\cdots\text{Y}\cdots\text{X}$ не имеет смысла, так как такие системы хорошо изучены в структурной химии димерных молекул, а их природа – в квантовой химии, как электронно-дефицитных связей. Наблюдаемое сокращение межмолекулярных расстояний и удлинение ковалентных связей являются частным случаем установленной Полингом зависимости длины от кратности связей, которая применительно к взаимодействию анион–анион описывается формулой О’Кифи–Бризи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pyykkö P.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 5. P. 597.
2. *Зефиоров Ю.В.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 984.
3. *Harris P.M., Mack E., Blake F.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1928. V. 50. № 6. P. 1583.
4. *Китайгородский А.И., Хоцянова Т.Л., Стручков Ю.Т.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 6. С. 780.
5. *Зефиоров Ю.В., Порай-Кошиц М.А.* // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 4. С. 150.
6. *Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 5. С. 713.
7. *Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М.* // Там же. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.
8. *Nyburg S.C., Faerman C.H.* // Acta Cryst. 1985. V. B41. № 4. P. 274.
9. *Масунов А.Э., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 60.
10. *Townes C.H., Dailey B.P.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 1. P. 35.
11. *Jamasaki K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1962. V. 17. № 8. P. 1262.
12. *Hassel O., Romming C.* // Quart. Rev. 1962. V. 16. № 1. P. 1.
13. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. P. 1.
14. *Takemura K., Minomura S., Simomura O. et al.* // Phys. Rev. 1982. V. B26. № 2. P. 998.
15. *Масунов А.Э., Зоркий П.М.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 3. С. 105.
16. *Кузьмина Л.Г.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 9. С. 643.
17. *Bent H.A.* // Chem. Rev. 1968. V. 68. № 5. P. 587.
18. *Bürgi H.B.* // Angew. Chem. 1975. B. 87. № 13. S. 461.
19. *Herbstein F.H., Kapon M.* // Chem. Commun. 1975. № 16. P. 677.
20. *Дворкин А.А., Симонов Ю.А., Малиновский Т.И. и др.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1372.
21. *Passmore J., Taylor P., Widden T., White P.S.* // Canad. J. Chem. 1979. V. 57. № 9. P. 968.
22. *Компан О.Е., Потехин К.А., Фурманова Н.Г., Стручков Ю.Т.* // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 3. С. 194.
23. *Gray L.R., Gulliver D.J., Levason W., Webster M.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 17. P. 2362.
24. *Pravez M., Wang M., Boorman P.M.* // Acta Cryst. 1996. V. C52. № 2. P. 377.
25. *O’Keefe M., Brese N.E.* // Ibid. 1992. V. B48. № 2. P. 152.
26. *Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 3. P. 909.
27. *Einstein F.W., Jones R.D.G.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 2. P. 1690.
28. *Fujii Y., Hase K., Ohishi Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 536.
29. *Powell B.M., Heal K.M., Torrie B.H.* // Mol. Phys. 1984. V. 53. P. 929.

УДК 547.979.733

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
СУБЛИМАЦИИ ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА

© 2001 г. Г. Е. Никитина*, Б. Сулейман**, А. С. Семейкин**, О. А. Голубчиков**

* Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

** Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 23.03.2000 г.

Методом переноса вещества инертным газом-носителем измерена температурная зависимость давления насыщенного пара октаметилпорфирина: $\ln p = 50(\pm 2) - 32300(\pm 1400)/T$ ($T = 580\text{--}660$ К) и определены термодинамические параметры сублимации: $\Delta H_{\text{субл}} = 268 \pm 11$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{субл}}^{\circ} = 319 \pm 18$ Дж/(моль К).

Для определения термодинамических параметров сублимации порфиринов в работе [1] предложено использовать метод переноса вещества инертным газом-носителем. Применение этой методики впервые позволило получить надежные экспериментальные данные по энергетике кристаллических решеток тетрафенилпорфина, ряда его металлокомплексов и фенилзамещенных производных [2]. В данной работе методом переноса вещества инертным азотом измерена температурная зависимость давления насыщенного пара октаметилпорфирина (ОМП).

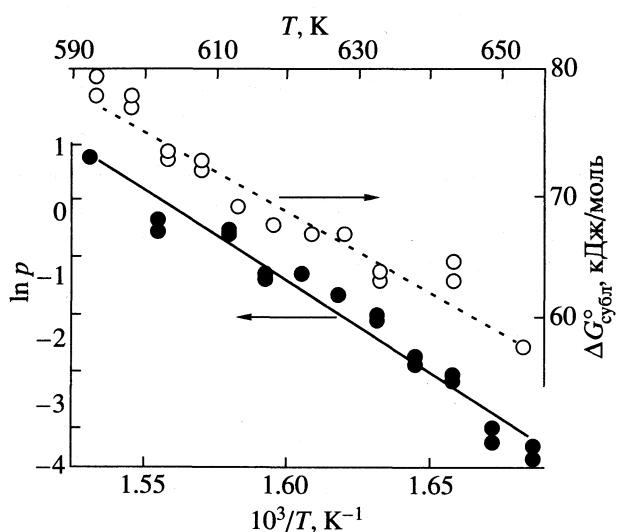
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОМП синтезировали из 3,4-диметилпиррола, исходя из методики [3], модификация которой позволила увеличить выход промежуточных и конечного продуктов из каждой стадии.

Для получения 2-формил-3,4-диметилпиррола в 40 мл безводного диметилформамида (ДМФА) растворяли 5 г (0.05 моль) 3,4-диметилпиррола, смесь охлаждали до 10°C и прибавляли за 15 мин 6 мл хлорокси фосфора (температура ниже 15°C). Смесь выдерживали при комнатной температуре 2 ч и выливали в 100 мл воды. Полученный раствор нейтрализовали 20%-ным раствором гидроксида натрия (рН 9) и выдерживали в течение ~ 8 ч при охлаждении, осадок отфильтровали, промывали водой и высушивали. Для очистки перекристаллизовали из смеси спирт-вода. Выход 5.5 г (85%). Данные протонно-магнитного резонанса (ПМР) в четыреххлористом углероде (вн. ст. ГМДС) $\delta(\text{м. д.})$: 9.63 (NH), 9.40 (CHO), 6.75 (5-H), 2.18 (3-CH₃), 1.93 (4-CH₃).

Для получения 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина 1 г (8 ммоль) 2-формил-3,4-диметилпиррола перемешивали со смесью 10 мл метанола и 25 мл воды, затем постепенно прибавляли раствор 0.9 г (28.8 ммоль) боргидрида натрия в 10 мл

воды (температура не выше 40°C). Смесь перемешивали 1 ч при 40°C (при этом происходит полное растворение формилпиррола). К раствору добавляли 25 г поташа и 3 раза экстрагировали эфиром, порциями по 50 мл. Экстракт промывали водой и обезвоживали поташом. Эфир отгоняли в вакууме водоструйного насоса при 30°C . Полученный таким образом 2-гидроксилометил-3,4-диметилпиррол в последующем синтезе можно использовать без дополнительной очистки. 2-Гидроксилометил-3,4-диметилпиррол растворяли в 9 мл метанола и в атмосфере азота прибавляли 0.3 мл концентрированной бромистоводородной кислоты. Смесь перемешивали 0.5 ч, осадок порфириногена отфильтровывали, промывали метанолом и растворяли в 15 мл тетрагидрофурана (ТГФ). К раствору прибавляли 1.2 г (5 ммоль) *n*-хлорани-



Температурные зависимости давления насыщенного пара и энергии Гиббса сублимации октаметилпорфирина.

Температурная зависимость давления насыщенного пара (p , Па) и энергии Гиббса сублимации октаметилпорфирина ($\Delta G_{\text{субл}}^{\circ}$, кДж/моль)

T , К	p	$\Delta G_{\text{субл}}^{\circ}$	T , К	p	$\Delta G_{\text{субл}}^{\circ}$
593	0.0102	79.4	623	0.257	66.7
593	0.0136	78.0	623	0.259	66.7
598	0.0140	78.5	628	0.261	67.1
598	0.0183	77.2	628	0.271	67.0
603	0.0426	73.6	633	0.590	63.4
603	0.0479	73.0	633	0.561	63.7
608	0.0543	73.0	643	0.592	64.4
608	0.0638	72.1	643	0.703	63.5
613	0.125	69.3	653	2.211	58.2
613	0.136	68.9	653	2.204	58.3
618	0.187	67.8			
618	0.190	67.7			

ла в 10 мл ТГФ. Смесь перемешивали ~8 ч при комнатной температуре, отфильтровывали осадок, промывали ТГФ и высушивали. Для очистки осадок растворяли в смеси хлористый метилентрифторуксусная кислота 50 : 1, раствор фильтровали и осаждали порфирин 4 мл триэтиламина. Осадок отфильтровывали, промывали хлористым метилом и высушивали. Выход 0.52 г (62% в расчете на формилпиррол).

Тонкую очистку ОМР осуществляли методом сублимации в токе азота [1, 2]. Спектральные характеристики полученного порфирина соответствуют литературным данным [4]. Электронный спектр поглощения (ЭСП) в тетрахлорэтане λ_{max} , нм (lg ϵ): 620 (3.65), 568 (3.80), 535 (3.96), 500 (4.08), 400 (5.15).

Для определения давления насыщенного пара ОМР наносили на стеклянные шарики диаметром 2–3 мм, упаривая бензольный раствор, либо методом сублимации. В обоих случаях получены одинаковые в пределах ошибки опыта величины p . Шарики помещали в трубчатый термостат, через который пропускали ток азота со скоростью, достаточной для установления равновесия сублима-

ции, 1.6–1.8 л/ч. Погрешность термостатирования в ходе эксперимента ± 0.5 К. Закристаллизовавшийся в холодильнике ОМР растворяли в 5%-ном уксуснокислом растворе трихлоруксусной кислоты и концентрацию порфирина определяли спектрофотометрически. Ошибка в определении давления насыщенного пара не превышает 5%. Экспериментальные данные представлены в таблице.

Температурная зависимость давления насыщенного пара ОМР в координатах $\ln p - 1/T$ линейна (рисунок):

$$\ln p = 50(\pm 2) - 32300(\pm 1400)/T, \quad r = 0.982.$$

Это позволило определить энтальпию сублимации ОМР: $\Delta H_{\text{субл}} = 268 \pm 11$ кДж/моль. Значения энергии Гиббса рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G_{\text{субл}}^{\circ} = -RT \ln(p/p^{\circ}),$$

принимая, что в стандартном состоянии $p^{\circ} = 1.013 \times 10^5$ Па. Величины $\Delta G_{\text{субл}}^{\circ}$ суммированы в таблице. Данные, представленные на рисунке, показывают, что зависимость $\Delta G_{\text{субл}}^{\circ}$ от T линейна. Стандартное значение энтропии сублимации, рассчитанное по уравнению $\Delta S_{\text{субл}}^{\circ} = -(\partial(\Delta G_{\text{субл}}^{\circ})/\partial T)_p$, составило 319 ± 18 Дж/(моль К).

Таким образом, чрезвычайно низкая растворимость ОМР в растворителях, не обладающих свойствами сильной кислоты, объясняется очень высокой энергией кристаллической решетки этого порфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Фундаментальные исследования в области химических технологий" (грант № 98-1-1.4/173).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубчиков О.А., Перлович Г.Л., Нанешивили Б.К. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2120.
2. Голубчиков О.А., Перлович Г.Л. // Успехи химии порфиринов. Т. 1. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1997. С. 223–245.
3. Tchimura K., Ichikawa S., Imamura K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. № 4. P. 1157.
4. Badyr G.M., Ward A.D. // Austral. J. Chem. 1964. V. 17. № 6. P. 649.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.76+541.45+546.3+546.76

**ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ
LnMeCr₂O₅ (Ln – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ,
Me – ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ)**

© 2001 г. Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин

Министерство образования и науки Республики Казахстан, Институт фитохимии, г. Караганда

Поступила в редакцию 11.04.2000 г.

Сравнительными методами вычислены термодинамические константы хромитов редкоземельных элементов, легированных щелочными металлами.

В работах [1–4] были синтезированы и исследованы термодинамические свойства соединений типа LnMeMn₂O_{5/5} (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), Me – щелочноземельный металл). Данная работа посвящена исследованию термодинамических свойств соединений состава LnMeCr₂O₅ (Ln – РЗЭ, Me – щелочной металл). По нашим прогнозам изоморфные замещения в соединениях в совокупности должны дать ценные физико-химические свойства исследуемых тройных оксидов.

Знание величин стандартной энтальпии, энергии Гиббса образования и стандартной энтропии необходимы для направленного синтеза соединений данного класса. Сложность состава тройных оксидов LnMeCr₂O₅ и отсутствие хотя бы одной ключевой стандартной величины, определенной экспериментально, затрудняет применение известных методов расчета энтальпии образования неорганических веществ. Поэтому на основе разработанного нами метода [5] проведена оценка стандартных энтальпий образования соединений состава LnMeCr₂O₅. В качестве опорных величин были использованы рекомендованные справочные значения стандартных энтальпий образования кислородных соединений хроматов типа LaMe(CrO₄)₂ (Me – Na, K, Rb, Cs) [6]. Расчеты производились следующим образом.

1. Были найдены коэффициенты подобия K_n :

$$K_1 = \Delta_f H^\circ(298.15, \text{LaNa}(\text{CrO}_4)_2) / \Delta_{\text{ок}} \times H^\circ(298.15, \text{LaNa}(\text{CrO}_4)_2) = 1.1690, \quad (1)$$

$$K_2 = \Delta_f H^\circ(298.15, \text{LaK}(\text{CrO}_4)_2) / \Delta_{\text{ок}} \times H^\circ(298.15, \text{LaK}(\text{CrO}_4)_2) = 1.2019, \quad (2)$$

$$K_3 = \Delta_f H^\circ(298.15, \text{LaRb}(\text{CrO}_4)_2) / \Delta_{\text{ок}} \times H^\circ(298.15, \text{LaRb}(\text{CrO}_4)_2) = 1.2107, \quad (3)$$

$$K_4 = \Delta_f H^\circ(298.15, \text{LaCs}(\text{CrO}_4)_2) / \Delta_{\text{ок}} \times H^\circ(298.15, \text{LaCs}(\text{CrO}_4)_2) = 1.2128, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15, \text{LaMe}(\text{CrO}_4)_2)$ – теплота образования хроматов из оксидов, $n = 1, 2, 3, 4$.

2. Затем рассчитывался средний коэффициент подобия K_{cp} :

$$K_{\text{cp}} = (K_1 + K_2 + K_3 + K_4) / 4 = 1.1986. \quad (5)$$

С учетом округления и погрешности, вычисленной по критерию Стьюдента: $K_{\text{cp}} = 1.199 \pm 0.054$, т.е. точность расчета $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ будет в пределах 4.5% или ± 120 кДж/моль для представленных в таблице хромитов.

3. Далее, используя K_{cp} и принимая, что

$$K_{\text{cp}} = \Delta_f H^\circ(298.15, \text{LaMeCr}_2\text{O}_5) / \Delta_{\text{ок}} \times H^\circ(298.15, \text{LaMeCr}_2\text{O}_5), \quad (6)$$

вычисляли стандартную энтальпию образования по схеме:

$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{LaMeCr}_2\text{O}_5) = K_{\text{cp}} \Delta_{\text{ок}} \times H^\circ(298.15, \text{LaMeCr}_2\text{O}_5). \quad (7)$$

По выражению (7) нашли значения стандартных теплот образования из простых веществ 70 соединений состава LnMeCr₂O₅, за исключением соединений PmMeCr₂O₅, что объясняется отсутствием в литературе данных по $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}, \text{Pm}_2\text{O}_3)$ (таблица).

Расчет по приведенной схеме был проведен нами в предположении, что величина K_{cp} будет примерно одинакова как для соединений Cr(VI), так и для соединений Cr(III). Далее с использованием вычисленных значений $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}, \text{LnMeCr}_2\text{O}_5)$, были рассчитаны величины стандартных энергий Гиббса этих соединений (таблица). Исходные данные для расчетов по $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}, \text{LnMeCr}_2\text{O}_5)$ были заимствованы из [6]. Стандартные энтропии соединений были оценены по методу ионных энтропийных инкрементов [7].

Термодинамические функции соединений $\text{LnMeCr}_2\text{O}_5$ ($\Delta_f H^\circ$ (298.15) и ΔG° (298.15) – в кДж/моль, S° (298.15) – в Дж/(моль К))

Ln	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$
	Me = Li			Me = Na			Me = K			Me = Rb			Me = Cs		
La	2801	165	2658	2691	185	2547	2660	198	2516	2646	207	2501	2650	218	2506
Ce	2804	173	2659	2694	193	2548	2663	205	2517	2649	214	2502	2653	226	2507
Pr	2810	180	2666	2700	200	2556	2669	213	2524	2655	222	2509	2659	233	2514
Nd	2809	173	2664	2699	193	2553	2668	206	2522	2654	214	2507	2658	226	2512
Sm	2820	175	2676	2710	194	2565	2679	207	2534	2665	216	2519	2669	228	2524
Eu	2722	174	2575	2612	194	2465	2587	207	2439	2667	215	2418	2571	227	2423
Gd	2806	178	2663	2696	198	2553	2663	211	2521	2650	220	2506	2655	231	2511
Tb	2843	184	2701	2734	203	2590	2702	216	2559	2688	225	2543	2692	237	2549
Dy	2842	184	2698	2732	204	2588	2701	216	2556	2687	225	2541	2691	237	2547
Ho	2853	185	2710	2743	205	2599	2712	217	2568	2698	226	2553	2702	238	2558
Er	2863	183	2720	2753	203	2610	2722	215	2578	2707	224	2563	2712	236	2568
Tm	2857	179	2713	2748	199	2603	2716	212	2571	2702	221	2556	2706	232	2561
Yb	2813	178	2672	2703	198	2562	2672	210	2530	2658	219	2515	2662	231	2521
Lu	2851	161	2708	2741	181	2598	2710	194	2566	2696	203	2551	2700	214	2556

Таким образом, в данной работе впервые были вычислены основные термодинамические константы для 70 сложных оксидов состава $\text{LnMeCr}_2\text{O}_5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орлова А.Т., Касенов Б.К., Матаев М.М., Нургалiev Б.З. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 944.
- Касенов Б.К., Орлова А.Т., Мустафин Е.С. // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34. № 4. С. 651.
- Мустафин Е.С., Орлова А.Т., Касенов Б.К. // Не-орган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 1863.
- Орлова А.Т., Касенов Б.К., Мустафин Е.С. // Там же. 1995. Т. 31. № 7. С. 991.
- Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С., Жумадилов Е.К. // Журнал физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1116.
- Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
- Кумок В.Н. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДА ОЛОВА(II)

© 2001 г. С. Н. Соловьев, И. В. Власова, Т. В. Горячева

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

Поступила в редакцию 30.05.2000 г.

В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии реакций SnO и SnF₂ с плавиковой кислотой. По полученным величинам с привлечением литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования SnF₂ при 298.15 K ($\Delta_f H^\circ = -695.2 \pm 1.7$ кДж/моль).

Литературные данные по энтальпии образования SnF₂ неопределенны. В фундаментальных справочных руководствах [1, 2] эта величина отсутствует, а в справочнике [3] приводится лишь оценочная цифра (-677 ± 10 кДж/моль).

В работе использован образец SnO марки “х. ч.”, дополнительно высушенный при пониженном давлении и 100°C. Для получения SnF₂ навеску SnO растворяли в концентрированном растворе плавиковой кислоты марки “ос. ч.”; раствор упаривали до выпадения игольчатых кристаллов, которые дополнительно высушивали при пониженном давлении. Был проведен химический анализ синтезированного образца на содержание в нем олова (II) (найденно: 75.6 ± 0.2 мас. %, вычислено: 75.75 мас. %). Рентгенофазовый анализ образцов SnO и SnF₂, использованных в калориметрических опытах, показал их однофазность.

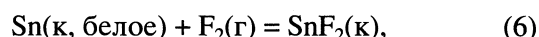
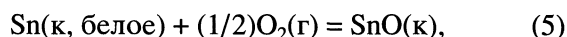
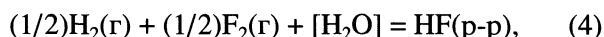
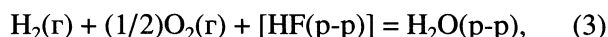
Измерение энтальпий реакций проводили при 298.15 K в калориметре с изотермической оболочкой [4, 5]. Калориметрический сосуд для предотвращения коррозии был покрыт парафином (в серии специальных опытов было показано, что материал калориметрического сосуда при этом не взаимодействует с используемой кислотой).

Изменение температуры в опытах определяли полупроводниковым термометром сопротивления, включенным в мостовую измерительную схему. Термометрическая чувствительность калориметрической установки составила 1.4×10^{-4} K калориметрическая чувствительность – 0.1 Дж. Температуре 298.15 K соответствует сопротивление 7400 Ом, изменению температуры на 1 K соответствует изменение сопротивления термометра на 370 Ом.

Тепловое значение калориметра определялось электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.1%. Надежность работы установки проверялась путем измерения энтальпии растворения хлорида калия в воде. Полученное значение 17.49 ± 0.11 кДж/моль при моляльности раствора 0.07 в пределах погрешности совпадает с наиболее надежными литературными данными [1].

Результаты измерений энтальпий реакций SnO и SnF₂ с 1*m* плавиковой кислотой представлены в табл. 1 и 2, где приняты следующие обозначения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре главного периода опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленное изменение температуры; g – навеска вещества; Q – количество теплоты в опыте за счет взаимодействия; ΔH – энтальпия реакции; σ – стандартное отклонение среднего результата; $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента.

Для определения энтальпии образования был использован следующий термохимический цикл:



$$\Delta H_6 = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + 2\Delta H_4 + \Delta H_5.$$

Во всех реакциях (p-p) – состояние раствора соответствующих соединений в 1*m* плавиковой кислоте. Отметим, что мы указали в термохимических уравнениях наиболее вероятное соединение олова (II) в избытке плавиковой кислоты. Если же реальное состояние соединения олова (II) иное,

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии реакции SnO с 1*m* плавиковой кислотой при 298.15 K

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
7346.02	8.97	19.67	0.12568	62.9	67.4
7436.36	2.01	20.23	0.13322	64.6	65.3
7403.02	3.85	19.11	0.11996	61.0	68.5
7434.28	2.30	17.29	0.11093	55.3	67.2
7397.29	3.19	20.86	0.13312	66.7	67.5

Примечание: $\Delta H_{\text{ср}} = -67.2$ кДж/моль; $\sigma = 0.5$ кДж/моль; $\sigma_{t_{0.05}} = 1.4$ кДж/моль.

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии реакции SnF_2 с 1 м плавиковой кислотой при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
7373.12	4.86	4.15	0.17127	13.4	12.2
7399.85	3.14	4.25	0.17849	13.7	12.0
7351.80	-0.82	2.62	0.11255	8.50	11.8
7370.58	0.48	3.48	0.14675	11.1	11.8

Примечание: $\Delta H_{\text{ср}} = -12.0$ кДж/моль; $\sigma = 0.1$ кДж/моль; $\sigma'_{0.05} = 0.3$ кДж/моль.

Таблица 3. Энтальпии (ΔH_i , кДж/моль) реакций (i) термодимического цикла

i	$-\Delta H_i$	i	$-\Delta H_i$
1	12.0 ± 0.3	4	322.55 ± 0.65 [1, 2]
2	67.2 ± 1.4	5	280.71 ± 0.20 [2]
3	285.83 ± 0.05 [1]		

различие первого и второго уравнений останется прежним – 2 моль HF и 1 моль H_2O . Что же касается соединения олова (II), находящегося в растворах после опытов по измерению энтальпий реакций SnO и SnF_2 с раствором HF, оно одно и то же, так как равны средние числа молей SnO и SnF_2 и одинаковы составы калориметрической жидкости.

В расчетах пренебрегали разницей в энтальпиях образования HF в исходном растворе и в растворе после калориметрических измерений, указанная разница не превышает 0.1 кДж/моль; энтальпию образования воды в растворе принимали равной стандартной энтальпии образования жидкой воды. В табл. 3 приведены энтальпии реакций указанного термодимического цикла.

В результате стандартная энтальпия образования SnF_2 при 298.15 К была равной $-695.2 \pm \pm 1.7$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
2. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. Washington; L.: Hemisphere Publ. Co., 1989. P. 285.
3. Gurvich L.V., Veitz N.V., Medvedev V.A. // Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4-ed. N.Y. 1992. V. 2.
4. Хезвани Ф., Соловьев С.Н. Термохимия растворов иодоводорода в смесях диметилформамид–вода, диметилсульфоксид–вода. М., 1990. 12 с. – Деп. в ВИНТИ. 05.01.90 № 82-90.
5. Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьев С.Н. Энтальпии разбавления водных растворов некоторых галогенидов лантаноидов, иттрия, скандия, индия и меди при 298.15 К. Сообщение 1. М., 1998. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 12.02.98 № 446-В98.

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

УДК 536.75+541.13+535.377+539.16.07

**МНОГОКАНАЛЬНАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ В РАСТВОРАХ**

© 2001 г. В. А. Антипин, А. В. Антипин, В. П. Казаков

Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии

Поступила в редакцию 27.03.2000 г.

Описана измерительная система для изучения химических реакций в растворе, имеющих сложную временную динамику. Дано описание электронного узла, сопрягающего датчики сигналов как с простыми регистрирующими приборами, так и подобными модульной системе КАМАК–ВЕКТОР, управляемой компьютером.

При исследовании механизма химических реакций со сложным поведением во времени важно контролировать возможно большее число параметров, определяющих эволюцию изучаемой системы. К этому типу объектов относятся хемилюминесцентные (ХЛ) автоколебательные реакции [1, 2], в частности, Белоусова–Жаботинского [3]. Для изучения подобного типа реакций нами создан многоканальный измерительный комплекс, позволяющий регистрировать, кроме хемилюминесценции, электрохимические потенциалы, температуру и скорость перемешивания реагирующего раствора. Запись вышеуказанных параметров происходит синхронно, это позволяет оценить степень коррелированности параллельных рядов данных и следовательно, упрощает интерпретацию эксперимента.

При разработке сопрягающего узла, обеспечивающего связь между датчиками исходных сигналов и регистраторами, предполагалась относительная простота и дешевизна узла при изготовлении, несложность в управлении, эксплуатации и достаточная универсальность в отношении использования на выходе узла различных регистраторов. В качестве последних в простейшем варианте возможно применение цифровых вольтметров или самопишущих потенциометров в каналах регистрации ХЛ, электрохимических потенциалов и измерения температуры. При измерении скорости вращения мешалки может быть использован любой счетчик импульсов. Более сложный вариант предполагает использование модульной системы КАМАК–ВЕКТОР [4]. В этом случае непрерывные аналоговые сигналы с ФЭУ, электродов и термопары после усилителей подаются на входы блока непрерывных сигналов БПН90 в четырехканальном режиме, а затем оцифрованные данные с этого блока вводятся в ЭВМ.

Структура измерительной системы дана на рис. 1. Реактор с исследуемым раствором (Р) помещается в светонепроницаемой камере (К). Через окно в дне камеры световой поток ХЛ регистрируется ФЭУ (Ф), который работает в токовом режиме. Ток с анода ФЭУ усиливается усилителем ($У_1$), а выходной сигнал последнего измеряется или самопишущим потенциометром (СП), или с помощью блока системы КАМАК–ВЕКТОР БПН90 вводится через канал стойки (КС) в память персонального компьютера (ПК) [4].

При исследовании хемилюминесцентной автоколебательной реакции Белоусова–Жаботинского кроме ХЛ синхронно проводились потенциометрические измерения с помощью двух электродов. Окислительно-восстановительный потенциал измерялся платиновым электродом (ПЭ). С помощью бромид-селективного электрода (СЭ) определялась концентрация бромид-ионов [3]. В качестве электрода сравнения (ЭС) использовался хлор-серебряный электрод с переходным мостиком с шотовскими фильтрами на концах (ПМ). Сигналы с обоих электродов усиливаются до нужной величины усилителями постоянного тока ($У_2$ и $У_3$). Оба усилителя одинаковые, с высоким входным сопротивлением и малым дрейфом нуля. При необходимости исключения постоянной составляющей у измеряемых потенциалов предусмотрено введение компенсирующего смещения в каждом усилителе (ИС).

Для контроля за температурой реагирующей смеси в реактор помещен в стеклянном капилляре рабочей спай дифференциальной медьконстантановой термопары (Т), ее опорный спай находится в дьюаре в воде со льдом (Д). Термопара экранирована от помех и наводок. Сигнал термопары усиливается измерительным усилителем (ИУ).

Автоколебательные реакции могут изменять характер своего поведения в зависимости от ре-

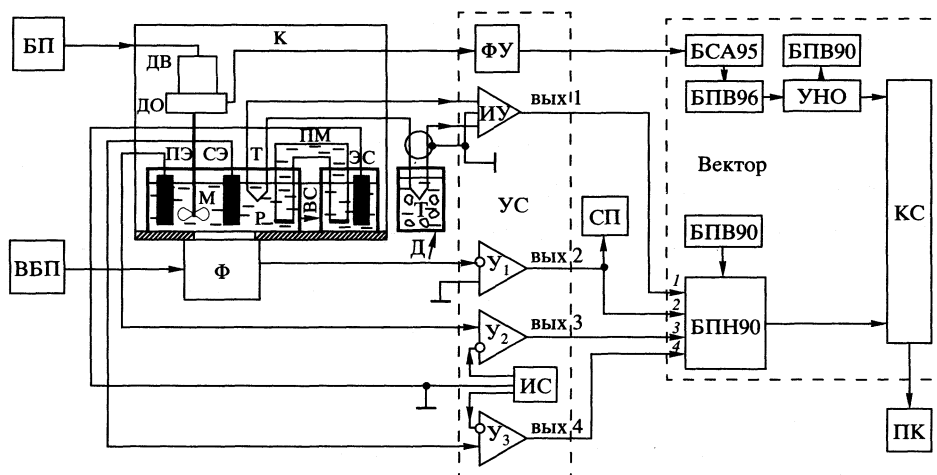


Рис. 1. Структурная схема измерительной системы: К – светонепроницаемая камера, Р – реактор, Ф – ФЭУ, М – мешалка, ДВ – электродвигатель, ДО – датчик оборотов, ВС – вспомогательный сосуд; электроды: ПЭ – платиновый, СЭ – ион-селективный, ЭС – сравнения; ПМ – переходный мостик, Т – термопара, Д – дьюар, БП – блок питания эл. двигателя, ВВП – высоковольтный блок питания ФЭУ, ФУ – формирующее устройство, ИУ – измерительный усилитель, СП – самопишущий потенциометр, У₁₋₃ – усилители, ИС – источник напряжения смещения, КС – канал стойки системы ВЕКТОР. Блоки системы ВЕКТОР: БСА96 – дискриминатор, БПН90 – непрерывных сигналов, БПВ96 – временного анализа, БПВ90 – таймер, УНО – устройство накопления и обработки информации на 1024 канала. ПК – компьютер. УС – узел сопряжения.

жима перемешивания [5, 6]. Для управления и контроля за скоростью перемешивания мешалкой пропеллерного типа (М) введен датчик оборотов мешалки (ДО). В качестве датчика используется пара магнит-геркон. На вал электродвигателя (Дв) приклеен миниатюрный постоянный магнит, который при вращении вызывает срабатывание чувствительного геркона (Г), управляющего работой формирующего стандартные импульсы устройства (ФУ). Эти импульсы могут регистрироваться или цифровым счетчиком импульсов (частотомером, пересчетным устройством), или через блок дискриминатора БСА95 поступать на вход блока временных измерений БПВ96 и через устройство накопления и обработки информации (УНО) вводиться в память ЭВМ (ПК).

Рассмотрим подробнее работу отдельных блоков сопрягающего узла измерительной системы. На рис. 2а представлена схема усилителя канала регистрации световых потоков. Чтобы увеличить быстродействие и линейность световой характеристики ФЭУ его используют в режиме источника тока. В качестве преобразователя ток-напряжение (ПТН) применен инвертирующий усилитель без входного резистора (М₁) [7]. ПТН выполнен на прецизионном операционном усилителе (ОУ) 140УД17, который обладает малым входным током, низким уровнем шумов и температурного коэффициента дрейфа нуля, что важно при регистрации слабых световых потоков [8]. Коэффициент преобразования ПТН определяется величиной сопротивления обратной связи R_{ос}

$$U_{\text{вых}} = I_{\text{вх}} R_{\text{ос}}$$

и для реальных световых потоков при использовании ФЭУ-118 R_{ос} находится в пределах 10 Мом–10 ком. При необходимости уменьшения влияния шумов и флуктуаций вводится шунтирующий R_{ос} конденсатор C_н. Величина C_н может находиться в диапазоне 10 нф–0.1 мкф. Далее выходной сигнал ПТН усиливается малошумящим ОУ типа 551УД1 (М₂) с K_y = 100, который нагружен эмиттерным повторителем на комплементарных транзисторах Т₁ и Т₂, что позволяет работать с низкоомной нагрузкой, например, с низким входным сопротивлением большинства самопишущих потенциометров типа КСП-4.

Поскольку для усиления потенциалов электродов используются идентичные усилители, рассмотрим схему одного из них (рис. 2б). Для этой цели применен ОУ 140УД17 в неинвертирующем включении, что позволяет получить максимально возможное входное сопротивление, чтобы не перегружать электроды. Для согласования электродов с регистрирующими приборами, в частности с блоком БПН90, коэффициент усиления может переключаться дискретно с 2 на 20 переключателем S₁, путем изменения величины сопротивления в цепи обратной связи. Влияние помех и шумов в усилителе может быть ограничено сужением полосы пропускания включением на входе емкости C₁. Установка нуля ОУ осуществляется резистором R₀₃. При желании скомпенсировать постоянную составляющую измеряемого потенциала предусмотрено введение напряжения смещения переключателем S₂ на инвертирующий вход и регулировка величины U_{см} резистором R_{см}. Напряжение смещения

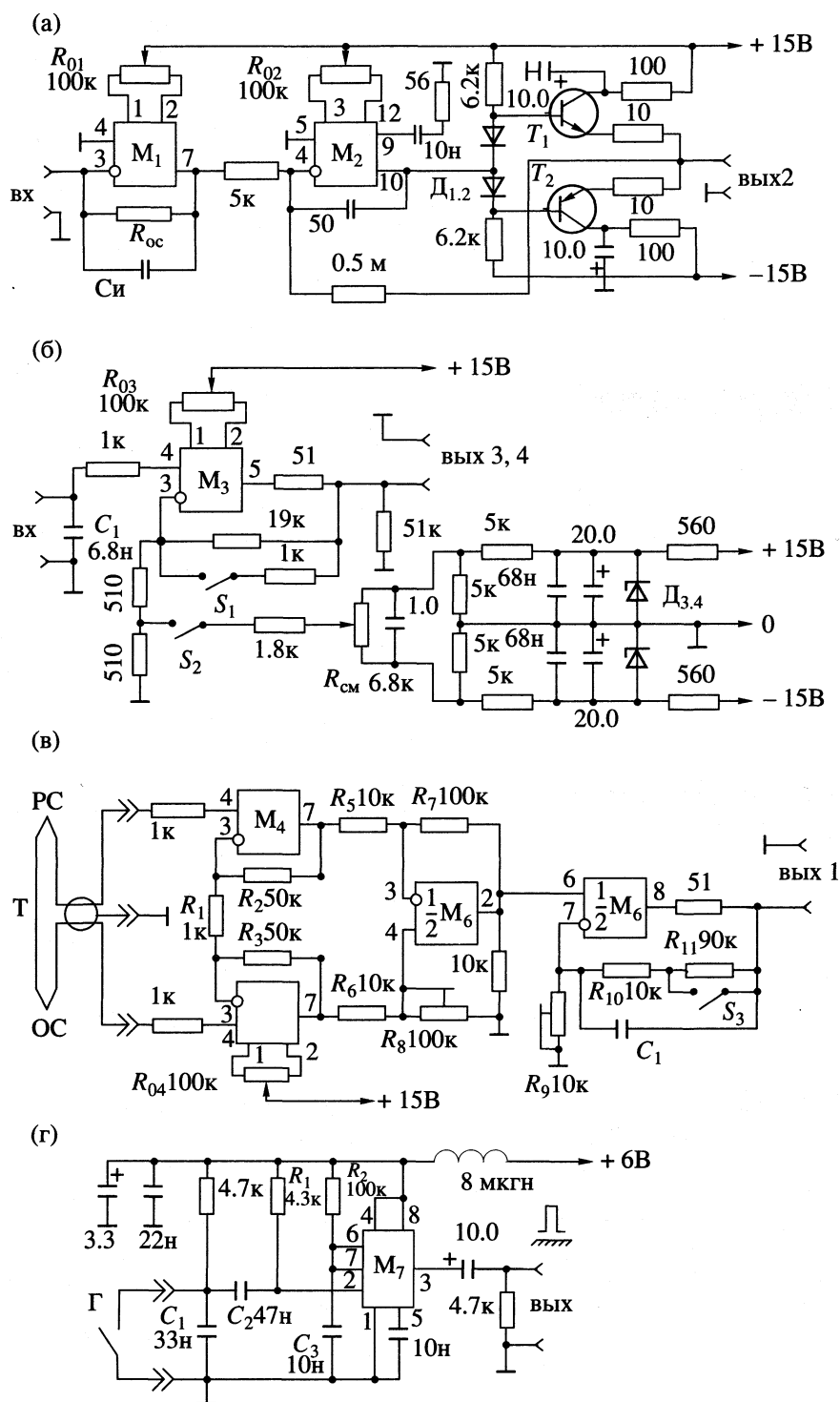


Рис. 2. Принципиальные схемы основных фрагментов узла сопряжения измерительной системы: а – канал регистрации светового потока: M_1 – 140УД17, M_2 – 551УД1, T_1 – КТ503А, T_2 – КТ502А, $D_{1,2}$ – КД503А; б – электрометрический усилитель: M_3 – 140УД17, $D_{3,4}$ – КС-191Ф; в – измерительный усилитель: $M_{4,5}$ – 140УД17, M_6 – 140УД20; г – формирующее устройство: Г – геркон МК-10-3А, M_7 – 1006ВИ1, Т – термопара, РС – рабочий спай, ОС – опорный спай.

задается параметрическим стабилизатором напряжения прецизионным стабилитроном КС191Ф.

Температурный контроль в системе осуществляется дифференциальной термопарой, сигнал

которой усиливается измерительным усилителем ИУ, состоящим из четырех ОУ (M_4 – M_6) (рис. 2в). На входе ИУ используется буферный дифференциальный усилитель на двух ОУ 140УД17, рабо-

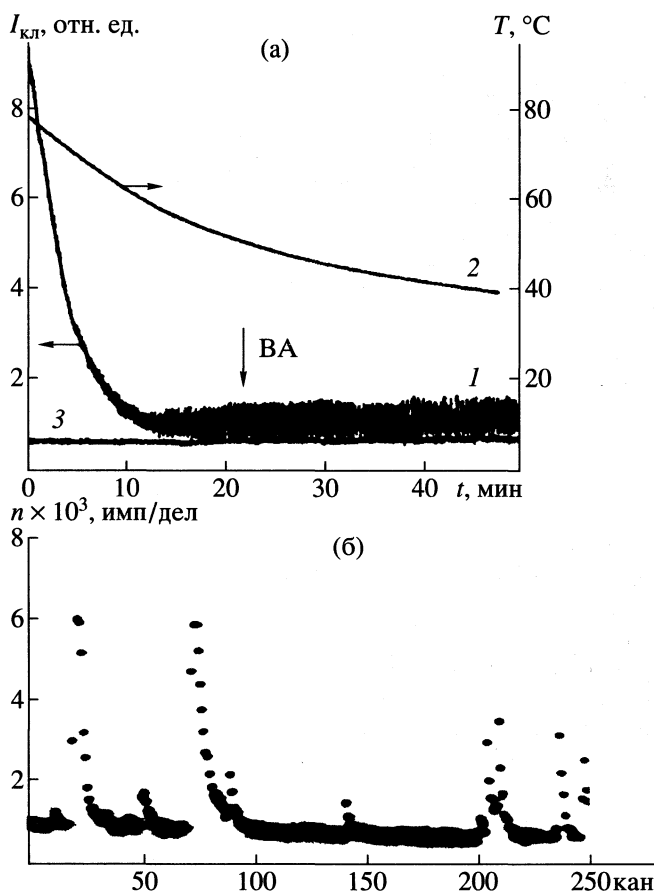


Рис. 3. Временная зависимость интенсивности кристаллолюминесценции (1) (КЛ) $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ и температуры (2) образца (постоянная времени ~ 1 с), ВА – момент регистрации временного распределения (а) и временное распределение всплеск КЛ (ширина канала анализатора 250 мкс/к) (б).

тающих на обычный дифференциальный усилитель ($1/2 M_6$), на выходе – согласующий усилитель на ОУ ($1/2 M_6$). Подобные ИУ используются для измерения малых разностей напряжения на фоне синфазной помехи [9]. Малый дрейф нуля, высокий коэффициент подавления синфазной помехи (КОСС ~ 100 дБ), низкие шумы и предварительное усиление $K_y \sim 100$ обеспечивают прецизионные ОУ 140УД17. Установка нуля производится резистором R_{04} . Коэффициент усиления этой ступени определяется как $K_1 = 1 + \{(R_2 + R_3)/R_1\}$, второй ступени – $K_2 = R_7/R_5$. КОСС дифференциального усилителя регулируется R_8 . Коэффициент усиления выходного каскада может меняться в пределах $K_y = 1-10$ грубо переключателем S_3 , плавно – резистором R_9 . Флуктуации и шумы в выходном сигнале последнего каскада устраняются ограничением полосы пропускания шунтированием сопротивлений обратной связи R_{10} , R_{11} емкостью C_1 , которая может меняться по необходимости в пределах 56 пф–0.1 мкф.

Схема формирующего устройства счетчика оборотов мешалки представлена на рис. 2г. ФУ служит генератором стандартных по амплитуде и длительности импульсов, поскольку импульсы с геркона не имеют постоянной длительности, что затрудняет четкую работу счетчиков импульсов. В качестве ФУ используется интегральный таймер 1006ВИ1 в режиме ждущего мультивибратора, запускаемого отрицательным перепадом импульса с геркона, но после дифференцирующей цепочки R_1C_2 [10]. Амплитуда выходных положительных импульсов с ФУ-4В при длительности $t_{и} = 1$ мсек и определяется соотношением $t_{и} \sim 1.1R_2C_3$. При работе с блоком временного анализа БПВ96, выходные импульсы ФУ преобразуются в отрицательные, укорачиваются до 0.2 мсек дикриминатором БСА95. Блок БПВ96 позволяет регистрировать временные изменения скорости перемешивания и вводить оцифрованные данные в ПК для дальнейшей оценки влияния перемешивания на ход процессов в реакции.

Характеристики измерительной системы во многом определяются типом используемых регистраторов: самопишущих потенциометров, цифровых вольтметров, параметрами блоков КАМАК–ВЕКТОР, а также характеристиками датчиков. Так в канале регистрации световых потоков диапазон измеряемых интенсивностей ХЛ ограничен снизу шумами темного тока ФЭУ, который для ФЭУ-118 $I_t \sim 10^{-9}$ А. Верхний предел интенсивностей ХЛ обычно не превышает $(10^3-10^4)I_t$. Быстродействие самопишущих потенциометров ~ 1 с, а с блоком БПН90 выбрано ~ 0.1 с, хотя может быть и значительно выше. При этом амплитудное разрешение определяется шириной канала блока БПН90, которая при уровнях квантования 512–128 меняется от 20 до 80 мВ.

При измерении электрохимических потенциалов погрешность определяется не столько шумами и нестабильностями усилителя, сколько параметрами конкретных электродов и электрохимических процессов реакций. Коэффициент усиления электрометрического усилителя не превышает $K_y = 1-10$ при измеряемых потенциалах $U = (0.1-1.5)$ В и дрейфе нуля $U_{2,3} \sim (1.5-15)$ мкВ/К. В канале регистрации температуры медьконстантановой термопарой диапазон измеряемых величин лежит в пределах (0–4) мВ при 0–100°C. Для нормальной работы блока БПН90 желательно иметь входные сигналы $\sim (1-10)$ В. Это обеспечивается при $K_y \sim 1000$. Температурный дрейф нуля измерительного усилителя определяется первым каскадом и составляет ~ 1.5 мкВ/К.

В заключении следует отметить, что описанный комплекс создавался для лабораторных исследований, прежде всего, хемилюминесцентных автоколебательных жидкофазных реакций, в частности реакции Белоусова–Жаботинского. Од-

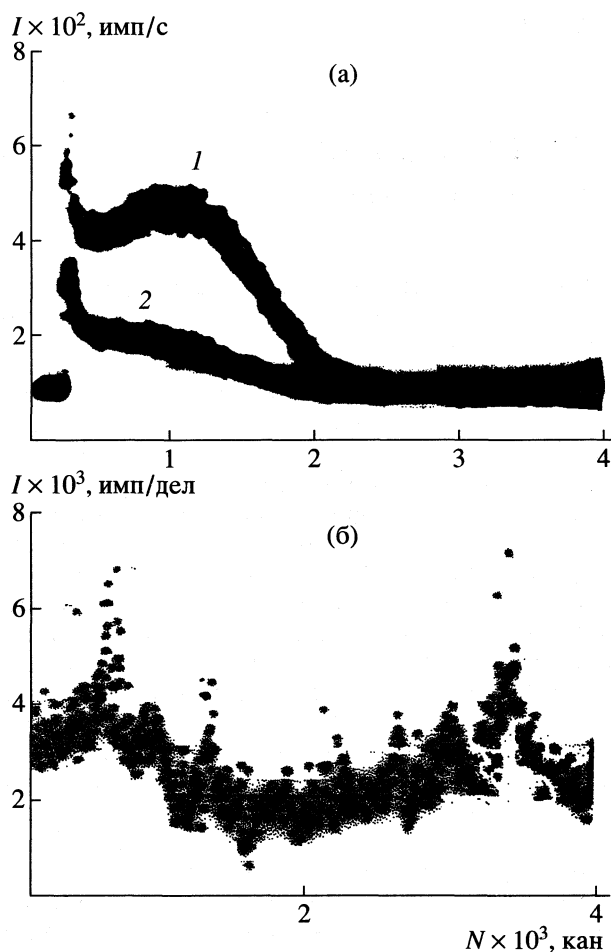


Рис. 4. Амплитудные распределения одноэлектронных импульсов свечения ЭЛ полимерной пленки ПФА (1) и шума ФЭУ (2) (а) и временной анализ интенсивности ЭЛ пленки ПФА методом счета фотонов на последовательных временных интервалах (ширина канала 50 мс/к) (б).

нако комплекс может быть использован, полностью или частично, для изучения и других реакций со сложной кинетикой. В качестве примеров, иллюстрирующих возможности измерительного комплекса, могут служить зависимости на рис. 3 и 4. На рис. 3 отражена одновременная регистрация нескольких параметров при кристаллообразовании $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, причем в разных вре-

менных масштабах [11]. На рис. 4 представлены амплитудные и временные распределения импульсов электролюминесценции (ЭЛ) полимерных пленок (ПФА), измеренные синхронно [12].

Использование ПК в системе позволяет не только вводить все измеряемые системой параметры в цифровом коде в память ЭВМ и хранить там, но и проводить последующую математическую обработку по соответствующим прикладным программам в зависимости от поставленной задачи. В лаборатории химической физики УНЦ РАН длительная эксплуатация варианта комплекса с модульной системой КАМАК-ВЕКТОР с управляющей ЭВМ типа РС АТ-286, 386 показала пригодность подобных систем для оперативного многомерного съема информации с объектов со сложной динамикой процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32140).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.П., Паршин Г.С., Загидуллин С.Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 4. С. 850.
2. Антипин В.А., Казаков В.П., Паршин Г.С. // Теор. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 497.
3. Kazakov V.P., Karavaev A.D., Vakhidova S.R. // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 45. № 2. P. 199.
4. Система приборов и блоков для научных исследований и прикладных измерений "ВЕКТОР". Каталог. М.: ЦНИИАтоминформ, 1985.
5. Антипин В.А., Паршин Г.С., Казаков В.П. и др. // Кинет. и катализ. 1984. Т. 25. Вып. 3. С. 558.
6. Караваяев А.Д., Казаков В.П., Толстиков Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. № 1. С. 65.
7. Лихачев В.Д. Практические схемы на операционных усилителях. М.: ДОСААФ, 1981.
8. Алексеев А.Г., Войшвилло Г.В. Операционные усилители и их применение. М.: Радио и связь, 1989.
9. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники. М.: Мир, Т. 1.
10. Шило В.Л. Функциональные аналоговые интегральные микросхемы. М.: Радио и связь, 1982.
11. Волошин А.И., Антипин В.А., Казаков В.П. // Докл. АН. 1993. Т. 332. № 2. С. 179.
12. Валеева И.Л., Антипин В.А., Лачинов А.Н., Золотухин М.Г. // ЖЭТФ. 1994. Т. 105. Вып. 1. С. 156.

ВИКТОР ГРИГОРЬЕВИЧ БЕРЕЗКИН (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

18 апреля 2001 г. исполнилось 70 лет со дня рождения доктора химических наук, профессора Виктора Григорьевича Березкина, известного физикохимика, исследования которого внесли важный вклад в разработку физико-химических основ и методов газовой хроматографии и сорбции.

Для газожидкостной хроматографии, основного варианта газовой хроматографии, В.Г. Березкин разработал аддитивную адсорбционно-адсорбционную теорию удерживания, что привело к созданию новой модели хроматографического процесса. На ее основе он разработал новые, более точные методы определения констант сорбционного равновесия для отдельных объемных и поверхностных фаз, участвующих в хроматографическом процессе, и показал возможность объяснения с единых позиций всех основных закономерностей удерживания, наблюдаемых в насадочных и капиллярных колонках в реальных условиях газожидкостной хроматографии.

Другим важным достижением В.Г. Березкина является разработка новых представлений и теории по влиянию газа-носителя на величины относительного удерживания хроматографируемых соединений в традиционной (давление менее 5 атм) капиллярной газожидкостной хроматографии. Им было показано, что изменение давления газаносителя можно рассматривать как важный фактор в улучшении разделения конкретных газовых смесей в высокоэффективной капиллярной хроматографии.

Исследования В.Г. Березкина внесли существенный вклад в развитие обращенной газовой хроматографии, продемонстрировав новые возможности этого метода для физико-химического и аналитического изучения нелетучих соедине-

ний. В.Г. Березкин также впервые продемонстрировал применимость и ценность этого метода для исследования полимеров.

Исследования В.Г. Березкина в области тонкослойной хроматографии позволили выявить ряд важных особенностей движения подвижной фазы вдоль пластинки, а также предложить ряд новых перспективных методов, позволяющих повысить чувствительность и экспрессность этого варианта хроматографии. Обобщению и систематизации результатов, полученных в отдельных областях хроматографии, посвящены 17 монографий (например, "Аналитическая реакционная газовая хроматография", "Газовая хроматография в химии полимеров", "Capillary Gas Adsorption Chromatography" и др.). Эти книги широко используются в учебном процессе. В.Г. Березкин является автором более 400 научных работ и более 100 изобретений. В научной школе В.Г. Березкина защищены 45 кандидатских и 3 докторских диссертации. В течение многих лет В.Г. Березкин был членом редколлегии ряда международных журналов (Journal of Chromatography, Journal of High Resolution Chromatography). В 1996 г. Березкину с соавторами присвоена Государственная премия РФ.

Коллеги и друзья Виктора Григорьевича желают ему доброго здоровья и еще многих творческих свершений.

*Ю.А. Колбановский,
А.Я. Розовский,
В.Ф. Третьяков,
И.А. Орешкин,
А.Д. Литманович*

Сдано в набор 23.10.2000 г.

Подписано к печати 19.02.2001 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 405 экз.

Зак. 4475

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6