

Том 77, Номер 1

ISSN 0044-4537

Январь 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.malk.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 1 2003 Январь

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 1, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Калориметрическое изучение природных цеолитов – филлипсита и гармотома
Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, И. А. Киселева, И. А. Белицкий 5
- Фазовые равновесия в системах сополимер акрилонитрила и бутадиена–гексафторарсенат лития
О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский, А. П. Тютюнник, О. Ю. Попова 9
- Термодинамические и электрические свойства феррата стронция SrFeO_y
Ю. А. Шилова, Э. Б. Митберг, А. А. Лахтин, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников 13
- Энтальпии образования нейтральных и заряженных компонентов насыщенного пара дихлорида европия
А. М. Погребной, Л. С. Кудин 21
- Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость этилферроцена
М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина, А. С. Смирнов 30

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Термохимическое исследование протолитических равновесий в водных растворах винной кислоты
Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин, В. П. Васильев, В. В. Черников 36
- Влияние добавок кислоты и гидроксида натрия на закономерности гидрогенизации 4-аминоазобензола
А. Г. Кротов, О. В. Лефёдова, Л. А. Антина 41

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Применение уравнения Орнштейна–Цернике для флюидов с нецентральной межмолекулярным потенциалом отталкивания
Г. С. Дьяконов, А. В. Клинов, В. В. Никешин 46
- Оценка термодинамических свойств алканов с учетом конформационного состава модели
Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков 52
- Электронное строение и межатомные взаимодействия в соединениях гексафторидов ксенона $\text{XeF}_5^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)
А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон 59
- Силовое поле для неплоских колебаний порфина
К. В. Березин, В. В. Нечаев 65

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Моделирование динамики ионного обмена при образовании комплексов на поверхности и в растворе
А. И. Калинин, В. Х. Хель 70
- Адсорбция паров воды и органических веществ на новых меланинсодержащих фитоадсорбентах
А. Ф. Долидович, Г. С. Ахремкова, В. А. Лапина, А. С. Рубанов 77
- Обратимая активированная адсорбция газов на металлах
В. Д. Ягодновский, И. И. Михаленко, З. В. Псху 81

Кинетика редокс-сорбции на волокнах и зернах <i>Т. А. Кравченко, Л. Н. Полянский, Д. В. Конев, В. А. Крысанов, В. В. Фертиков</i>	87
--	----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Критерии оценки последовательностей газохроматографического элюирования изомерных органических соединений <i>И. Г. Зенкевич</i>	92
---	----

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Осаждение наночастиц фуллерена C ₆₀ на поверхности полистирола из коллоидного раствора <i>Д. А. Антоненков, И. В. Егорова, А. М. Абызов</i>	99
--	----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода напыленными слоями тетрафенилпорфирина <i>А. Б. Соловьева, С. Л. Котова, П. С. Тимашев, С. А. Завьялов, Н. Н. Глаголев, Г. В. Встовский</i>	104
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Особенности динамики сорбции цистеина из растворов, содержащих ароматическую аминокислоту <i>Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. И. Юденко</i>	112
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Вязкость и теплопроводность простого двумерного газа <i>М. В. Вигдорович</i>	116
Силовое поле для плоских колебаний порфина <i>К. В. Березин, О. Д. Татаренко, В. В. Нечаев</i>	121
Расчет равновесной концентрации компонентов керамических покрытий в расплавах литий–свинец <i>В. П. Красин</i>	127

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Равновесие жидкость–пар в системах <i>n</i> -бутанол– <i>n</i> -алкилэтанолы <i>Ю. К. Сунцов, Г. Ю. Куприенко, В. П. Задорожный</i>	131
Зависимости кажущихся молярных объемов некоторых дисахаридов от их концентрации в воде <i>О. И. Давыдова, Е. В. Парфенюк</i>	135
Формирование нисходящего градиента рН внутри колонки с карбоксильным катионообменником <i>А. В. Иванов, М. С. Вахштейн, П. Н. Нестеренко</i>	137
Теплоты реакций O ₃ и смесей O ₃ /CO ₂ с NaCl в водных растворах <i>Л. А. Резницкий</i>	140

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод измерения объемных свойств жидкостей при атмосферном давлении <i>В. Н. Карцев</i>	142
--	-----

Авторский указатель тома 76, 2002 г.	154
--------------------------------------	-----

Содержание к тому 76 за 2002 г.	164
---------------------------------	-----

Contents

Vol. 77, No. 1, 2003

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

- A Calorimetric Study of Natural Zeolites, Phillipsite and Harmotome
L. V. Mel'chakova, L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, and I. A. Belitskii 5
- Phase Equilibria in Acrylonitrile–Butadiene Copolymer–Lithium Hexafluoroarsenate Systems
O. V. Bushkova, B. I. Lirova, V. M. Zhukovskii, A. P. Tyutyunnik, and O. Yu. Popova 9
- The Thermodynamic and Electrical Properties of Strontium Ferrate SrFeO_x
Yu. A. Shilova, E. B. Mitberg, A. A. Lakhtin, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov 13
- The Enthalpies of Formation of Neutral and Charged Components of Saturated Vapor over Europium Dichloride
A. M. Pogrebnoi and L. S. Kudin 21
- The Standard Enthalpy of Formation and the Low-Temperature Heat Capacity of Ethylferrocene
M. S. Kozlova, N. V. Karyakin, M. S. Sheiman, G. P. Kamelova, V. N. Larina, and A. S. Smirnov 30
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- A Thermochemical Study of Protolytic Equilibria in Aqueous Solutions of Tartaric Acid
T. E. Zelenina, O. Yu. Zelenin, V. P. Vasil'ev, and V. V. Chernikov 36
- The Influence of Acid and Sodium Hydroxide Admixtures on the Hydrogenation of 4-Aminoazobenzene
A. G. Krotov, O. V. Lefedova, and L. A. Antina 41
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- The Application of the Ornstein–Zernike Equation to Fluids with a Central Intermolecular Repulsion Potential
G. S. D'yakonov, A. V. Klinov, and V. V. Nikeshin 46
- Estimation of the Thermodynamic Properties of Alkanes Taking into Account their Conformational Composition
D. V. Sokolov, D. Yu. Nilov, and V. M. Smolyakov 52
- The Electronic Structure and Interatomic Interactions in Xenon Hexafluoride Compounds $\text{XeF}_5^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{and Ta}$)
A. V. Tsvetkov, M. F. Bobrov, and V. G. Tsirel'son 59
- A Force Field for out-of-Plane Porphin Vibrations
K. V. Berezin and V. V. Nechaev 65
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Modeling of Ion Exchange Dynamics in the Formation of Complexes on the Surface and in Solution
A. I. Kalinichev and W. H. Hoell 70
- Adsorption of Vapors of Organic Substances on New Melanin-Containing Phytoadsorbents
A. F. Dolidovich, G. S. Akhremkova, V. A. Lapina, A. S. Rubanov 77
- Reversible Activated Adsorption on Metals
V. D. Yagodovskii, I. I. Mikhalenko, and Z. V. Pskhu 81

The Kinetics of Redox Sorption on Fibers and Grains <i>T. A. Kravchenko, L. N. Polyanskii, D. V. Konev, V. A. Krysanov, and V. V. Fertikov</i>	87
<hr/>	
PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY	
Criteria of Estimation of Elution Sequences of Isomeric Organic Compounds in Gas Chromatography <i>I. G. Zenkevich</i>	92
<hr/>	
COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY	
Deposition of Fullerene C ₆₀ Nanoparticles on the Polystyrene Surface from a Colloid Solution <i>D. A. Antonenkov, I. V. Egorova, and A. M. Abyzov</i>	99
<hr/>	
PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY	
Photosensitized Generation of Singlet Oxygen on Sputtered Tetraphenylporphyrin Layers <i>A. B. Solov'eva, S. L. Kotova, P. S. Timashev, S. A. Zav'yalov, N. N. Glagolev, and G. V. Vstovskii</i>	104
<hr/>	
BIOPHYSICAL CHEMISTRY	
Kinetics of Cysteine Sorption from Solutions Containing an Aromatic Amino Acid <i>D. L. Kotova, O. I. Rozhnova, and V. I. Yudenko</i>	112
<hr/>	
OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY	
Viscosity and Thermal Conductivity of Simple Two-Dimensional Gas <i>M. V. Vigdorovich</i>	116
Force Field for the In-Plane Vibrations in Porphine <i>K. V. Berezin, O. D. Tatarenko, and V. V. Nechaev</i>	121
Calculation of the Equilibrium Concentration of Components of Ceramic Coatings in Li–Pb Melts <i>V. P. Krasin</i>	127
<hr/>	
SHORT COMMUNICATIONS	
Liquid–Vapor Equilibrium in <i>n</i> -Butanol– <i>n</i> -Alkyl Acetate Systems <i>Yu. K. Suntsov, G. Yu. Kuprienko, and V. P. Zadorozhnyi</i>	131
Concentration Dependences of the Apparent Molar Volume of Some Disaccharides in Aqueous Solutions <i>O. I. Davydova and E. V. Parfenyuk</i>	135
Formation of a Descending pH Gradient in a Column Filled with a Carboxylic Cation Exchanger <i>A. V. Ivanov, M. S. Vakshtein, and P. N. Nesterenko</i>	137
Heats of Reactions of O ₃ and the O ₃ /CO ₂ Mixtures with NaCl in Aqueous Solutions <i>L. A. Reznitskii</i>	140
<hr/>	
METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL MEASUREMENTS	
A Method for Measuring the Volumetric Properties of Liquids at Atmospheric Pressure <i>V. N. Kartsev</i>	142
<hr/>	
Author Index to Volume 76, 2002	154
Contents to Volume 76, 2002	164
<hr/>	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 550.89

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ – ФИЛЛИПСИТА И ГАРМОТОМА

© 2002 г. Л. В. Мельчакова*, Л. П. Огородова*, И. А. Киселева*, И. А. Белицкий**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск

Поступила в редакцию 26.12.2001 г.

Проведено калориметрическое изучение природных цеолитов филлипситовой группы: филлипсита К ($K_{3.05}Na_{0.53}Ca_{1.26}Sr_{0.04}Ba_{0.03}[Al_{5.57}Si_{10.26}O_{32}] \cdot 11.67H_2O$) и гармотомов ($Ba_{2.03}Na_{0.06}K_{0.07}Ca_{0.12}Sr_{0.02}[Al_{5.13}Si_{11.04}O_{32}] \cdot 12.05H_2O$ (I) и ($Ba_{2.05}Na_{0.28}K_{0.14}Ca_{0.02}Sr_{0.02}[Al_{4.92}Si_{11.16}O_{32}] \cdot 12.31H_2O$ (II)). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной расплавленной калориметрии растворения экспериментально определены стандартные теплоемкости C_p° (298.15 К) = 1644.6, 1602.0 и 1608.8 Дж/(моль К), энтальпии дегидратации $\Delta H_{\text{дегидр}}^\circ$ (298.15 К) = 180 ± 50 , 102 ± 70 и 123 ± 38 кДж/моль, энтальпии образования из оксидов и элементов $\Delta_f H_{\text{ок}}^\circ$ (298.15 К) = -867 ± 31 , -567 ± 40 и -538 ± 42 кДж/моль; $\Delta_f H_{\text{ел}}^\circ$ (298.15 К) = -19717 ± 33 , -19589 ± 42 и -19574 ± 44 кДж/моль филлипсита К и гармотомов I и II соответственно.

Уникальные кристаллохимические особенности цеолитов, обуславливающие их сорбционные, каталитические и молекулярно-ситовые свойства, позволяют широко использовать цеолиты в различных технологических областях: катализе, ионном обмене, контроле загрязнения окружающей среды, сельском хозяйстве. Природные цеолиты, несмотря на их низкую чистоту по сравнению с синтетическими, широко применяются благодаря своей низкой себестоимости и обширным запасам. В связи с этим определение фундаментальных термодинамических характеристик цеолитов, таких как энтальпии дегидратации, образования, теплоемкость, энтропия и энтальпии фазовых превращений, является одной из актуальных задач современной термодинамики минералов. Изучение поведения цеолитов при нагревании также имеет существенное значение, поскольку именно в дегидратированном состоянии они проявляют многие свои полезные свойства. Термическая стабильность цеолитов определяется в значительной степени отношением Si/Al, составом обменных катионов, топологией каркаса.

Филлипсит и гармотом относятся к цеолитам филлипситовой группы, алюмокремниевые каркасы которых образованы двойными четырехчленными кольцами их тетраэдров $[(Al, Si)O_4]$, образующих параллельные оси a цепи, соединенные через атомы кислорода. Каркас пронизывает трехмерная система каналов, параллельных осям a , b , c . Филлипсит и гармотом кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/m$. Состав внекаркасных катионов изменяется значительно, в связи с чем выделяются калиевые,

натриевые, кальциевые и бариевые разности филлипситов. Существенно бариевая разность имеет специальное название – гармотом и образует непрерывную серию твердых растворов с филлипситом Са. Согласно современной номенклатуре цеолитов [1] общая формула филлипсита имеет вид: $(K, Na, Ca_{0.5}Ba_{0.5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12H_2O$, где $x \approx 4-7$, а гармотома: $(Ba_{0.5}Ca_{0.5}K, Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$.

Особенности состава и структуры большого числа природных филлипситов и гармотомов разного состава изучены в [2–6]. Ионнообменные свойства и термодинамические параметры ионного обмена филлипсита (замещение первичного Na на Li, K, Rb, Cs) изучены Н.Ф. Челищевым и др. [7]. Установлено, что филлипсит является эффективным сорбентом и проявляет резко выраженную избирательность к крупным катионам щелочных металлов, что представляет особый интерес при решении ряда экологических задач.

Хемингуэем и Роби методом адиабатической калориметрии впервые измерена теплоемкость природного филлипсита в области низких температур (15–305 К) и рассчитаны термодинамические функции в этом температурном интервале [8]. Термодинамические свойства гармотома ранее не изучались.

В данной работе проведено калориметрическое исследование природных филлипсита и гармотома: измерены стандартные теплоемкости минералов, получены данные по энтальпиям их дегидратации и образования из оксидов и элементов, рассчитаны энергии образования Гиббса.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и формульные коэффициенты* исследованных цеолитов

Компонент	Филлипсит	Гармотом I	Гармотом II
SiO ₂	45.62	45.22	45.45
Al ₂ O ₃	21.02	17.83	17.00
Na ₂ O	1.20	0.13	0.58
K ₂ O	10.64	0.21	0.43
MgO		–	0.01
CaO	5.21	0.45	0.08
BaO	0.39	21.18	21.25
SrO	0.32	0.15	0.15
MnO	0.02	0.03	0.02
FeO	0.01	–	–
H ₂ O	15.57	14.80	15.03
Σ	100.00	100.00	100.00
Si	10.26(10)	11.04(11)	11.16(11)
Al	5.57(6)	5.13(5)	4.92(5)
Na	0.53	0.06	0.28
K	3.05	0.07	0.14
Ca	1.26	0.12	0.02
Ba	0.03	2.03	2.05
Sr	0.04	0.02	0.02
H ₂ O	11.67	12.05	12.31

* Расчет проведен на 32 атома кислорода, в скобках представлены идеальные стехиометрические соотношения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на природных образцах филлипсита (Хибины, Россия), гармотома I (Родопы, Болгария) и гармотома II (Андреасберг, Германия). Минералы характеризуются короткими призматическими псевдо-орторомбическими кристаллами с удлинением по оси *a* и нередко двойникованием. Состав их определен рентгеноспектральным методом на микроанализаторе “Самбах SX-50” (кафедра минералогии геологического факультета МГУ) (табл. 1). Изучаемый образец филлипсита согласно номенклатуре цеолитов [1] может быть отнесен к филлипситу-К, поскольку преобладающим внекаркасным катионом является калий. Образцы изученных гармотомов, как видно из табл. 1, близки между собой по составу и являются наиболее бариевыми разновидностями, известными в природе. Отношение Si/Al составляет 1.84 для филлипсита-К, 2.15 для гармотома I и 2.27 для гармотома II, что указывает на принадлежность этих минералов к среднекремниевым цеолитам [9]. Содержание воды определено взвешиванием образцов до и после прокаливания при 800°C с точностью $\pm 2 \times 10^{-6}$ г.

Термическое поведение цеолитов изучалось методами термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализов в интервале от 20

до 1300°C на дериватографе “Q-1500 D” (Венгрия) со скоростью нагрева 15°/мин. Гармотом и филлипсит неустойчивы при нагревании и начинают терять воду при температурах близких к ~20°C. Дегидратация гармотома, имеющего пять различных позиций воды в структуре [10], начинается с 40°C и происходит в три непрерывно протекающих этапа: I – в интервале от 40 до 230°C ($T_{\max} = 200^\circ\text{C}$), II – от 230 до 310°C ($T_{\max} = 290^\circ\text{C}$), III – от 310 до 440°C ($T_{\max} = 320^\circ\text{C}$). Общие потери воды составляют ~14.8% (гармотом I) и ~15.0% (гармотом II). Структура гармотома полностью разрушается при 440°C и при 720°C кристаллизуется новая фаза с выделением тепла.

Филлипсит, характеризующийся также пятью позициями воды, теряет ее в пять стадий: I – от 50 до 100°C, II – от 100 до 175°C, III – от 175 до 270°C ($T_{\max} = 205^\circ\text{C}$), IV – от 270 до 330°C, V – от 330 до 500°C ($T_{\max} = 380^\circ\text{C}$). К 500°C происходит полная потеря воды, равная ~15.6%. Проведенные исследования показывают, что после нагревания до температур выше 700°C в цеолитах не происходит регидратация, что может быть связано с необратимым сжатием алюмокремниевого каркаса. Полученные данные по термическому поведению филлипсита и гармотомов согласуются с имеющимися в литературе [10].

Термохимические исследования цеолитов проводили на высокотемпературном (1000°C) теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве (“Setaram”, Франция) и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) “Mettler TA-2000B” (Швейцария), подробно описанных нами ранее [11, 12].

Теплоемкость измеряли на ДСК в интервале от 250 до 320 К. Эксперименты проводили в потоке азота со скоростью сканирования 5–10°/мин. Калибровку прибора осуществляли по теплоте и температуре плавления эталона – металла индия (99.9999% чистоты). Для оценки точности измерения теплоемкости с помощью ДСК ранее было проведено исследование эталонного вещества – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд – стандартного образца с известными термодинамическими свойствами) [11] и установлено, что в указанном интервале температур ошибка измерения не превышает 1.5–2%.

Энтальпию образования определяли методом высокотемпературной калориметрии растворения. Этот метод нами ранее неоднократно использовался для изучения воды и гидроксил-содержащих минералов. Получены термодинамические данные, хорошо согласующиеся с результатами работ, выполненных другими методами, в том числе традиционным методом определения энтальпий образования силикатов и алюмосиликатов – кислотной калориметрией [13–19]. Растворение проводили методом “сброса”: образец (3–10 мг), термостатированный при температуре ~20°C, сбрасывали в расплав-растворитель состава $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$,

Таблица 2. Калориметрические данные для изученных цеолитов и составляющих оксидов, используемые в расчетах энтальпий образования и дегидратации (кДж/моль)

Вещество	$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ (973 К)	A [20]	Вещество	B	C	Вещество	-B
CaO(к)	-55.65 ± 0.29 [12]	33.87	Филлипсит	$1689.7 \pm 9.2(6)$	$1743.3 \pm 42.5(6)$	Na ₂ O(к)	111.8 ± 0.9 [16]
Al ₂ O ₃ (к), корунд	32.34 ± 0.33 [22]	74.67	Гармотом I	$1572.0 \pm 26.7(6)$	$1691.2 \pm 65.3(4)$	K ₂ O(к)	193.7 ± 1.1 [16]
SiO ₂ (к), кварц	-4.23 ± 0.21 [12]	43.66	Гармотом II	$1528.7 \pm 29.1(6)$	$1729.9 \pm 27.6(4)$	BaO(к)	90.54 ± 0.84 [21]
H ₂ O(ж)	-28.0 ± 2.5 [19]	68.94				SrO(к)	69.16 ± 1.70 [21]

Обозначения: $A = [H^{\circ}(973 \text{ К}) - H^{\circ}(298.15 \text{ К})]$, $B = A + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ (973 К), $C = A + \Delta H_{\text{дегидр}}^{\circ}$ (973 К). Ошибка выражена 95% доверительным интервалом, в скобках – число определений.

Таблица 3. Термодинамические свойства природных цеолитов при 298 К, полученных в данной работе

Минерал	$\Delta H_{\text{дегидр}}^{\circ}$, кДж/моль	S° , Дж/(моль К)	$-\Delta_f H_{\text{ок}}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_f H_{\text{ел}}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_f G_{\text{ел}}^{\circ}$, кДж/моль	C_p° , Дж/(моль К)
Филлипсит (1350.225)	180 ± 50	1549	867 ± 31	19717 ± 33	18200 ± 34	1644.6
Гармотом-I (1467.000)	102 ± 70	1533	567 ± 40	19589 ± 42	18082 ± 42	1602.2
Гармотом-II (1475.922)	123 ± 38	1556	538 ± 42	19574 ± 44	18053 ± 44	1608.8

Примечание. Значения S° оценены авторами с использованием данных [8]. В скобках приведены значения молекулярных масс минералов.

находящийся при 700°C (973 К), и измеряли совместно приращение энтальпии цеолита и энтальпию его растворения: $[(H^{\circ}(973 \text{ К}) - H^{\circ}(298.15 \text{ К}) + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}(973 \text{ К})]$.

Энтальпию дегидратации определяли методом "сброса" образцов цеолита, начиная от температуры ~20°C, в калориметр, не содержащий расплава. При этом измеряли суммарную функцию, включающую приращение энтальпии цеолита и энтальпию его дегидратации при 973 К $[(H^{\circ}(973 \text{ К}) - H^{\circ}(298.15 \text{ К}) + \Delta H_{\text{дегидр}}^{\circ}(973 \text{ К})]$. Калибровку проводили методом "сброса" в калориметр образцов эталонных веществ – платины (в экспериментах по растворению) и корунда α -Al₂O₃ (при определении энтальпий дегидратации). Необходимые термодинамические данные для эталонов заимствовали из [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании ДСК-измерений в интервале от 250 до 320 К определены величины стандартных теплоемкостей $C_p^{\circ}(298.15 \text{ К})$ в Дж/(моль К) для изученных цеолитов: филлипсита-К (1644.6), гармотома I (1602.0) и гармотома II (1608.8). Значения удельных теплоемкостей изученного в данной работе филлипсита-К (1.218 Дж/(г К)) и исследованного в [8] методом адиабатической калориметрии филлипсита-Na состава $(\text{Na}_{1.08}\text{K}_{0.80})\text{Al}_{1.88}\text{Si}_{6.12}\text{O}_6 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ (1.223 Дж/(г К)) согласуются в пределах погрешностей метода ДСК. Молярные величины существенно различаются из-за значительной разницы в составах цеолитов. Результаты экспериментов на микрокалориметре Кальве приведены в табл. 2, там же представлены необходимые для расчетов термодинамические данные для составляющих филлипсит и гармотом оксидов.

Энтальпии дегидратации изученных минералов рассчитаны из полученных экспериментальных данных $[(H^{\circ}(973 \text{ К}) - H^{\circ}(298.115 \text{ К}) + \Delta H_{\text{дегидр}}^{\circ}(973 \text{ К})]$ (табл. 2). Необходимые для расчета значения приращения энтальпии $[(H^{\circ}(973 \text{ К}) - H^{\circ}(298.15 \text{ К})]$ дегидратированного цеолита экспериментально измерить не представлялось возможным из-за регидратации минералов после прокаливания при 973 К. В связи с этим проведена оценка этой величины на основании полученных нами ранее калориметрических данных по приращениям энтальпии целого ряда дегидратированных цеолитов.

Мы рассчитали для всех исследованных цеолитов значения $[(H^{\circ}(973 \text{ К}) - H^{\circ}(298.15 \text{ К})]$, приходящиеся на один атом кислорода в формуле цеолита (табл. 3). Полученные величины для различных типов цеолитов близки друг к другу; среднее значение $(23.7 \pm 0.8 \text{ кДж})$ использовано нами для оценки приращения энтальпии изученных дегидратированных филлипсита и гармотомов. Расчет энталь-

пий дегидратации проводился по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{дег}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = & [(H^{\circ}(973 \text{ K}) - \\ & - H^{\circ}(298.15 \text{ K}) + \Delta H_{\text{дегидр}}^{\circ}(973 \text{ K})]_{\text{цеол}} - \\ & - [(H^{\circ}(973 \text{ K}) - H^{\circ}(298.15 \text{ K}))]_{\text{дег.цеол}} - \\ & - n[(H^{\circ}(973 \text{ K}) - H^{\circ}(298.15 \text{ K}))]_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}, \end{aligned} \quad (1)$$

где n – число молекул воды в формуле цеолита.

Полученные величины энтальпий дегидратации (табл. 3) включают тепловые эффекты всех процессов, сопровождающих обезвоживание цеолита, в том числе изменение алюмокремниевого каркаса. Энтальпии образования филлипсита и гармотомов из оксидов при 298.15 К рассчитывали из экспериментальных данных $[H^{\circ}(973 \text{ K}) - H^{\circ}(298.15) + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}(973 \text{ K})]$ для минералов и термохимических данных для составляющих их оксидов (табл. 2) по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{ок}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = & \sum v_i [(H^{\circ}(973 \text{ K}) - \\ & - H^{\circ}(298.15 \text{ K}) + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}(973 \text{ K}))]_{\text{ок}_i} - \\ & - [(H^{\circ}(973 \text{ K}) - H^{\circ}(298.15 \text{ K}) + \\ & + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}(973 \text{ K}))]_{\text{цеол}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты в реакции образования цеолита из оксидов. Полученные значения $\Delta_f H_{\text{ок}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ для изученных цеолитов приведены в табл. 3. С использованием справочных данных по энтальпиям образования соответствующих оксидов из элементов [20] рассчитаны величины стандартных энтальпий образования изученных цеолитов из элементов (табл. 3). Хорошее согласование полученных данных для двух образцов гармотомов близкого состава можно считать показателем их надежности и достоверности.

Для расчета энергии Гиббса образования исследованных цеолитов из элементов необходимы значения их стандартных энтропий, отсутствующие в литературе. В связи с этим нами проведена оценка этих величин по принципу аддитивности с использованием обменных реакций филлипсита и гармотома с близким по структуре и составу цеолитом – филлипситом состава $(\text{Na}_{2.16}\text{K}_{1.60})[\text{Al}_{3.76}\text{Si}_{12.24}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, значение стандартной энтропии которого определено из экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости $S^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 1543.8 \pm 4.8 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ [8]. Необходимые для расчета данные по энтропиям оксидов заимствованы из [20], а по энтропийному вкладу “цеолитной” воды – из [23] ($54.1 \pm 0.3 \text{ Дж}/(\text{моль К})$). Используя оцененные значения стандартной энтропии цеолитов и справочные данные [20], мы рассчитали значения

$\Delta_f G_{\text{ел}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ филлипсита-К, гармотома I и гармотома II (табл. 3).

Полученные в работе термодинамические константы для изученных цеолитов могут быть рекомендованы для термодинамического моделирования природного минералообразования, синтеза цеолитов и процессов ионного обмена с их участием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-64548).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coombs D.C., Alberti A., Armbruster T. et al. // Eur. J. Miner. 1998. V. 10. P. 1037.
2. Galli E., Ghittoni A.G.L. // Am. Miner. 1972. V. 57. № 7–8. P. 1125.
3. Sheppard R., Gude A.J.III., Griffin J.J. // Amer. Mineral. 1970. V. 55. № 11–12. P. 2053.
4. Hoffman E., Donnay G., Donnay J.D.H. // Ibid. 1973. V. 58. № 7–8. P. 1105.
5. Stuckenschmidt E., Fuess H., Kvick A. // Eur. J. Miner. 1990. V. 2. P. 861.
6. Rinaldi R., Pluth J.J., Smith J.V. // Acta Cryst. 1974. B. 30. P. 2426.
7. Челищев Н.Ф., Береништейн Б.Г., Новиков Г.В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 138.
8. Hemingway B.S., Robie R.A. // Am. Miner. 1984. V. 69. P. 692.
9. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1983. 467 с.
10. Gottardi E., Galli E. Natural Zeolites. Berlin: Springer, 1985. 409 p.
11. Топор Н.Д., Мельчакова Л.В. // Вестн. МГУ. 1982. № 6. С. 50.
12. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чугарева О.Г. // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
13. Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V. et al. // Phys. Chem. Minerals. 1992. V. 19. P. 322.
14. Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisen-galiev M.R. // J. Chem. Thermodyn. 1993. V. 25. P. 621.
15. Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V. et al. // Eur. J. Miner. 1997. V. 9. P. 327.
16. Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. // Amer. Mineral. 1996. V. 81. P. 658.
17. Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. // Ibid. 1996. V. 81. P. 668.
18. Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В. и др. // Геохимия. 1996. № 11. С. 1088.
19. Киселева И.А., Огородова Л.П. // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.
20. Robie R.A., Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 462 p.
21. Лапина И.В., Семенов Ю.В., Ходаковский И.Л. // Геохимия. 1989. № 7. С. 1033.
22. Charlu T.V., Newton R.C., Kleppa O.J. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. № 11. P. 1478.
23. Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. // Amer. Mineral. 1985. V. 70. P. 1065.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122;541.8; 541.133; 546.34

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СОПОЛИМЕР
АКРИЛОНИТРИЛА И БУТАДИЕНА – ГЕКСАФТОАРСЕНАТ ЛИТИЯ

© 2002 г. О. В. Бушкова*, Б. И. Лирова*, В. М. Жуковский*,
А. П. Тютюнник**, О. Ю. Попова*

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

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

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Методами рентгенофазового анализа, оптической микроскопии и ИК-спектроскопии изучены фазовые равновесия в системах сополимер акрилонитрила и бутадиена – гексафторарсенат лития (LiAsF_6) при варьировании содержания электронодонорных групп $\text{C}\equiv\text{N}$ в сополимере. Построены фрагменты фазовых диаграмм систем СКН-26 – LiAsF_6 , СКН-40 – LiAsF_6 и СКН-50-5 – LiAsF_6 в интервале 25–60°C. Показано, что повышение температуры до 80°C приводит к термоокислительной деструкции полимерной матрицы. Установлено, что с увеличением содержания нитрильных групп в сополимере область гомогенности макромолекулярного ионного раствора увеличивается.

Растворы ионных солей в макромолекулярных растворителях (твердые полимерные электролиты) находят широкое применение в современных электрохимических устройствах. Наиболее многообещающим является их использование в химических источниках тока в качестве электролита и одновременно сепаратора. Необходимое требование к материалу электролита – наличие широкой области гомогенности соответствующей системы. Это условие, обычно выдвигаемое при разработке той или иной жидкой электролитической системы [1], вполне справедливо и в отношении твердых полимерных электролитов (ТПЭ).

Стабильность и воспроизводимость транспортных характеристик электролита могут быть реализованы лишь при условии неизменности его фазового состава в процессе хранения и эксплуатации при температурах окружающей среды. Причиной изменения фазового состава может быть выделение соли в виде отдельной фазы при повышении температуры, характерное для твердых полимерных электролитов [2–5], а также кристаллизация самой полимерной матрицы или комплексов полимер – соль; все это приводит к деградации транспортных характеристик ТПЭ. Известно, что транспорт ионов в ТПЭ обеспечивается аморфной частью электролита, проводимость которой на несколько порядков выше, чем проводимость кристаллических фаз, образующихся в системе полимер – соль [6].

Использование аморфных полимерных матриц исключает возможность кристаллизации полимера или комплекса полимер – соль. Одним из способов создания аморфной структуры в твердом (т.е. не содержащем низкомолекулярных растворителей) полимерном электролите является

использование в качестве макромолекулярного растворителя статистических сополимеров, не способных к кристаллизации. Интересно выяснить, какое влияние оказывает содержание электронодонорных групп, участвующих в процессах ионной сольватации, на ширину области гомогенности системы полимер – соль.

Сополимеры акрилонитрила и бутадиена представляются удобными модельными системами для поиска ответа на этот вопрос, поскольку в выпускаемых промышленностью марках содержание звеньев акрилонитрила варьируется в широких пределах. Ранее [7] нами были предложены экспериментальные методики исследования фазовых равновесий в системах полимер – соль с аморфной структурой.

Цель настоящей работы – построение фрагментов фазовых диаграмм систем сополимер акрилонитрила и бутадиена – LiAsF_6 при варьировании содержания звеньев акрилонитрила от 26 до 50 мас. % в интервале температур 25–80°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для приготовления образцов использовали предварительно очищенные от технологических примесей и гель-фракции сополимеры СКН-26, СКН-40 и СКН-50-5 (молекулярной массы $(2-4) \times 10^5$). Содержание звеньев акрилонитрила, бутадиена и метакриловой кислоты:



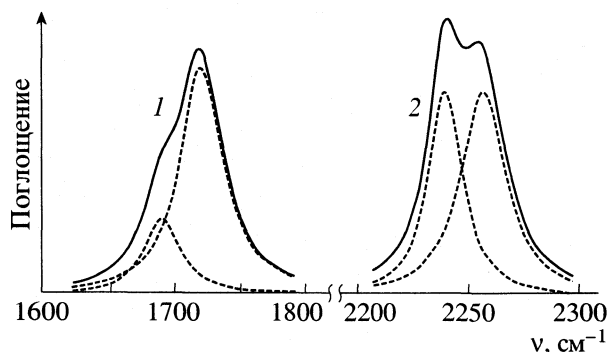
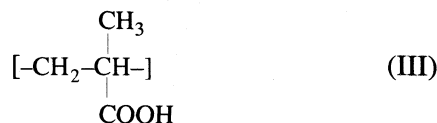
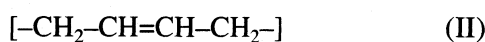


Рис. 1. Полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1) и $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2) сополимера СКН-50-5 в присутствии LiAsF_6 ($c = 11.34$ мол. %). Пунктирные линии – разделение полос на составляющие.



приведено в табл. 1.

Гексафторарсенат лития LiAsF_6 (“Aldrich”) очищали от воды и примесей 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 [8].

Образцы в виде пленок толщиной 70–150 мкм получали комбинированным способом, при котором соль лития вводили в готовую пленку сополимера, свободную от метилэтилкетона, что позволило получить образцы, полностью свободные от остаточного низкомолекулярного растворителя [9]. Полноту удаления растворителей из пленок и отсутствие воды контролировали методами ИК-спектроскопии и весового анализа. Фазовый состав исследуемых образцов приведен в табл. 2.

Для изучения влияния температуры на фазовые равновесия в системах полимер–соль, образцы ТПЭ в виде дисков диаметром 1 см помещали в герметичные контейнеры и подвергали изотермической выдержке при 45°C (13 сут.), 60°C (13 сут.) и 80°C (10 сут.).

Таблица 1. Содержание звеньев I–III в полимерных матрицах

Матрица	I	II	III
СКН-26	26	74	–
СКН-40	40	60	–
СКН-50-5	50	45	5

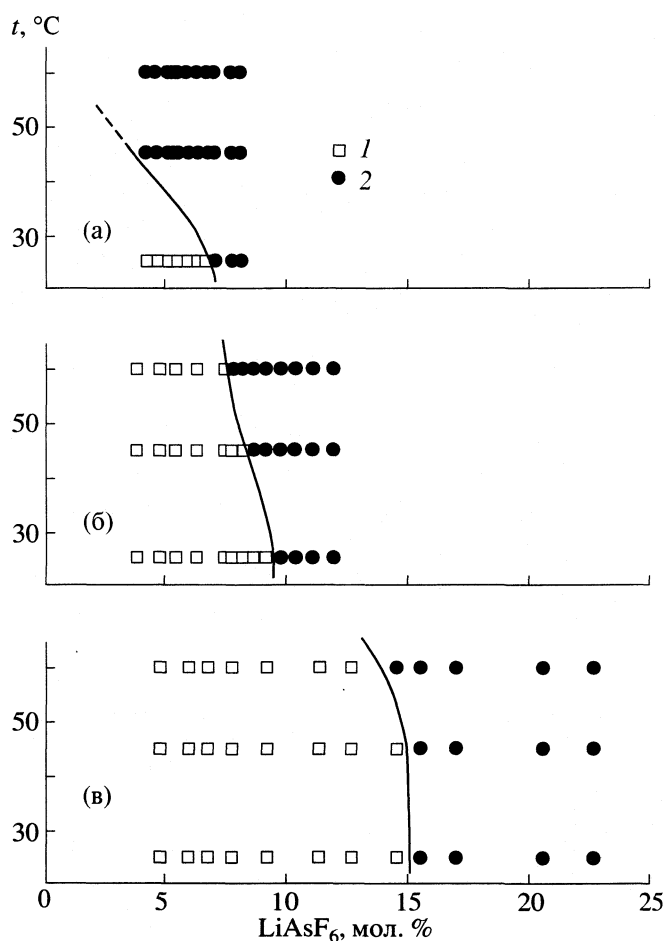


Рис. 2. Фрагменты фазовых диаграмм систем: СКН-26 – LiAsF_6 (а), СКН-40 – LiAsF_6 (б) и СКН-50-5 – LiAsF_6 (в); 1 – область гомогенности; 2 – двухфазная область.

Для определения предела растворимости LiAsF_6 в полимерных матрицах СКН-26, СКН-40 и СКН-50-5 использовали методы рентгенофазового анализа (Stoe STADI-P, CuK_α -излучение, $2\theta = 5\text{--}90^\circ$), оптической микроскопии в поляризованном свете (МИК-8) и ИК-спектроскопии (UR-20, область частот 700–3600 cm^{-1}) [7]. Приготовление образцов, оптическую микроскопию, съемку дифрактограмм и ИК-спектров проводили в условиях, исключающих попадание влаги в пленки.

Таблица 2. Фазовый состав образцов LiAsF_6 – полимерная матрица при 25°C (по данным РФА, оптической микроскопии и ИК-спектроскопии) в зависимости от концентрации LiAsF_6 (мол. %)

Матрица	Гомогенный	LiAsF_6
СКН-26	4.3–6.8	7.1–8.2
СКН-40	3.9–9.2	9.8–11.9
СКН-50-5	4.9–14.6	15.6–33.8

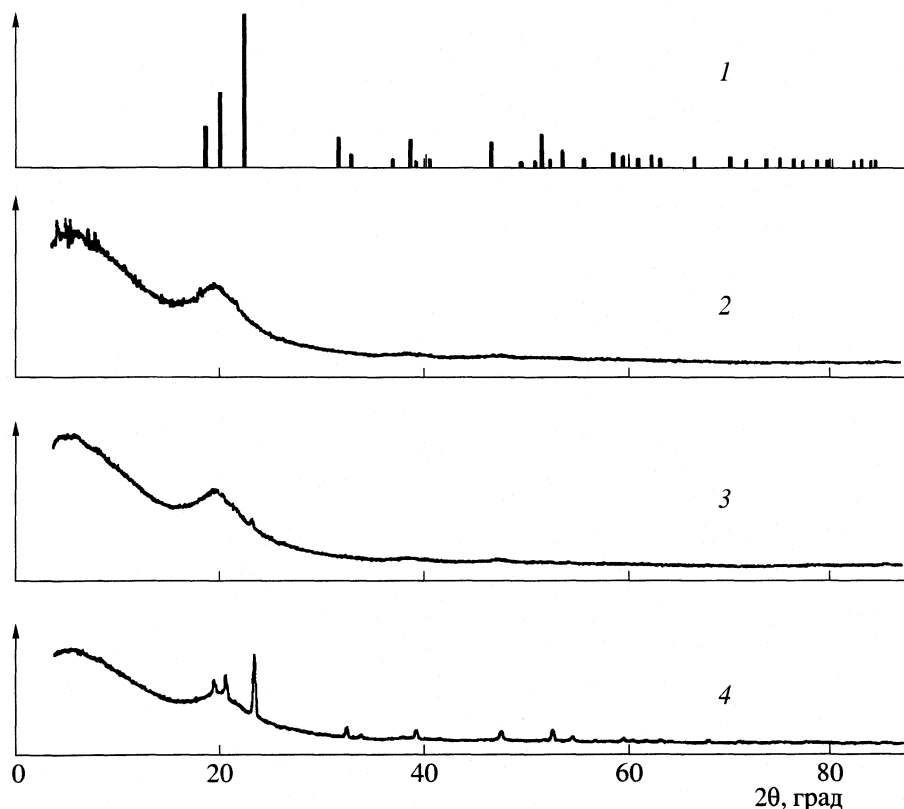


Рис. 3. Штрих-дифрактограмма LiAsF_6 (1) и дифрактограммы образцов системы СКН-40 – LiAsF_6 ($c = 9.2$ мол. %) при 25°C (2) и после изотермических выдержек при 45°C (3) и 60°C (4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворение солей лития в СКН-40 и СКН-26, как показано нами ранее, происходит за счет сольватации катионов лития нитрильными группами сополимера с образованием донорно-акцепторной связи $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Li}^+$ [9]. Звенья бутадиена инертны по отношению к солям лития с большим неполяризуемым анионом [9]. В отличие от СКН-26 и СКН-40, сополимер СКН-50-5 дополнительно содержит звенья метакриловой кислоты, которые существенно изменяют химическую природу полимерной матрицы. Можно было ожидать, что наличие небольшого (5 мас. %) количества карбоксильных (COOH) групп повлияет на процессы ионной сольватации в системе СКН-50-5 – LiAsF_6 . Действительно, методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ сополимера зафиксировано образование донорно-акцепторной связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Li}^+$. Характер изменения полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в присутствии соли лития приведен на рис. 1. Введение LiAsF_6 в пленку СКН-50-5 приводит к появлению новой полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$, смещенной в сторону низких частот (полоса при $\sim 1690\text{ см}^{-1}$) за счет взаимодействия катиона лития с атомом кислорода карбонильной группы. Это согласуется с механизмом влияния солей на низкомолекуляр-

ные соединения [10]. Однако из рис. 1 видно, что число координированных карбонильных групп невелико и существенно меньше по сравнению с количеством связанных групп $\text{C}\equiv\text{N}$ сополимера (высокочастотная компонента при $\sim 2265\text{ см}^{-1}$) при той же концентрации соли. Иначе говоря, при исследовании влияния содержания нитрильных групп на фазовые равновесия в системах полимер–соль сополимер СКН-50-5 следует рассматривать в одном ряду с СКН-26 и СКН-40.

Фазовые равновесия в системах СКН-26 – LiAsF_6 , СКН-40 – LiAsF_6 и СКН-50-5 – LiAsF_6 были изучены при 25 , 45 и 60°C . Изотермические выдержки образцов ТПЭ при 80°C привели к термоокислительной деструкции полимерных матриц. Об этом однозначно свидетельствует появление полос поглощения валентных колебаний кислородсодержащих групп ($\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1720\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{O}-\text{H}) \sim 3500\text{ см}^{-1}$) в спектрах образцов систем СКН-26 – LiAsF_6 , СКН-40 – LiAsF_6 и их накопление в спектрах СКН-50-5 – LiAsF_6 . Для установления фазового состава образцов использовали методы рентгенофазового анализа (РФА), оптической микроскопии и ИК-спектроскопии [7]. О границе растворимости LiAsF_6 в макромолекулярном растворителе (сополимере акрилонитрила и бутадиена) судили по появлению на дифрактограммах образ-

цов рефлексов фазы нерастворившейся соли лития (метод РФА), по появлению светлых вкраплений в исследуемых пленках при наблюдениях в поляризованном свете (оптическая микроскопия) или по излому на концентрационных зависимостях спектральных параметров полос поглощения свободных и координированных нитрильных групп сополимера. Все эти методы дают хорошо согласующиеся между собой результаты [7].

Образцы ТПЭ в пределах области гомогенности имеют аморфную структуру. За границу области гомогенности системы полимер–соль принимали состав гомогенного образца с наибольшей концентрацией соли. Результаты определения фазового состава образцов при 25°C приведены в табл. 2. Фрагменты фазовых диаграмм систем СКН-26 – LiAsF₆, СКН-40 – LiAsF₆ и СКН-50-5 – LiAsF₆, соответствующие интервалу температур 25–60°C, представлены на рис. 2. Видно, что с увеличением содержания групп C≡N в макромолекуле происходит увеличение области гомогенности системы полимер – соль.

Повышение температуры во всех случаях приводит к сужению области гомогенности: наблюдается выделение LiAsF₆ в виде отдельной фазы (рис. 3). Эффект фазового разделения, ярко выраженный для ТПЭ на основе полимерных матриц с небольшим содержанием групп C≡N, сглаживается по мере увеличения их доли в макромолекуле и становится малозаметным для ТПЭ с 50 мас. % звеньев акрилонитрила.

Таким образом, увеличение числа электронодонорных групп в макромолекулярном растворителе приводит к увеличению области гомогенности системы полимер–соль и нивелированию эффек-

та фазового разделения при повышении температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32033) и Министерства образования Российской Федерации (грант № Е 00-5.0-174).

Данное исследование стало возможным отчасти благодаря гранту № REC-005 Фонда США в области гражданских исследований и развития науки в независимых государствах бывшего Советского Союза (CRDF).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1993. 217 с.
2. Linford R.G. Electrical and electrochemical properties of ion conducting polymers // Applications of Electroactive Polymers / Ed. by B. Scrosati. L.: Chapman and Hall, 1993. P. 1–23.
3. Wintersgill M.C., Fontanella J.J. // British Polymer J. 1988. V. 20. P. 195.
4. Ohno H., Ito K. // Polymer. 1993. V. 34. P. 3276.
5. Ito K., Dodo M., Ohno H. // Solid State Ionics. 1994. V. 68. P. 117.
6. Berthier C., Gorecki W., Minier M. et al. // Ibid. 1983. V.11. P.91.
7. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Тютюник А.П. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 594.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437–444.
9. Бушкова О.В., Лирова Б. И., Жуковский В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 840.
10. Ионная сольватация / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1987. С. 100–198.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.31:536:541.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРАТА СТРОНЦИЯ SrFeO_y

© 2003 г. Ю. А. Шилова, Э. Б. Митберг, А. А. Лахтин, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников

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

Поступила в редакцию 08.01.2002 г.

Методом кулонометрического титрования определено содержание кислорода в феррате стронция SrFeO_y в широких интервалах температур и давлений кислорода, рассчитаны парциальные термодинамические функции подвижного кислорода. Показано, что структура феррата не является однородной, а состоит из браунмиллеритоподобных микродоменов и фрагментов, встроенных в структуру типа перовскита; кислородные вакансии в основном расположены в браунмиллеритных доменах. Установлено, что рост содержания кислорода ($y \rightarrow 3$) в феррате приводит к постепенному увеличению доли перовскитных фрагментов структуры и делокализации электронных дырок. Концентрационные зависимости электропроводности и термо-ЭДС интерпретированы в рамках поляронного механизма проводимости. Сделаны оценки подвижности и энергии активации дырочных носителей.

Известно, что структура феррата стронция SrFeO_y допускает значительное изменение кислородной нестехиометрии, сопровождающееся структурными переходами. Предельное содержание кислорода $y = 3$ и структура кубического перовскита SrFeO_3 могут быть получены только путем термообработки оксида при высоком давлении кислорода (~300 атм) [1]. Умеренный нагрев на воздухе или в атмосфере с еще более низким парциальным давлением кислорода приводит к выходу части кислорода (δ) из образца и формированию кислородных вакансий в кристаллической решетке $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, где ионы железа имеют степень окисления +3 и +4. Характер распределения вакансий зависит от условий термообработки [1, 2]. Предельно восстановленный оксид $\text{SrFeO}_{2.5}$ имеет структуру браунмиллерита, где железо имеет степень окисления +3. Особенностью данной структуры является упорядоченное расположение кислородных вакансий, которое приводит к чередованию слоев октаэдров FeO_6 и тетраэдров FeO_4 вдоль оси b кристаллической решетки [3]. Браунмиллеритная форма феррата имеет узкую область гомогенности по кислороду, а его химическая формула может быть представлена в виде $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$ [4].

Исследованию феррата SrFeO_y в последнее время уделяется большое внимание, поскольку этот материал и его допированные производные представляют значительный интерес для применений в области катализа, мембранных устройств для выделения кислорода из газовых смесей и т.п. Тем не менее, ряд вопросов, касающихся особенностей структуры и электропереноса, остается нерешенным. В настоящей работе выполнены измерения содержания кислорода, электропровод-

ности (σ) и термо-ЭДС (α) в SrFeO_y , как функций температуры в интервале 650–950°C и парциального давления кислорода в газовой фазе в диапазоне 10⁻⁶–0.5 атм. Анализ данных, полученных *in situ*, указывает на неоднородное строение феррата, структура которого может быть представлена состоящей из ориентационно разупорядоченных микродоменов типа перовскита и браунмиллерита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Феррат стронция SrFeO_y получен методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси оксида Fe_2O_3 и карбоната SrCO_3 на воздухе при 900–1250°C с гомогенизацией и таблетированием материала на промежуточных стадиях синтеза. Контроль фазового состава осуществляли методом рентгеновского анализа (излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). В пределах погрешности метода полученный образец являлся однофазным соединением с параметрами тетрагональной элементарной ячейки $a = 10.936(2)$ и $c = 7.709(5) \text{ \AA}$. Полученный материал измельчали в шаровой мельнице и прессовали под давлением 1 кбар в виде таблеток диаметром 20 мм и толщиной 2 мм. Таблетки спекали в течение 10 ч на воздухе при 1250°C и затем охлаждали со скоростью 2 К/мин до комнатной температуры. Плотность полученной керамики составляла ~90% от рентгеновской плотности. Для измерений высокотемпературной электропроводности и термо-ЭДС использовали прямоугольные образцы 2 × 2 × 18 мм, вырезанные из спеченных таблеток.

Исходное содержание кислорода в феррате определяли методом термогравиметрии (ТГ) при помощи термоанализатора Setaram ТГ/ДТА-92 с

использованием газовой смеси 90% He–10% H₂. Следовые количества паров воды в газовой смеси удаляли перед ее подачей в прибор, используя ловушку с жидким азотом. При нагреве образца в такой жесткой восстановительной среде железо переходит в металлическое состояние, а стронций остается в виде оксида SrO. Значение абсолютной погрешности определения содержания кислорода не превышало 0.002. При последующих ТГ-измерениях образца с уже известным содержанием кислорода определяли кислородную нестехиометрию в атмосфере воздуха при 650, 700, ..., 950°C.

Изменение равновесного содержания кислорода в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе измеряли методом кулонометрического титрования в изотермическом режиме [5]. Критерием достижения образцом равновесного состояния при заданных значениях температуры и давления кислорода считали изменение величины $\lg p(\text{O}_2)$ [атм] не более чем на 0.02%/мин от текущего значения давления кислорода в кулонометрической ячейке. Содержание кислорода на воздухе при 700°C было выбрано в качестве реперной точки для привязки всего массива данных кулонометрического титрования. Совпадение данных термогравиметрии и кулонометрии при других температурах в исследованном диапазоне $p(\text{O}_2)$ и при фиксированном значении $p(\text{O}_2) = 0.21$ атм подтверждает надежность результатов кулонометрического титрования по абсолютным значениям содержания кислорода в оксиде во всей исследованной области температур и давлений кислорода.

Измерения электропроводности и термо-ЭДС выполняли в электрохимической ячейке из кубически стабилизированного диоксида циркония, позволяющей варьировать и контролировать парциальное давление кислорода в газовой фазе по методике [6]. Одновременно исследовали два прямоугольных керамических образца. Для измерения термо-ЭДС использовали платиновые концы двух термопар типа ПП-1, плотно прижатые к противоположным концам образца. Эти термопары также служили для контроля температуры. Данный образец помещали вдоль естественного температурного градиента. Предварительные измерения показали, что термо-ЭДС линейно зависит от температурного градиента в интервале его изменения от 10 до 30 К/см. Поэтому в дальнейшем для измерений термо-ЭДС выбрано значение градиента 20 К/см.

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе, используя платиновую проволоку в качестве токоподводов и потенциальных зондов. Расстояние между токовыми и потенциальными контактами составляло 14 и 8 мм соответственно. Этот образец помещали в изотермической плоскости ячейки, т.е. пер-

пендикулярно образцу для измерений термо-ЭДС. Использование двух образцов позволяет избежать паразитного вклада поляризации в измеряемую величину термо-ЭДС, который может возникнуть вследствие пропускания тока при одновременных измерениях σ и α . Управление экспериментом и сбор данных осуществляли автоматически при помощи измерительного комплекса, включающего прецизионный нановольтметр Solartron 7081, мультисканер Minate 7010, компьютер и специальное программное обеспечение. Измерения выполняли в изотермическом режиме. Критериями достижения термодинамического равновесия выбраны изменения в величинах электропроводности и термо-ЭДС, не превышающие 0.01%/мин и 0.001 мкВ/(К мин) соответственно. Время установления равновесного состояния при изменении давления кислорода в измерительной ячейке изменялось от нескольких десятков минут до нескольких часов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. При определении термо-ЭДС феррата учитывали поправку на вклад платины [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены полученные экспериментальные данные для электропроводности и термо-ЭДС. Положительный знак термо-ЭДС указывает, что доминирующими носителями заряда в феррате являются электронные дырки. Изменение хода изотерм проводимости и термо-ЭДС при 650–700°C и $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ – 10^{-3} атм отражает структурный переход металлоподобного кислород-дефицитного перовскита SrFeO_{3- δ} в полупроводник SrFeO_{2.5+ δ} со структурой браунмиллерита [4].

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости равновесного содержания кислорода в феррате при различных температурах и давлениях кислорода. Видно, что структурный переход, происходящий при $2.5 + \delta \approx 2.55$, не отражается на характере изотерм. Такое различие в поведении термодинамических и электрических свойств нельзя объяснить недостаточной жесткостью критерия равновесия, выбранного для кулонометрического титрования. В кулонометрических измерениях, где используется мелкодисперсный порошок с характерным размером микрочастиц ~ 1 мкм, скорость установления равновесия между ферратом и кислородом газовой фазы намного выше, чем при измерении электрических характеристик плотных керамических образцов. Поэтому резкое изменение состава по кислороду при структурном переходе было бы легко наблюдаемым.

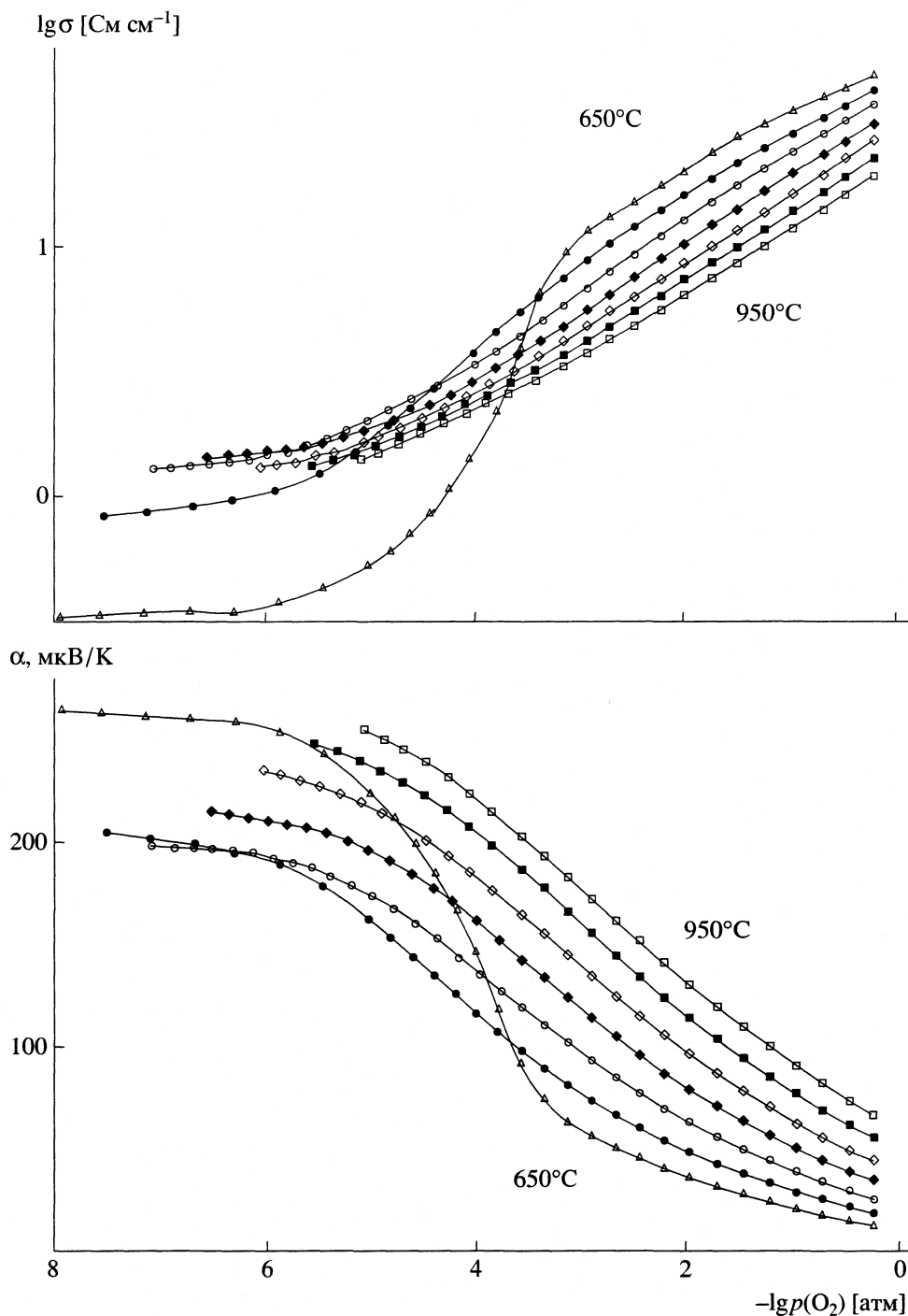


Рис. 1. Зависимости логарифма проводимости и термо-ЭДС от логарифма парциального давления кислорода. Температурный интервал между изотермами составляет 50 К.

Таким образом, структурный переход из кислород-дефицитного перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в браунмиллерит не сопровождается резким уменьшением содержания кислорода в образце до состава $\text{SrFeO}_{2.5}$. Этот вывод вполне согласуется с отмеченным в работе [4] наличием области гомогенности по кислороду в браунмиллерите. Поскольку все позиции ионов кислорода в браунмиллери-

те $\text{SrFeO}_{2.5}$ полностью заполнены, то можно предполагать, что сверхстехиометрический кислород в $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$ частично заполняет структурные вакансии в плоскости тетраэдров FeO_4 .

Термодинамика кислорода. Из $p(\text{O}_2)$ - T - δ -диаграммы, приведенной на рис. 2, можно рассчитать химический потенциал кислорода в феррате от-

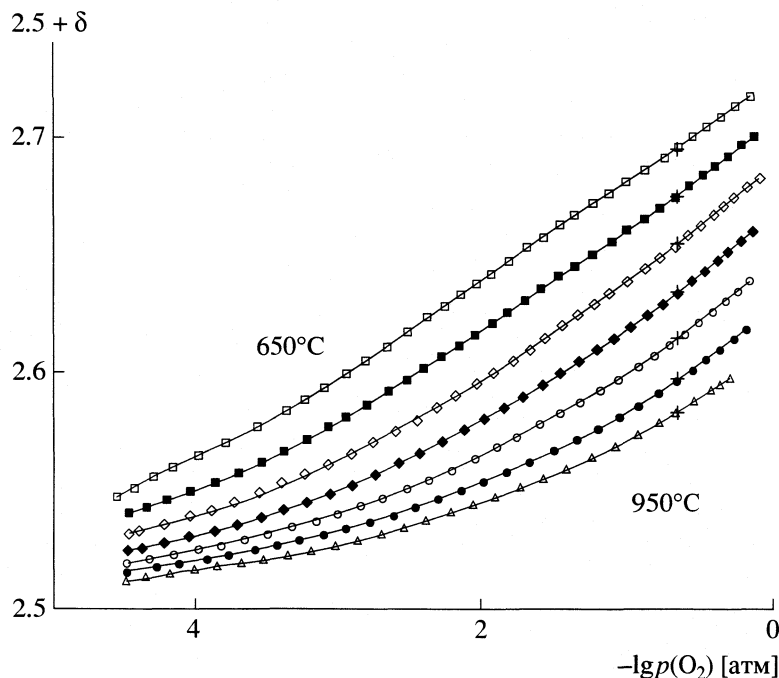


Рис. 2. Зависимости равновесного содержания кислорода в феррате стронция от логарифма парциального давления кислорода. Температурный интервал между изотермами составляет 50 К. Символами (+) показаны равновесные значения содержания кислорода при $p(\text{O}_2) = 0.21$ атм, полученные методом термогравиметрии.

носителем стандартного состояния в газовой фазе, поскольку условие термодинамического равновесия фиксирует изменение химического потенциала кислорода при его переходе из газовой фазы в образец:

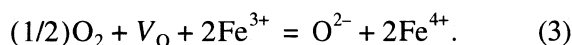
$$\begin{aligned} \Delta\mu_0(\delta, T) &\equiv \mu_0(\text{в SrFeO}_{2.5+\delta}) - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^0 = \\ &= \frac{1}{2}RT \ln p(\text{O}_2). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, а параметр δ можно рассматривать как количество избыточного кислорода, интеркалированного в феррат $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$. Анализ полученных значений химического потенциала $\Delta\mu_0(\delta, T)$ показывает его линейную зависимость от температуры при фиксированных величинах δ . Поэтому для определения парциальной мольной энтальпии $\Delta\bar{H}_0(\delta)$ и энтропии $\Delta\bar{S}_0(\delta)$ кислорода была использована стандартная формула

$$\Delta\mu_0(\delta, T) = \Delta\bar{H}_0(\delta) - T\Delta\bar{S}_0(\delta). \quad (2)$$

Полученные результаты приведены на рис. 3.

Полагая, что электронные дырки локализируются на ионах железа, интеркаляцию кислорода в структурные вакансии V_0 феррата $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$ можно представить следующим образом:



Парциальную мольную энтропию кислорода в феррате можно выразить через концентрации участвующих в ней частиц как

$$\Delta\bar{S}_0 = R \ln \left(\frac{[V_0][\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{O}^{2-}][\text{Fe}^{4+}]^2} \right) + \text{const}, \quad (4)$$

где const соответствует энтропии реакции (3). Аналогичные построения можно найти в монографии [8]. С использованием соотношений

$$\begin{aligned} [V_0] &= 0.5 - \delta, \quad [\text{Fe}^{3+}] = 1 - 2\delta, \\ [\text{O}^{2-}] &= 2.5 + \delta \quad \text{и} \quad [\text{Fe}^{4+}] = 2\delta \end{aligned} \quad (5)$$

выражение для энтропии принимает вид

$$\Delta\bar{S}_0 = R \ln \left(\frac{(0.5 - \delta)(1 - 2\delta)^2}{(2.5 + \delta)(2\delta)^2} \right) + \text{const}. \quad (6)$$

Из рис. 3 видно, что парциальная энтропия кислорода в $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$, рассчитанная в соответствии с (6) при $\text{const} = -86$ Дж/(моль К), хорошо согласуется с экспериментальными значениями только в интервале $0.05 < \delta < 0.1$. Расхождение экспериментальных и расчетных значений в области $\delta > 0.1$ можно понять, принимая во внимание переход феррата в металлоподобное состояние, где электронные носители делокализованы. В таком состоянии все ионы железа становятся эквивалентными, и поэтому выражение для энтропии долж-

но содержать только вклад ионов кислорода и кислородных вакансий

$$\Delta \bar{S}_O = R \ln \left(\frac{0.5 - \delta}{2.5 + \delta} \right) + \text{const.} \quad (7)$$

Выражение (7) при $\text{const} = -86$ Дж/(моль К) удовлетворительно описывает экспериментальные данные при $2.5 + \delta > 2.6$ (рис. 3). Проведенные расчеты $\Delta \bar{S}_O$ свидетельствуют о неоднородном строении феррата при достаточно большом содержании кислорода. Оксид SrFeO_y скорее следует рассматривать не как однородный перовскит с хаотически распределенными по структуре кислородными вакансиями, а как микроскопическую структуру вращающаяся, состоящую из перовскитной матрицы с распределенными по ее объему ориентационно-разупорядоченными микродоменами браунмиллерита. Модель неоднородного строения позволяет естественным образом объяснить почти линейное уменьшение парциальной энthalпии (рис. 3) при уменьшении содержания кислорода в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ до $\delta \approx 0.45$ как следствие увеличения объема кристалла, занимаемого браунмиллеритными доменами, в которых средняя энергия связи кислорода с кристаллической решеткой больше, чем в структуре перовскита.

При содержании кислорода менее 2.55 происходит резкое изменение хода концентрационных зависимостей энthalпии и энтропии (рис. 3). Возможная причина такого поведения связана с протеканием фазового перехода I рода перовскит \rightarrow браунмиллерит [2, 4].

Электроперенос. Результаты кулонометрического титрования использованы для анализа данных электропроводности и термо-ЭДС в зависимости от содержания кислорода (рис. 4). Малые значения проводимости и термо-ЭДС, практически не зависящая от температуры, указывают на поляронный механизм проводимости. Следовательно, для описания термо-ЭДС можно использовать известное выражение [9]

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{1 N_p}{\beta p} \right). \quad (8)$$

Здесь p – концентрация электронных дырок (Fe^{4+}); N_p – относительное количество состояний, доступных для подвижных дырок, k – постоянная Больцмана и e – абсолютное значение элементарного заряда. Фактор вырождения равен величине

$$\beta = (2S_3 + 1)/(2S_4 + 1),$$

где S_3 и S_4 – спиновые числа для ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} соответственно. Данные [10] указывают, что при повышенных температурах ионы железа в перовскитах находятся преимущественно в высокоспиновом состоянии, т.е. $S_3 = 5/2$ и $S_4 = 2$. Поэтому для дальнейших расчетов использовали значение $\beta = 6/5$.

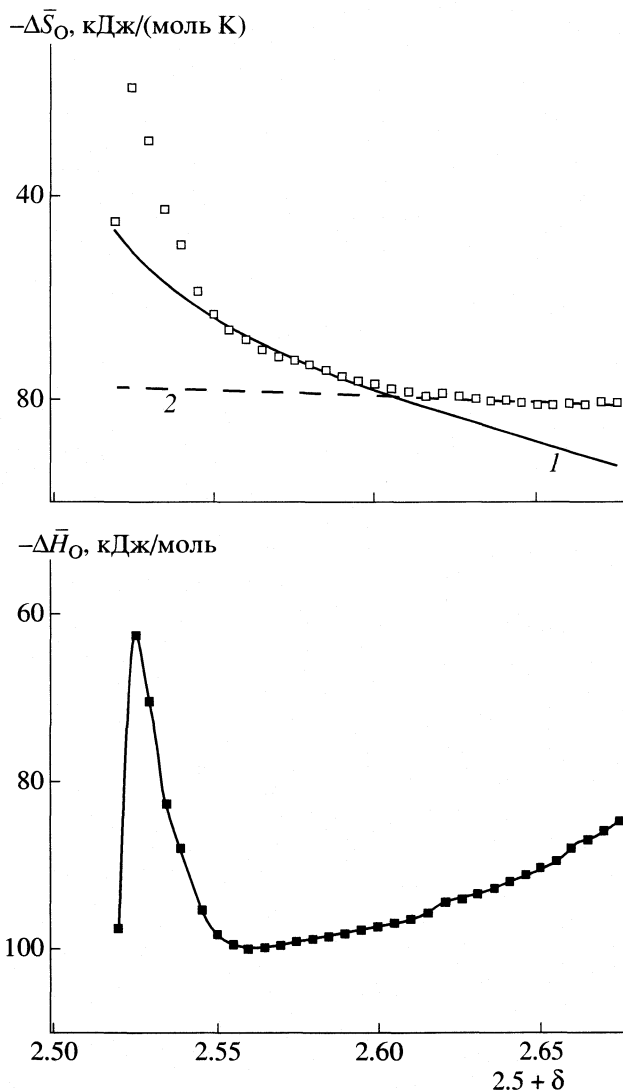


Рис. 3. Изменение парциальной мольной энthalпии и энтропии интеркалируемого кислорода от содержания кислорода в $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$; 1 и 2 – по уравнениям (6) и (7) соответственно.

Можно ожидать, что количество электронных дырок, появляющихся при интеркаляции кислорода, равно $p = 2\delta$. Однако термо-ЭДС, рассчитанная при использовании стандартного соотношения $N_p = 1 - p$, лишь качественно следует экспериментальным данным (рис. 4, линия 1). Значительно более точного описания (рис. 4, линия 2) можно достичь, используя в (8) постоянную величину $N_p = 0.5$. Отсюда следует, что при содержании кислорода ~ 2.5 , когда феррат состоит в основном из браунмиллеритоподобных доменов, число состояний, доступных для подвижных дырок, неизменно остается равным 0.5 и практически не зависит от количества внедренного в структуру кислорода.

Таким образом, половина от общего количества ионов железа (наиболее вероятно – ионов же-

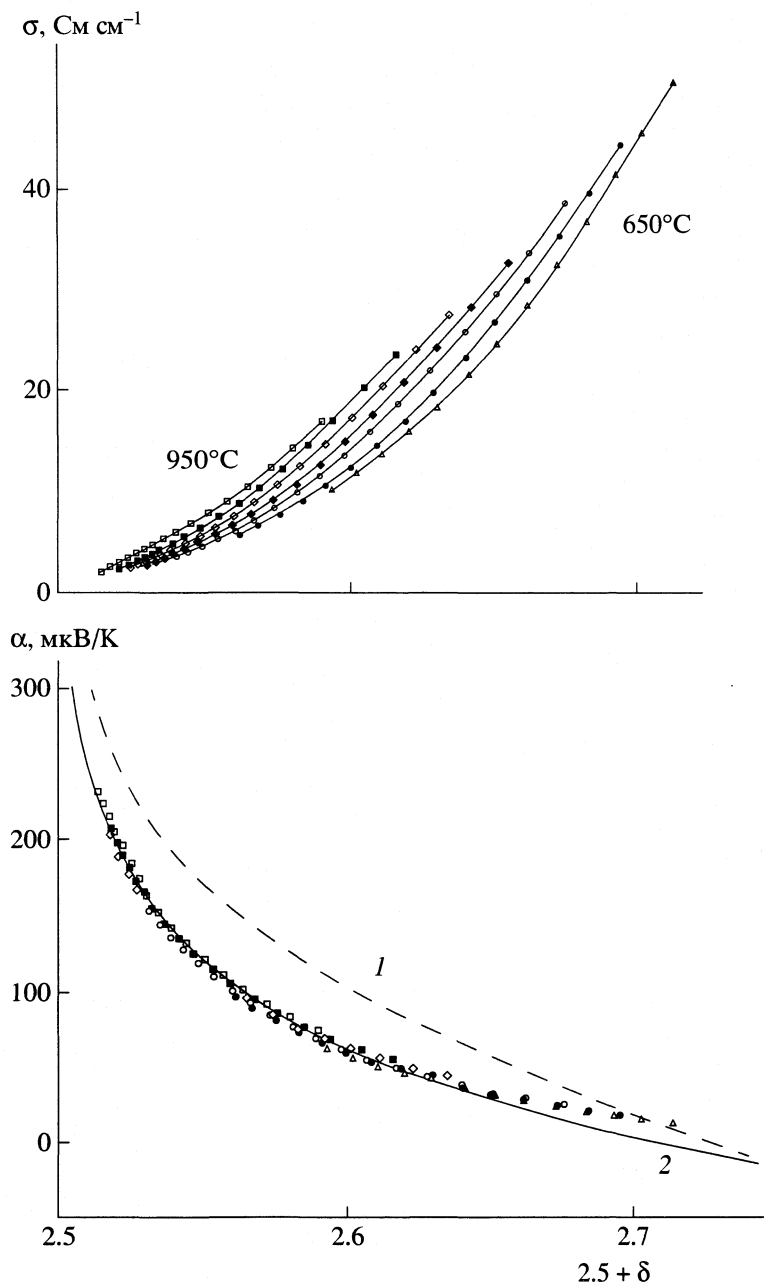


Рис. 4. Изменение проводимости и термо-ЭДС от содержания кислорода при различных температурах. Температурный интервал между изотермами составляет 50 К; 1 и 2 – расчет по уравнениям (8) и (9) соответственно.

леза, находящихся в кислородных тетраэдрах структуры браунмиллерита) не принимает существенного участия в электронном транспорте. Ионы кислорода, заполняющие структурные вакансии в браунмиллерите, с одной стороны, уменьшают количество доступных состояний до $0.5 - 2\delta$, а с другой – одновременно увеличивают кислородную координацию 2δ соседних ионов железа, тем самым делая их доступными для электропереноса. Следовательно, количество доступных для переноса состояний $(0.5 - 2\delta) + 2\delta$ остается близким к 0.5. Лишь при достаточно боль-

шом содержании кислорода ($2.5 + \delta > 2.65$), когда количество перовскитоподобных доменов в феррите становится достаточно большим, рассчитанные по уравнению (8) с $N_p = 0.5$ значения термо-ЭДС оказываются несколько заниженными по отношению к экспериментальным. Для понимания возможной причины этого отклонения рассмотрим изменение концентрации электронных дырок с содержанием кислорода, вытекающее из (8) при $N_p = 0.5$

$$p = 0.5 / \exp(\alpha e / k) \beta. \quad (9)$$

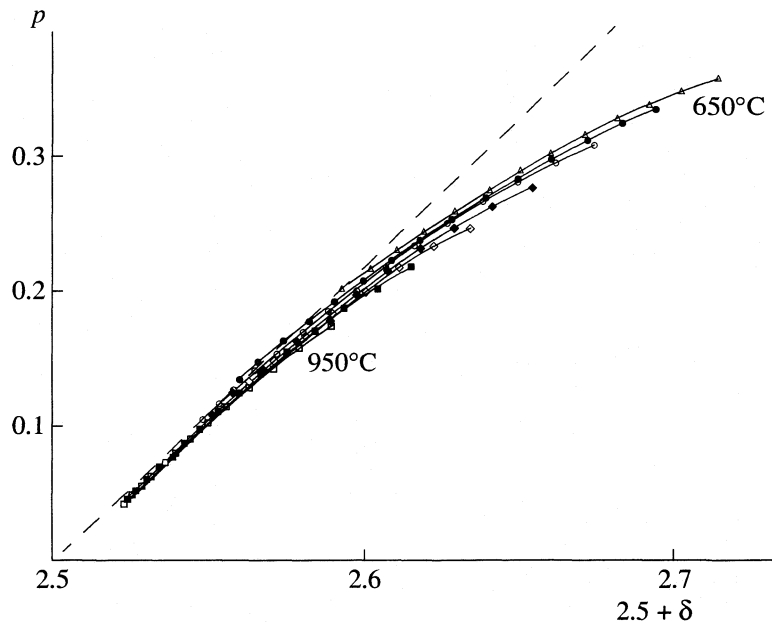


Рис. 5. Изотермические зависимости концентрации дырочных носителей заряда, рассчитанные по уравнению (9), от содержания кислорода. Температурный интервал между изотермами составляет 50 К. Рассчитанные для каждой температуры данные соединены сплошными линиями. Штриховая линия соответствует соотношению $p = 2\delta$.

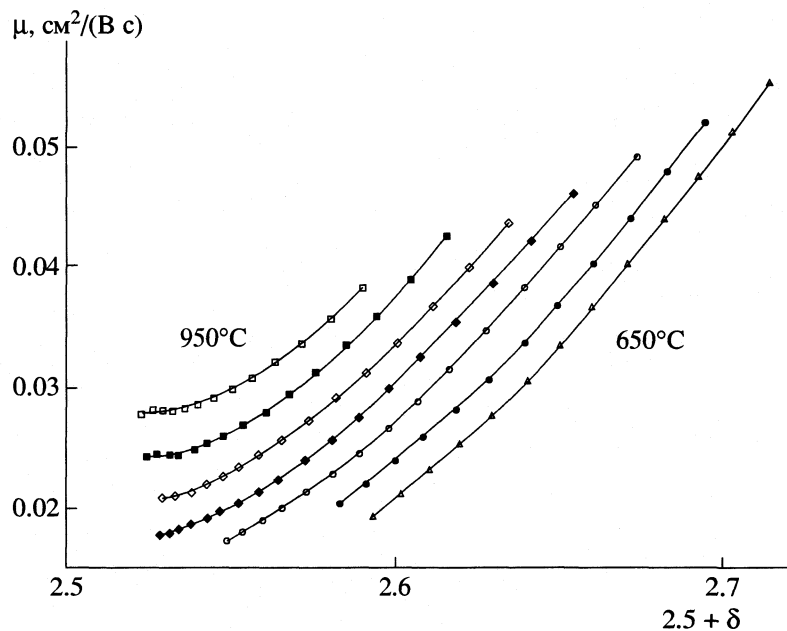


Рис. 6. Изотермические зависимости подвижности электронных дырок от содержания кислорода, рассчитанные с использованием уравнения (10) и экспериментальных данных, приведенных на рис. 4. Температурный интервал между изотермами составляет 50 К. Рассчитанные для каждой температуры данные соединены сплошными линиями.

Концентрация электронных дырок, рассчитанная, согласно (9), из экспериментально полученных концентрационных зависимостей термо-ЭДС на рис. 4, действительно, как и предполагалось выше, прямо пропорциональна количеству интеркалированного кислорода ($p = 2\delta$), вплоть до значе-

ния $2.5 + \delta \approx 2.65$ (рис. 5), т.е. каждый вводимый в структуру ион кислорода является источником двух дырок. Отклонение рассчитанных значений концентрации дырок p от прямой линии в области $2.5 + \delta > 2.65$ (рис. 5) показывает, что внедрение одного атома кислорода в феррат, уже содержа-

ний достаточно большое количество кислорода, приводит к образованию не двух, а меньшего количества дырок. Такой характер зарядовой компенсации отражает увеличение объема кристалла, занимаемого перовскитными областями, соответствующее нарастание доли ковалентной составляющей в химических связях железо–кислород и прогрессирующий переход феррата в металлоподобное состояние. Подобные выводы были получены в [10].

Подвижность дырок (рис. 6) можно рассчитать, используя полученные значения их концентрации (рис. 5) и экспериментальные данные для проводимости (рис. 4)

$$\mu = \sigma / N e p. \quad (10)$$

Здесь $N = 1.6 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – объемная плотность ионов железа, рассчитанная из структурных данных при 850°C [11]. Видно, что подвижность дырок зависит как от температуры, так и от содержания кислорода, т.е. от концентрации дырок. Энергия активации подвижности, рассчитанная из изоконцентрационных сечений подвижности на рис. 6, равна ~ 0.3 эВ. Такая величина типична для соединений с поляронным механизмом проводимости [12]. Полученные значения подвижности (рис. 6) меньше характерного порога ($0.1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), отделяющего поляронные проводники от широкозонных проводников [13], что дополнительно подтверждает поляронный механизм проводимости.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ-Урал (грант № 01-03-96519) и 6-го конкур-

са-экспертизы молодых ученых РАН 1999 г. (грант № 192).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D. et al.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. P. 190.
2. *Takeda T., Kanno R., Kawamoto Y. et al.* // Solid State Sci. 2000. V. 2. P. 673.
3. *Gallagher P.K., MacChesney J.B., Buchaman D.N.E.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 2429.
4. *Mizusaki J., Okayasu M., Yamauchi S. et al.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 99. P. 166.
5. *Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A. et al.* // Ionics. 1998. V. 4. № 3&4. P. 191.
6. *Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 158. № 2. P. 320.
7. *Cusak N., Kendall P.* // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. № 5. P. 898.
8. *Кочстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. С. 71–72.
9. *Doumerc J.-P.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 419.
10. *Goodenough J.B., Zhou J.-S.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2980.
11. *Schmidt M., Campbell S.J.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 156. P. 292.
12. *Tuller H.L.* Highly Conductive Ceramics in Ceramic Materials for Electronics. / Ed. by R.C. Buchanan. N.Y.: Marcel Dekker INC., 1986. P. 425.
13. *Bosman A.J., van Daal H.J.* // Adv. Phys. 1970. V. 19. № 77. P. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ЗАРЯЖЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ДИХЛОРИДА ЕВРОПИЯ

© 2003 г. А. М. Погребной, Л. С. Кудин

*Ивановский государственный химико-технологический университет**E-mail: kudin@isuct.ru*

Поступила в редакцию 29.01.2002 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 1154–1267 К изучен состав насыщенного пара над дихлоридом европия. Для нейтральных компонентов пара, представленных мономерными и димерными молекулами, определены парциальные давления. По методике II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации дихлорида европия $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ в виде мономеров (338 ± 9) и димеров (407 ± 20 кДж/моль). Ионные компоненты пара представлены положительно и отрицательно заряженными ионами Eu^+ , EuCl^+ , Eu_2Cl_2^+ , Eu_2Cl_3^+ , Eu_3Cl_5^+ , Cl^- , EuCl_3^- , EuCl_4^- , Er_2Cl_5^- . Измерены константы равновесия ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций и по III закону термодинамики определены их энтальпии. Рассчитаны энтальпии образования молекул и ионов $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$: -486 ± 11 (EuCl_2), -1242 ± 22 (Eu_2Cl_4), 1 ± 12 (Eu_2Cl_2^+), -347 ± 20 (Eu_2Cl_3^+), -1111 ± 42 (Eu_3Cl_5^+), -975 ± 20 (EuCl_3^-), -1309 ± 17 (EuCl_4^-), -1734 ± 20 (Eu_2Cl_3^+) кДж/моль.

Соединения лантанидов находят применение в разнообразных областях наукоемких технологий (в частности, при создании высокоэффективных источников света, компонентов лазерных сред, катализаторов и т.д.). Этим обусловлен повышенный интерес в настоящее время к исследованию свойств этих соединений. Изучение свойств соединений лантанидов, специфические особенности которых связаны с наличием f -электронов, имеет также важное фундаментальное значение для дальнейшего развития теории химической связи.

Проведенные нами недавние исследования ряда хлоридов лантанидов (см. напр. [1–4]) показали, что в насыщенных парах над трихлоридами, наряду с мономерными молекулами LnCl_3 , присутствуют молекулярные $(\text{LnCl}_3)_n$ и отрицательно заряженные ионные ассоциаты $\text{Cl}^- \cdot (\text{LnCl}_3)_n$. Наибольшая степень ассоциированности пара установлена у трихлоридов лютетия [1] и тулия [2]. Пар над дихлоридами самария [3] и иттербия [4] состоит только из мономерных молекул, в то время как ионная компонента значительно более разнообразна: обнаружены как положительно, так и отрицательно заряженные ассоциаты.

Цель настоящей работы заключалась в изучении состава насыщенного пара над дихлоридом европия как по нейтральным, так и по заряженным компонентам; в уточнении энтальпии сублимации дихлорида европия в виде мономерных и

димерных молекул и в определении термодинамических характеристик молекул и ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован метод высокотемпературной масс-спектрометрии, представляющий собой сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов ионизации. Эксперименты выполнены на магнитном масс-спектрометре МИ 1201, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Источник ионов позволял работать в режимах электронного удара (ЭУ) и термической эмиссии (ТЭ) и исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. Подробнее методика эксперимента изложена в [1].

Испарение препарата EuCl_2 марки “х.ч.” производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.28 мм^2), равным ~ 400 . Препарат загружался в ячейку при атмосферном давлении и с целью удаления поглощенной влаги обезвоживался в вакууме ($\sim 10^{-1}$ Па) непосредственно в камере масс-спектрометра при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нейтральные компоненты пара. В масс-спектре ЭУ зарегистрированы ионы Eu^+ (29.4), EuCl^+

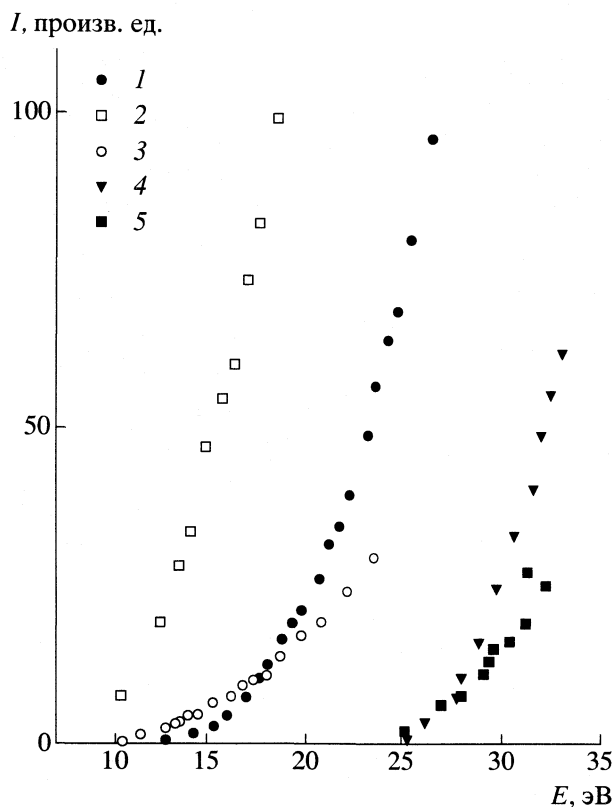


Рис. 1. Кривые эффективности ионизации: 1 – Eu^+ , 2 – EuCl^+ , 3 – EuCl_2^+ , 4 – Eu^{++} , 5 – EuCl^{++} .

(100), EuCl_2^+ (20.3), Eu_2Cl_3^+ (0.16). В скобках указаны относительные интенсивности ионных токов (с пересчетом на суммы изотопных разновидностей), соответствующие энергии ионизирующих электронов $E = 50$ эВ и $T = 1234$ К. В отличие от масс-спектров, полученных в [5, 6], зарегистрированы ионы Eu_2Cl_3^+ , а также двухзарядные ионы Eu^{++} (19.3), и EuCl^{++} (7.8). В недавней работе [7] также зарегистрированы ионы Eu_2Cl_3^+ с относительной интенсивностью ионных токов, совпадающей с нашей.

На основе анализа форм кривых эффективности ионизации (КЭИ) (рис. 1), энергий появления

Таблица 1. Энергии появления AE (эВ) ионов (AE (Eu^{++}) = 26.9 ± 0.5 ; AE (EuCl^{++}) = 25.9 ± 0.5 эВ)

EuCl_2^+	EuCl^+	Eu^+	Источник
8.91 ± 0.05	10.24 ± 0.05	14.85 ± 0.06	[8]
10.3 ± 0.5	10.5 ± 0.5	15.0 ± 0.5	[9]
9.6 ± 0.5	10.9 ± 0.5	~7, ~16	[6]
9.8 ± 0.5	10.7 ± 0.5	15.0 ± 0.5	Наши данные

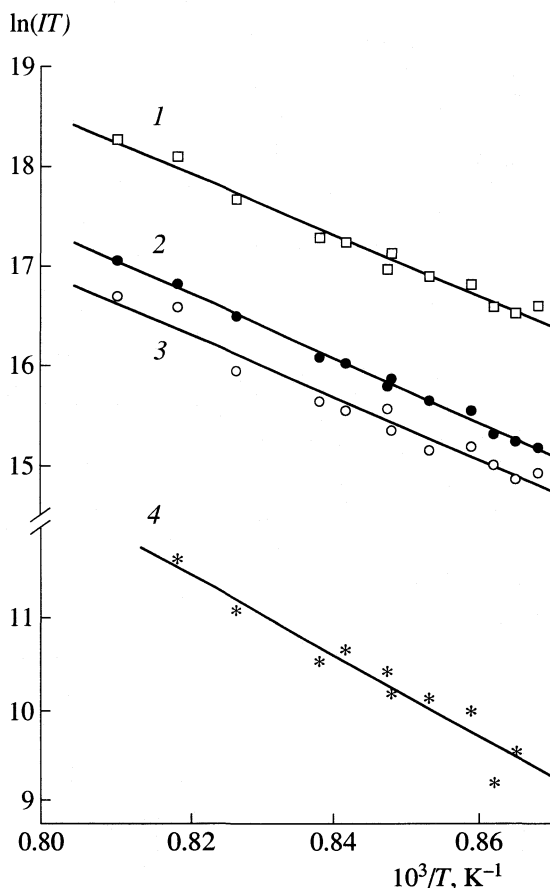


Рис. 2. Температурные зависимости ионных токов (энергия ионизирующих электронов 50 эВ): 1 – EuCl^+ , $\ln(IT) = -(30.98 \pm 1.39) \times 10^3/T + (43.36 \pm 1.17)$; 2 – Eu^+ , $\ln(IT) = -(32.92 \pm 0.74) \times 10^3/T + (43.74 \pm 0.63)$; 3 – EuCl_2^+ , $\ln(IT) = -(31.90 \pm 2.03) \times 10^3/T + (42.49 \pm 1.74)$; 4 – Eu_2Cl_3^+ , $\ln(IT) = -(45.19 \pm 4.44) \times 10^3/T + (48.56 \pm 3.75)$.

(AE) ионов, определенных методом линейной экстраполяции (табл. 1) и температурных зависимостей ионных токов (рис. 2), сделан вывод: молекулярными предшественниками ионов Eu^+ , EuCl^+ и EuCl_2^+ являются мономерные молекулы EuCl_2 , а ионы Eu_2Cl_3^+ образуются в результате диссоциативной ионизации молекул Eu_2Cl_4 . Отметим, что величины AE , полученные нами, хорошо согласуются с AE из [6, 9] и с более точными значениями из [8]. Для двухзарядных ионов AE определены впервые.

В работе [6] КЭИ получены при существенно более высокой температуре (1325 К). В этих условиях для ионов Eu^+ на кривой эффективности ионизации наблюдался излом, что объясняется авторами [6] существованием двух каналов образования этих ионов: диссоциативной ионизацией молекул EuCl_2 и прямой ионизацией атомарного

европия. На этом основании был сделан вывод о протекании реакции диспропорционирования дихлорида европия с образованием трихлорида и металлического европия. Однако в масс-спектре электронного удара молекулярные ионы EuCl_3^+ , образованные в результате ионизации молекул трихлорида европия, не были зарегистрированы. Было предположено, что при высоких температурах трихлорид подвергается термическому разложению. Тем не менее, на наличие EuCl_3 в конденсированной фазе указывает тот факт, что в масс-спектрах термической эмиссии наиболее интенсивным оказывается ион EuCl_4^- , который можно рассматривать как продукт взаимодействия трихлорида европия с ионами хлора в поверхностном слое. Кроме того, в [6] показано, что ион EuCl_4^- обладает исключительно высокой стабильностью и его образование весьма вероятно даже в том случае, когда концентрация трихлорида мала¹.

Парциальные давления нейтральных компонентов пара (p) определены по стандартной масс-спектрометрической методике с использованием соотношения

$$p = \frac{KT}{\sigma} \sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i}, \quad (1)$$

где K – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте по давлению серебра); T – температура ячейки; σ – полное сечение ионизации соответствующей молекулы, рассчитанное на основе сечений ионизации атомов σ_i по выражению $\sigma = 0.75 \sum \sigma_i$, [10]; $\sum I_i / a_i \gamma_i$ – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из данной молекулы²; γ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$, M – молекулярная масса иона); a_i – природная распространенность i -го изотопа.

Температурные зависимости парциальных давлений (атм) мономерных и димерных молекул для интервала от 1154 до 1230 К аппроксимированы уравнениями

$$\ln p(\text{EuCl}_2) = -(33.44 \pm 1.08) \times 10^3/T + (15.63 \pm 1.20), \quad (2)$$

$$\ln p(\text{Eu}_2\text{Cl}_4) = -(36.31 \pm 2.40) \times 10^3/T + (13.00 \pm 1.25). \quad (3)$$

¹ Расчет парциального давления пара EuCl_3 , выполненный в [6], дает величину, лежащую за пределами чувствительности аппаратуры в режиме ЭУ.

² Измерения, соответствующие наиболее высоким температурам (выше 1230 К), при которых регистрировались двухзарядные ионы Eu^{++} и EuCl^{++} , в обработку не были включены.

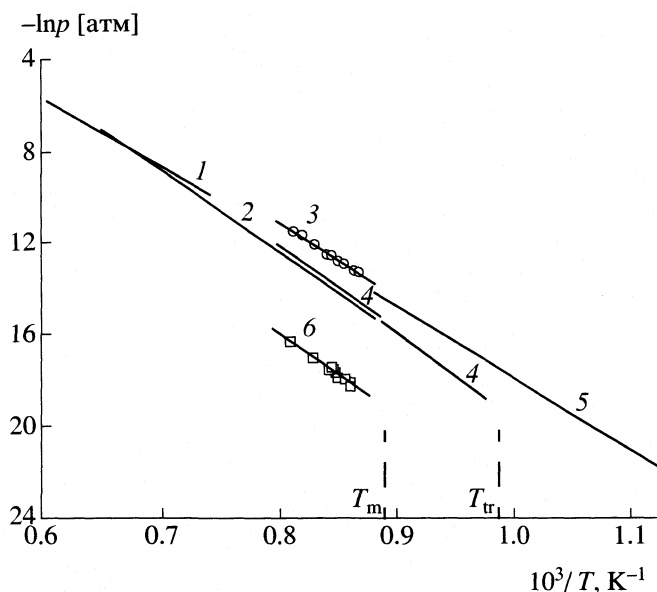


Рис. 3. Температурные зависимости давления пара дихлорида европия: 1 – общее давление [12]; 2 – мономер [13]; 3 – наши данные (мономер); 4 – мономер [7]; 5 – общее давление [11]; 6 – наши данные (димер).

Со знаком “±” приведена предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в константе чувствительности прибора, в сечениях ионизации молекул, в температуре, а также статистическую погрешность, соответствующую 95%-ому доверительному интервалу.

На рис. 3 температурные зависимости парциальных давлений насыщенного пара приведены совместно с литературными данными [7, 11–13]. Давление мономерных молекул, как видно из рис. 3, согласуется с [11], но примерно в 2.5 раза (при сопоставимых температурах) превышает давление молекул дихлорида европия по сравнению с [7, 13]. Однако это различие укладывается в пределы погрешностей эксперимента. Температурная зависимость для давления димеров получена нами впервые.

Энтальпии сублимации дихлорида европия в виде мономеров и димеров определены по методике II и III законов термодинамики. В расчетах использованы термодинамические функции молекул EuCl_2 , Eu_2Cl_4 в газообразном состоянии (табл. 2), вычисленные в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” (ЖРГО) на основе молекулярных постоянных, взятых из [14] для мономера, межъядерных расстояний для димера из работы [7] и оцененных нами частот колебаний молекулы Eu_2Cl_4 . Экспериментальные данные по парциальным давлениям мономерных и димерных молекул представлены в табл. 3. Результаты расчетов энтальпии и энтропии сублимации приведены в табл. 4 совместно с литературными значениями, пересчитанными с использу-

Таблица 2. Термодинамические функции $-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]/T$ (I), Дж/(моль К), и $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ (II) кДж/моль

T, К	I		II		I		II		I		II					
	[EuCl ₂]				EuCl ₂				Eu ₂ Cl ₄				Eu ⁺			
298.15	83.126	16.480	288.63	14.37	399.92	30.11	168.88	6.20								
1000	162.825	75.982	351.38	54.65	536.82	122.11	194.60	22.10								
1014	163.883	77.296														
1014	163.883	88.796														
1100	171.126	99.017	356.60	60.45	548.50	135.35	196.71	24.47								
1125	173.156	101.941														
1125	173.156	120.641														
1200	180.082	128.891	361.40	66.25	559.25	148.61	198.66	26.84								
1300	188.688	139.891	365.82	72.06	569.19	161.88	200.45	29.20								
	EuCl ⁺		Eu ₂ Cl ₂ ⁺		Eu ₂ Cl ₃ ⁺		Eu ₃ Cl ₅ ⁺									
298.15	235.93	9.47	331.10	18.76	355.46	25.42	465.90	40.57								
1000	276.67	35.22	416.27	76.04	469.44	100.60	652.46	167.31								
1100	280.03	38.94	423.55	84.31	479.06	111.38	668.47	185.54								
1200	283.12	42.67	430.24	92.59	487.90	122.17	683.20	203.78								
1300	285.97	46.39	436.43	100.87	496.06	132.96	696.83	222.02								
	EuCl ₃ ⁻		EuCl ₄ ⁻		Eu ₂ Cl ₅ ⁻											
298.15	306.29	19.15	308.36	23.64	428.88	35.49										
1000	392.37	76.41	416.83	97.66	590.74	144.65										
1100	399.68	84.68	426.18	108.39	604.58	160.38										
1200	406.40	92.96	434.79	119.14	617.31	176.12										
1300	412.62	101.24	442.76	129.89	629.09	191.87										

Примечания. Термодинамические функции дихлорида европия в конденсированном состоянии [EuCl₂] вычислены Бергманом Г.А. в рамках гранта РФФИ (№ 01-03-32194). В расчетах термодинамических функций молекул и ионов в газовой фазе приняты следующие молекулярные постоянные. Статистический вес g основного электронного состояния молекулы EuCl₂ и ионов EuCl⁺, EuCl₃⁻ принят равным статистическому весу основного электронного состояния иона Eu²⁺, ($g = 8$ [15]). Электронный вклад в термодинамические функции ассоциатов Eu₂Cl₄, Eu₂Cl₃⁺, Eu₃Cl₅⁺, EuCl₃⁻, Eu₂Cl₅⁻ рассчитывался как $nR \ln g$, где n – степень ассоциации. Для ионов EuCl₄⁻ статистический вес основного электронного состояния принимался равным 1 (как для иона Eu³⁺ [15]), для иона Eu⁺ величина $g = 9$ [15]. Вклад в термодинамические функции возбужденных электронных состояний не учитывался. Ниже приведены: тип симметрии, межъядерные расстояния (в нм), углы (в градусах), частоты колебаний (в см⁻¹): EuCl₂ – C_{2v}, $r(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.255$, $\angle(\text{Cl}-\text{Eu}-\text{Cl}) = 133.8$; частоты колебаний 278, 49, 308 [14]; Eu₂Cl₄ – D_{2h}, $r_b(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.281$ (мостиковая связь), $r_t(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.260$ (концевая связь) [14], $\angle(\text{Cl}_b-\text{Eu}-\text{Cl}_b) = 76$, частоты колебаний оценены из анализа частот в Cs₂Cl₂ [16] и EuCl₂ [7]: 300(2), 250(2), 178, 172, 170, 124, 70, 53, 30(2); EuCl⁺ – C_{∞v}, $r(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.252$, 406 (оценены по аналогии с NdCl⁺ [17]); Eu₂Cl₂⁺ – D_{2h}, $r(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.275$, $\angle(\text{Cl}_b-\text{Eu}-\text{Cl}_b) = 130$; 280(2), 64(2), 290(2) (оценены по аналогии с Nd₂Cl₂⁺ [17]); Eu₂Cl₃⁺ – D_{3h}, $r(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.271$ (1.076 r в EuCl₂), $\angle(\text{Cl}_b-\text{Eu}-\text{Cl}_b) = 105$, частоты колебаний 177(2), 109, 153(2), 77(2), 189(2) (оценены по аналогии с Nd₂Cl₃⁺ [17]); Eu₃Cl₅⁺ – C_{2v}; $r_b(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.287$, $r_t(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.267$, $\angle(\text{Cl}_b-\text{Eu}-\text{Cl}_b) = 76$; частоты 273(2), 173(11), 41(3), 78(2) (оценены по аналогии с Nd₃Cl₅⁺ [17]); EuCl₃⁻ – D_{3h}, $r(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.252$, частоты колебаний 338, 55, 324(2), 83(2) (оценены по аналогии с NdCl₃⁻ [17]); EuCl₄⁻ – T_d; $r(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.252$, частоты колебаний 375(3), 360, 61(2), 92(3) (оценены по аналогии с LaCl₄⁻ [18]); Eu₂Cl₅⁻ – C_{2v}, $r_b(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.271$ (1.076 r в EuCl₂), $r_t(\text{Eu}-\text{Cl}) = 0.252$, $\angle(\text{Cl}_b-\text{Eu}-\text{Cl}_b) = 128$ и частоты колебаний 287(5), 195(2), 105(2), 53(6) (оценены по аналогии с Nd₂Cl₅⁻ [17]). Предельные погрешности в функциях энергии Гиббса ± 6 (EuCl⁺), ± 8 (EuCl₂), ± 10 (Eu₂Cl₂⁺), ± 15 (EuCl₃⁻, EuCl₄⁻, Eu₂Cl₃⁺), ± 20 (Eu₂Cl₄), ± 30 (Eu₂Cl₅⁻), ± 40 (Eu₃Cl₅⁺) Дж/(моль К) оценены по методике, предложенной в [10]. В скобках приведено число одинаковых частот.

Таблица 3. Экспериментальные данные по давлениям мономерных и димерных молекул

Молекула	$-\ln p$ [атм] (T , K)
EuCl ₂	13.220(1159), 12.791(1178), 12.512(1191), 13.299(1154), 12.924(1170), 12.566(1185), 12.122(1206), 11.697(1220), 11.508(1232)
Eu ₂ Cl ₄	17.696(1179), 17.598(1182), 17.855(1176), 17.592(1189), 18.141(1162), 18.308(1162), 17.993(1168), 17.468(1185), 17.030(1207), 16.362(1235)

Таблица 4. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/моль К) сублимации (испарения)

Источник	ΔT , K	N	II закон				III закон	
			T_{cp}	$\Delta_s H^\circ(T_{cp})$	$\Delta_s S^\circ(T_{cp})$	$\Delta_s H^\circ(298\text{ K})$	$\Delta_s H^\circ(298\text{ K})$	$\Delta_s S^\circ(T_{cp})$
[EuCl ₂] = EuCl ₂								
Наши данные	1154–1232	9	1188	278.4 ± 17	130.3 ± 15	338.3 ± 17 (338 ± 9)	337.5 ± 10	130 ± 10
[13]	1135–1569		1352	294.5 ± 1.2	132.2 ± 1.0	365.0 ± 1.2	350 ± 10	123 ± 10
[11]	893–1018	8	948	263	114	280	333 ± 10	169 ± 10
[11]	1035–1126	7	1082	260	111	295	339 ± 10	151 ± 10
[12]	1350–1650		1494	256	108	332	347 ± 10	118 ± 10
[7]	1027–1131		1085	322 ± 3	157 ± 3	357 ± 3	351 ± 10	151 ± 10
[7]	1131–1253		1182	305 ± 3	143 ± 3	365 ± 3	349 ± 10	130 ± 10
2[EuCl ₂] = Eu ₂ Cl ₄								
Наши данные	1162–1235	10	1186	300 ± 31	107 ± 30	405 ± 31 (407 ± 20)	408 ± 25	109 ± 25
[7]							443 ± 20	

Обозначения: N – число измерений. Для II закона со знаком «±» приведена статистическая погрешность, соответствующая 95%-ному доверительному интервалу, для III-го – предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в температуре, в давлении, в функциях приведенной энергии Гиббса и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу.

T_{cp} – средняя гармоническая температура интервала ΔT . В скобках приведена средневзвешенная величина. Литературные данные пересчитаны с использованием термодинамических функций, принятых в настоящей работе.

мыми в настоящей работе термодинамическими функциями.

Определенные нами обоими методами величины – как $\Delta_s H^\circ(298\text{ K})$, так и $\Delta_s S^\circ(T)$ – для мономеров хорошо согласуются между собой и не противоречат рассчитанным по III закону термодинамики литературным данным. Для последних же согласие соответствующих величин, вычисленных по II и III законам, заметно хуже, а в случае [11] такого согласия вообще не наблюдается. Энтальпии сублимации, рассчитанные из [7] по II закону для интервалов выше и ниже температуры плавления также не согласуются друг с другом. Более того, для всех литературных данных отмечается температурный ход в $\Delta_s H^\circ(298\text{ K})$. С учетом сказанного, в качестве рекомендуемой принята полученная нами величина (табл. 4).

Аналогия в свойствах дихлоридов щелочноземельных элементов и наиболее устойчивых дихлоридов лантанидов [13, 19] (к которым относятся дихлориды самария, европия и иттербия) позволяет воспользоваться сравнительным методом для установления надежности принятой величи-

ны. Корреляционные зависимости между энтальпиями сублимации в рядах CaCl₂–SrCl₂–BaCl₂ и SmCl₂–EuCl₂–YbCl₂ приведены на рис. 4. Энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(298\text{ K})$ для дихлоридов кальция, стронция и бария (соответственно 311 ± 5, 348 ± 6 и 358 ± 5 кДж/моль) взяты из [10]; величины $\Delta_s H^\circ(\text{SmCl}_2, 298\text{ K}) = 313 \pm 5$, $\Delta_s H^\circ(\text{YbCl}_2, 298\text{ K}) = 347 \pm 5$ кДж/моль пересчитаны по экспериментальным данным, полученным нами ранее [3, 4] с использованием скорректированных термодинамических функций молекул LnCl₂ (статистический вес основного электронного состояния молекул LnCl₂ принят равным статистическому весу ионов Ln⁺⁺, а не атомов Ln, как ранее в [3, 4]). Наблюдаемая корреляция (рис. 4) является дополнительным подтверждением надежности рекомендованной величины энтальпии сублимации дихлорида европия.

Результаты обработки экспериментальных данных для димерных молекул (табл. 4) по II и III законам термодинамики указывают на достаточно хорошую согласованность как для энтальпии, так и для энтропии сублимации.

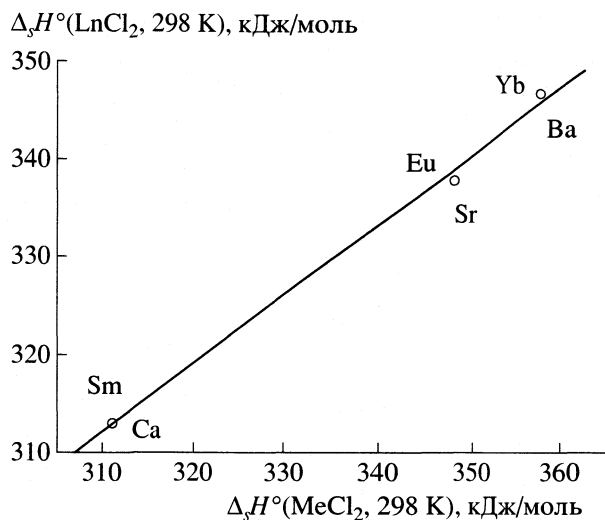


Рис. 4. Корреляция между энтальпиями сублимации в рядах $\text{CaCl}_2\text{--SrCl}_2\text{--BaCl}_2$ и $\text{SmCl}_2\text{--EuCl}_2\text{--YbCl}_2$.

В [7] приведена величина энтальпии сублимации дихлорида европия в виде димерных молекул 443 ± 20 кДж/моль, которая в пределах погрешностей согласуется с нашим значением. К сожалению, из-за отсутствия данных по парциальным давлениям димерных молекул пересчет энтальпии сублимации Eu_2Cl_4 , приведенной в [7], с использованием принятых нами термодинамических функций не представляется возможным. В качестве рекомендуемой выбрано средневзвешенное значение результатов наших расчетов по II и III законам термодинамики (табл. 4).

Ионные компоненты пара и ионно-молекулярные реакции. В масс-спектре термической эмиссии в интервале температур от 1182 до 1267 К зарегистрированы как положительные, так и отрицательные ионы (табл. 5). Если рассматривать ионы как продукты присоединения простейших ионов (Ln^+ , LnCl^+ , Cl^-) к молекулам в поверхностном слое, то ионы в парах над дихлоридом европия можно представить как $\text{Eu}^+ \cdot \text{EuCl}_2$ (Eu_2Cl_2^+), $\text{EuCl}^+ \cdot \text{EuCl}_2$ (Eu_2Cl_3^+), $\text{EuCl}^+ \cdot 2\text{EuCl}_2$ (Eu_3Cl_5^+),

$\text{Cl}^- \cdot \text{EuCl}_2$ (EuCl_3^-), $\text{Cl}^- \cdot 2\text{EuCl}_2$ (Eu_2Cl_5^-); в скобках – брутто-формулы.

Из сопоставления масс-спектров ТЭ дихлорида европия с дихлоридами самария [3], иттербия [4] и трихлоридами лантанидов [1, 2] можно сделать следующие выводы. Для трихлоридов лантанидов характерна преимущественная эмиссия отрицательно заряженных ионных ассоциатов, наиболее интенсивным из которых является LnCl_4^- . Положительные ионы либо не регистрируются вообще, либо регистрируются малоинтенсивные простейшие (Ln^+ , LnCl^+) ионы. Положительно заряженные ассоциаты с измеримыми интенсивностями ионных токов зарегистрированы в том случае, когда в эффузионной ячейке создаются восстановительные условия (например, в экспериментах с трихлоридом тулия в присутствии металлического серебра [2]).

У дихлоридов лантанидов обнаружены в соизмеримых количествах ионные ассоциаты обоих знаков. Причем отрицательные ионы LnCl_4^- ($\text{Cl}^- \cdot \text{LnCl}_3$), содержащие в своем составе примесные молекулы трихлоридов, имеют сравнительно высокие интенсивности ионных токов, что, как упоминалось выше, указывает на высокую стабильность этих ионов. Константы равновесия ионно-молекулярных реакций (табл. 6) рассчитаны по измеренным в режиме ТЭ интенсивностям ионных токов, пропорциональным давлениям ионов ($p_{\text{ион}}$) внутри эффузионной ячейки:

$$p_{\text{ион}} = \kappa I_i M^{1/2} T^{1/2} / a_i \gamma_i, \quad (4)$$

где: κ – константа чувствительности прибора в режиме ТЭ.

Экспериментальные данные и результаты расчетов энтальпии ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций по III закону термодинамики приведены в табл. 6. Необходимые для вычислений термодинамические функции ионов в газообразном состоянии рассчитаны в приближении ЖРГО на основе оцененных молекулярных постоянных (табл. 2).

Энтальпии образования молекул и ионов. Энтальпии сублимации в виде мономерных и димер-

Таблица 5. Относительные интенсивности ионных токов по данным масс-спектров термической эмиссии (с пересчетом на суммы изотопных разновидностей)

T, K	EuCl^+	Eu^+	Eu_2Cl_2^+	Eu_2Cl_3^+	Eu_3Cl_5^+	Cl^-	EuCl_3^-	Eu_2Cl_5^-	EuCl_4^-
1185	100	45.9	0.47	2.0	0.02	5.8	0.58	0.02	0.02
1238	100	48.3	0.52	2.9	0.05	10.8	1.0	0.06	0.06
1267	100	48.0	0.49	2.2	0.024	6.0	1.6	0.07	0.08

Примечание. В случае $T = 1238$ К зарегистрированы также ионы O^- (0.002) и OSi^- (0.03).

Таблица 6. Экспериментальные данные и результаты расчета энтальпий (кДж/моль) ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций по III закону термодинамики

Реакция		$\ln K^\circ(T, K)$	$\Delta_f H^\circ(298 K)$
$\text{Eu}_2\text{Cl}_2^+ = \text{Eu}^+ + [\text{EuCl}_2]$	(1)	3.929 (1182), 4.127 (1185), 4.079 (1238), 4.14 (1267), 3.978 (1267)	-103 ± 10
$\text{Eu}_2\text{Cl}_3^+ = \text{EuCl}^+ + [\text{EuCl}_2]$	(2)	3.395 (1182), 3.515 (1185), 3.058 (1238), 3.140 (1238), 3.429 (1267), 3.303 (1267)	-62 ± 15
$\text{Eu}_3\text{Cl}_5^+ = \text{EuCl}^+ + 2[\text{EuCl}_2]$	(3)	7.687 (1182), 7.938 (1185), 7.077 (1238), 7.740 (1267), 7.636 (1267)	-123 ± 40
$\text{EuCl}_3^- + \text{Eu}_2\text{Cl}_2^+ = \text{Eu}_2\text{Cl}_5^- + \text{Eu}^+$	(4)	1.128 (1185), 1.594 (1238), 1.345 (1267), 1.350 (1267)	-35 ± 35
$\text{Eu}_2\text{Cl}_5^- = \text{EuCl}_3^- + [\text{EuCl}_2]$	(5)	2.997 (1185), 2.483 (1238), 2.792 (1267), 2.629 (1267)	-65 ± 30
$\text{EuCl}_3^- + \text{Eu}_2\text{Cl}_3^+ = \text{Eu}_2\text{Cl}_5^- + \text{EuCl}^+$	(6)	0.518 (1185), 0.575 (1238), 0.657 (1238), 0.637 (1267), 0.677 (1267)	2 ± 35
$\text{EuCl}_3^- = \text{Cl}^- + [\text{EuCl}_2]$	(7)	1.400 (1185), 0.176 (1185), 1.342 (1238), 0.330 (1267), 0.525 (1267)	-83 ± 20
$\text{Eu}_2\text{Cl}_5^- = \text{Cl}^- + 2[\text{EuCl}_2]$	(8)	4.400 (1185), 3.173 (1185), 3.825 (1238), 3.128 (1267), 3.151 (1267)	-148 ± 40
$\text{EuCl}_4^- + \text{Eu}^+ = \text{EuCl}^+ + \text{Cl}^- + [\text{EuCl}_2]$	(9)	4.547 (1185), 4.978 (1238), 4.089 (1267), 4.500 (1267)	-55 ± 20
$\text{EuCl}_4^- + \text{Eu}^+ = \text{Eu}_2\text{Cl}_3^+ + \text{Cl}^-$	(10)	1.918 (1185), 1.545 (1267), 1.958 (1267)	2.5 ± 40
$\text{EuCl}_4^- + \text{Eu}^+ = \text{EuCl}^+ + \text{EuCl}_3^-$	(11)	3.688 (1185), 4.176 (1238), 4.299 (1267)	26 ± 20

Таблица 7. Энтальпии образования (кДж/моль) молекул и ионов

Молекула	$-\Delta_f H^\circ(298 K)$	Ион	$-\Delta_f H^\circ(298 K)$	Ион	$-\Delta_f H^\circ(298 K)$
EuCl_2	486 ± 11	Eu_2Cl_2^+	-1 ± 12	EuCl_3^-	975 ± 20
Eu_2Cl_4	1242 ± 22	Eu_2Cl_3^+	347 ± 20	EuCl_4^-	$1309 \pm 17^*$
		Eu_3Cl_5^+	1111 ± 42	Eu_2Cl_5^-	$1734 \pm 20^{**}$

* Средневзвешенное по реакциям (9)–(11).

** Средневзвешенное по реакциям (4)–(6), (8). Со знаком “±” приведена предельная погрешность, рассчитанная по закону накопления ошибок.

ных молекул в комбинации с энтальпией образования кристаллического дихлорида европия позволяют рассчитать энтальпии образования молекул EuCl_2 и Eu_2Cl_4 (табл. 7). Для таких расчетов необходимо надежное значение энтальпии образования дихлорида европия в конденсированном состоянии. Литературные данные по энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}_2, \text{к}, 298 \text{ К})$ весьма противоречивы: -822.7 ± 0.7 [20], -816.6 ± 1.8 [21], -824.4 ± 5.9 [22], -823 ± 16 [8], -795 [23]. Выбор был сделан на ос-

нове корреляционной зависимости энтальпий образования кристаллических солей в рядах CaCl_2 – SrCl_2 – BaCl_2 и SmCl_2 – EuCl_2 – YbCl_2 (рис. 5). Энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$ кристаллических дихлоридов кальция, стронция и бария (соответственно -795.8 , -833.2 и -844.0 кДж/моль [10]) наилучшим образом соответствуют следующие величины $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$: -803.1 ± 2.7 (SmCl_2 [21]), -824.4 ± 5.9 (EuCl_2 [22]) и -831.4 ± 3.0 кДж/моль (YbCl_2 [20]). Вычисленные по этим данным (а также

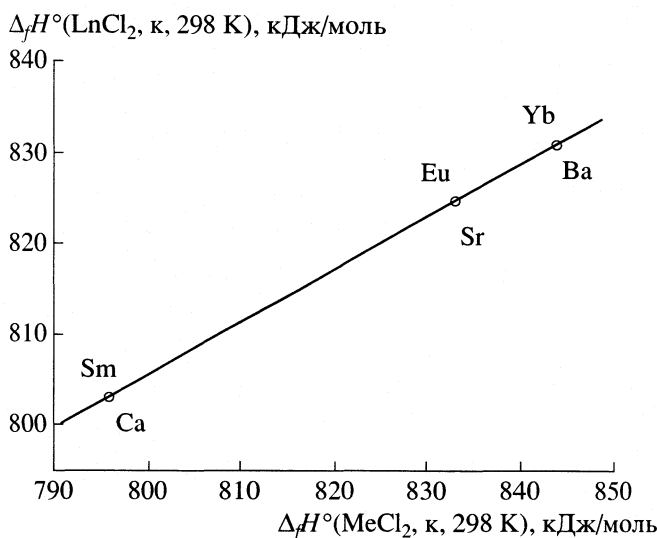


Рис. 5. Корреляция между энтальпиями образования кристаллических дихлоридов в рядах CaCl_2 – SrCl_2 – BaCl_2 и SmCl_2 – EuCl_2 – YbCl_2 .

по рекомендованным нами энтальпиям сублимации) $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$ молекул дихлоридов самария, европия и иттербия оказались близки друг к другу: -490 ± 8 , -486 ± 11 и -484 ± 10 кДж/моль соответственно. Эти величины, кроме того, почти не отличаются от энтальпий образования молекул CaCl_2 (-485.24), SrCl_2 (-487.014) и BaCl_2 (-488.101 кДж/моль) [10], что свидетельствует об аналогии в свойствах дихлоридов щелочноземельных элементов и лантанидов и в этом случае.

Полученное значение энтальпии образования мономерных молекул EuCl_2 (табл. 7) практически совпадает с данными [24] (-485 ± 40) и не противоречит величине -470 ± 6 кДж/моль, определенной в [8] из энергии появления иона $\text{Eu}^+ \text{AE}(\text{Eu}^+/\text{EuCl}_2)$.

Энтальпии образования ионных ассоциатов (табл. 7) обоих знаков (для положительно заряженных ионов энтальпии образования определены впервые) рассчитаны на основе энтальпий ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций (табл. 6). В расчетах также использовались следующие величины: $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}_2, \text{к}, 298 \text{ К}) = -824.4 \pm 5.9$ [22], $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{г}, 298 \text{ К}) = -233.67 \pm 0.29$ [10], $\Delta_f H^\circ(\text{Eu}^+, \text{г}, 298 \text{ К})^3 = 722.4 \pm 0.8$ и $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}^+, \text{г}, 0 \text{ К})^4 = 415 \pm 10$ кДж/моль.

Энтальпии образования ионов $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}_3^-, \text{г}, 298 \text{ К}) = -980 \pm 14$ и $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}_4^-, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1377 \pm 15$ кДж/моль определены ранее в [6]. Первая величина согласуется с полученной в настоящей ра-

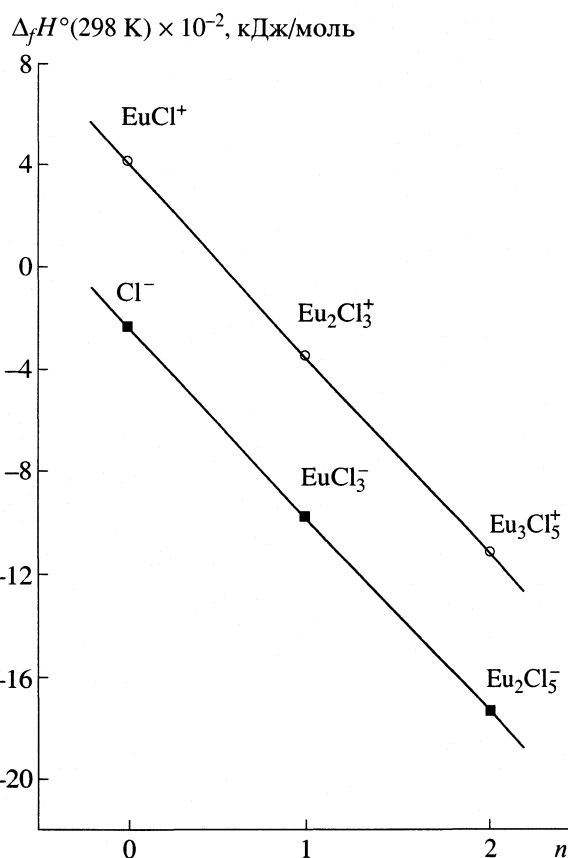


Рис. 6. Зависимость энтальпий образования ионов от степени ассоциированности n в рядах положительных $\text{EuCl}^+ \cdot (\text{EuCl}_2)_n$ и отрицательных $\text{Cl}^- \cdot (\text{EuCl}_2)_n$ ионов.

боте, вторая – нет. Величина $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}_4^-, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1309 \pm 17$ кДж/моль близка к энтальпиям образования LnCl_4^- для соседних лантанидов, образующих устойчивые дихлориды, $\Delta_f H^\circ(\text{NdCl}_4^-, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1312 \pm 20$ кДж/моль [17], $\Delta_f H^\circ(\text{SmCl}_4^-, \text{г}, 298 \text{ К})^5 = -1315 \pm 22$ кДж/моль, что указывает на достоверность полученной в данной работе энтальпии образования иона EuCl_4^- .

На рис. 6 представлены зависимости энтальпий образования положительно и отрицательно заряженных ионов от степени ассоциации n . Как видно, эти зависимости имеют линейный характер (для $n = 0-2$), и для ионов разных знаков наблюдается параллелизм. Это означает, что последовательный отрыв молекул-лигандов от ионного ассоциата как для положительно заряженных, так и для отрицательно заряженных ионов требует примерно одинаковой энергии. Величины энергий диссоциации и энергий разрыва связей приведены в табл. 8.

⁵ Пересчитано из [3] по скорректированным термодинамическим функциям.

³ Рассчитано с использованием $\Delta_f H^\circ(\text{Eu}, \text{г}, 298 \text{ К}) = 175.3 \pm 0.8$ кДж/моль [25] и энергии ионизации $IE(\text{Eu}) = 5.67045 \pm 0.00003$ эВ [15].

⁴ Рассчитано с использованием $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}, \text{г}, 0 \text{ К}) = -109 \pm 6$ кДж/моль [8] и $IE(\text{EuCl}) = 5.40 \pm 0.08$ эВ [8].

Таблица 8. Энергии разрыва связей D (кДж/моль)

Связь	D
$\text{EuCl}_2\text{-EuCl}_2$	270 ± 25
$\text{Cl}^-\text{-EuCl}_3$	$447 \pm 37^*$
$\text{Cl}^-\text{-EuCl}_2$	255 ± 23
$\text{Cl}^-\text{-Eu}_2\text{Cl}_4$	258 ± 30
$\text{EuCl}_3^-\text{-EuCl}_2$	273 ± 30
$\text{EuCl}^+\text{-EuCl}_2$	276 ± 25
$\text{Eu}_2\text{Cl}_3^+\text{-EuCl}_2$	278 ± 45

* В расчете использована величина $\Delta_f H^\circ(\text{EuCl}_3, \text{г}, 298 \text{ К}) = -628 \pm 33$ кДж/моль [24].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код гранта № 01-03-32194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.* // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1997. V. 11. P. 1536.
2. *Хасанишин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М., Моталов В.Б.* // *Теплофизика высоких температур*. 2001. Т. 39. № 2. С. 252–262.
3. *Хасанишин И.В., Погребной А.М., Кудин Л.С. и др.* // *Там же*. 1998. Т. 36. № 5. С. 712–718.
4. *Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др.* // *Журн. физ. химии*. 1997. Т. 71. № 2. С. 216.
5. *Червонный А.Д.* // *Журн. физ. химии*. 1977. Т. 51. № 5. С. 1144, 1977. Т. 51. № 6. С. 1308.
6. *Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г., Бутман М.Ф., Краснов К.С.* // *Там же*. 1993. Т. 67. № 4. С. 645.
7. *Пелипец О.В.* Исследование термодинамики испарения и строения молекул ErCl_3 , EuBr_2 и EuCl_2 по данным высокотемпературной масс-спектрометрии и газовой электронографии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново. 2000. 16 с.
8. *Евдокимов В.И., Балугев А.В., Сапегин А.М.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств хлоридов редкоземельных элементов. Отчет. № Гос. регистрации 80072637. ИНХП АН СССР. Черногловка. 1984. 63 с.
9. *Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L.* // *J. Less-Common Metals*. 1968. V. 14. № 1. P. 83.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. 3-е изд., перераб. и расширен. М.: Наука, 1978–1984.
11. *Ильин В.К., Червонный А.Д., Балугев А.В. и др.* Давление насыщенного пара дихлоридов самария, европия и иттербия. Черногловка, 1973. 28 с. Деп. в ВИНТИ № 5688-73.
12. *Поляченко О.Г., Новиков Г.И.* // *Журн. неорганической химии*. 1963. Т. 8. № 12. С. 2631.
13. *Hariharan A.V., Eick H.A.* // *High Temp. Sci.* 1972. V. 4. № 2. P. 91.
14. *Засорин Е.З.* Молекулярная структура ряда простых неорганических соединений по данным высокотемпературной газовой электронографии: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1990. 37 с.
15. *Martin W.E., Zalubas R., Hagan L.* *Atomic Energy Levels. The Rare-earth Elements*. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards. Washington, 1978. 411 p.
16. *Ramondo F., Bencivenni L., Rossi V.* // *J. Molecular Structure* 1989. V. 192. P. 73.
17. *Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г.* // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. № 5. С. 908.
18. *Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. и др.* // *Там же*. 1987. Т. 61. № 11. С. 2880.
19. *Kim Y.-S., Oishi J.* // *J. Less-Common Metals*. 1979. V. 65. № 2. P. 199.
20. *Лантев Д.М., Киселева Т.В.* // Сб. Докл. Всероссийского семинара по химической термодинамике и калориметрии. 1–3 февраля 1994. Изд-во ННГУ, Нижний Новгород: 1994. С. 21.
21. *Горюшкин В.Ф., Лантев Д.М.* // Тез. докл. 4-ой Уральской конференции. Пермь. 1985. Ч. 1. 30–31 октября. Свердловск. 1985. С. 154.
22. *Morss L.R., Naug H.O.* // *J. Chem. Thermodynam.* 1973. V. 5. № 4. P. 513.
23. *Крестов Г.А.* Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М.: Атомиздат, 1972. 264 с.
24. *Поляченко О.Г.* Некоторые вопросы энергетики и устойчивости парообразных галогенидов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1972. 32 с.
25. Молекулярные постоянные неорганических соединений. / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Наука, 1978. 446 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.63

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭТИЛФЕРРОЦЕНА

© 2003 г. М. С. Козлова*, Н. В. Карякин*, М. С. Шейман*, Г. П. Камелова*, В. Н. Ларина*,
А. С. Смирнов**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Научно-исследовательский институт химии

**ООО “НИЛ – СИНОР”, Нижний Новгород

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости этилферроцена в области от 7 до 301 К. Определены температура, энтальпия и энтропия плавления, рассчитаны термодинамические функции указанного соединения в кристаллическом и жидком состоянии в интервале от 0 до 300 К. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой определена энтальпия сгорания этилферроцена. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования этилферроцена в конденсированном состоянии при 298.15 К.

В настоящее время производные ферроцена находят применение в различных технологиях [1], в связи с чем возникает необходимость изучения их термодинамических свойств. Однако в литературе имеется лишь три работы по экспериментальному определению теплоемкости ряда производных ферроцена, проведенных методами дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур от 293 до 393 К [2] и адиабатической вакуумной калориметрии в области 6–300 К [3, 4]. В [4] приведены также стандартные энтальпии сгорания и стандартные термодинамические функции образования ферроцена при 298.15 К. Ранее нами были изучены термодинамические свойства N,N-диметиламинометилферроцена [5], *n*-бутилферроцена [6] и ферроценилуксусной кислоты [7].

Настоящая работа посвящена изучению температурной зависимости теплоемкости этилферроцена (ЭФ) в области от 5 до 302 К и определению его энтальпии сгорания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованный образец синтезировали по методике, описанной в [8, 9]. Продукт синтеза подвергали ректификации при пониженном давлении, отбирая фракцию с температурой кипения 107–108°C/5 мм Нг. По результатам газового хроматографического анализа установлено, что содержание основного вещества в образце ЭФ не менее 98 мас. %. Калориметрически (по депрессии температуры плавления) найдено, что в указанном образце суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, составляет 0.55 ± 0.01 мол. %.

Измерение теплоемкости проводили в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 см³. Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5–15 К) и платиновый (15–300 К) термометры сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Особенности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки изложены в [10]. Для проверки методики измерений определена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1.

Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [11] в пределах 1.5% в области от 5 до 10 К, 0.5% между 10 и 30 К и 0.2–0.3% при более высоких температурах. Навеску ЭФ массой 1.4628 г ($M = 214.0892$ г/моль) помещали в ампулу переливанием через медный, позолоченный с внутренней стороны штуцер. Теплоемкость этого количества вещества (которую измеряли сериями по 3–11 точек) составляла ~40–80% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Подъем температуры в опыте был не более 3.5–4 К, поэтому поправок на кривизну функции $C_p = f(T)$ не вводили.

Экспериментальные данные о теплоемкости ЭФ (всего 112 точек) представлены в табл. 1 и на рисунке. В условиях калориметрического опыта ЭФ легко кристаллизуется. Переохладить жидкий ЭФ ниже температуры плавления не удалось даже при скорости охлаждения более 10 К/мин. Во всей области температур до 230 К теплоемкость кристаллического ЭФ монотонно возрастает, и только выше этой температуры наблюдается резкий подъем и далее разрыв кривой $C_p = f(T)$,

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости этилферроцена, Дж/(моль К)

T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p
кристалл		17.34	16.21	66.90	75.48	158.44	159.63	231.11	241.04*
7.02	1.91	18.00	17.28	69.42	78.00	159.82	161.10	235.20	245.48*
7.36	2.17	18.64	18.37	71.94	80.47	162.29	164.17	236.25	247.39*
7.68	2.51	19.29	19.68	74.47	82.21	164.02	165.24	239.63	252.03*
8.02	2.86	19.94	20.46	77.00	84.85	169.38	169.72	241.32	254.46*
8.36	3.17	21.53	23.53	79.51	86.72	171.69	173.36	243.40	257.06*
8.68	3.57	23.99	27.17	80.77	89.47	172.92	174.31	247.77	264.34*
9.06	3.99	26.52	30.38	85.43	94.85	176.59	177.27	252.63	272.75*
9.45	4.31	29.03	34.12	89.75	99.05	177.40	178.89	257.23	281.39*
9.84	4.77	31.58	37.89	93.93	102.32	181.37	182.38	261.94	299.78*
10.22	5.27	34.04	40.63	104.53	112.66	185.87	187.59	266.46	354.54*
10.59	5.73	36.50	44.75	105.43	114.28	190.70	192.86	Жидкость	
10.98	6.21	39.03	47.79	109.24	117.06	196.08	198.60	279.52	320.59
11.37	6.79	41.58	50.62	114.17	121.01	201.39	205.20	283.56	324.65
11.76	7.38	44.12	53.36	118.98	124.54	206.64	210.02	283.99	324.57
12.14	7.91	46.66	56.03	123.70	127.95	206.84	211.06	287.96	327.86
12.73	8.88	49.20	58.61	128.34	132.34	211.82	217.01	288.67	328.14
13.41	9.74	51.74	60.94	132.89	136.03	212.15	217.17	292.36	331.24
14.06	10.84	54.27	63.24	137.66	140.27	215.96	221.27	293.51	331.99
14.72	11.94	56.80	65.90	142.77	144.67	216.94	222.49	296.94	334.28
15.39	12.90	59.32	67.87	147.90	149.29	221.03	228.37	298.43	335.50
16.05	13.97	61.85	70.44	153.06	153.88	222.82	230.06	301.49	337.90
16.70	14.99	64.38	73.36	155.53	157.01	226.04	234.57		

* Кажущиеся значения теплоемкости в области плавления вещества.

обусловленный плавлением вещества (рисунок). Теплоемкость жидкого ЭФ является практически линейной функцией температуры, что характерно для большинства жидкостей.

Температуры плавления изученного образца ($T_{m,1}$) и абсолютно чистого ЭФ ($T_{m,0}$) определили по данным о равновесной температуре плавления ($T_{F,эксп}$) в зависимости от доли расплава навески ЭФ (F). Величину $T_{F,эксп}$ сравнивали с расчетной величиной $T_{F,расч}$, вычисленной по уравнению

$$T_{F,расч} = T_{m,0} - F^{-1}(T_{m,0} - T_{m,1}).$$

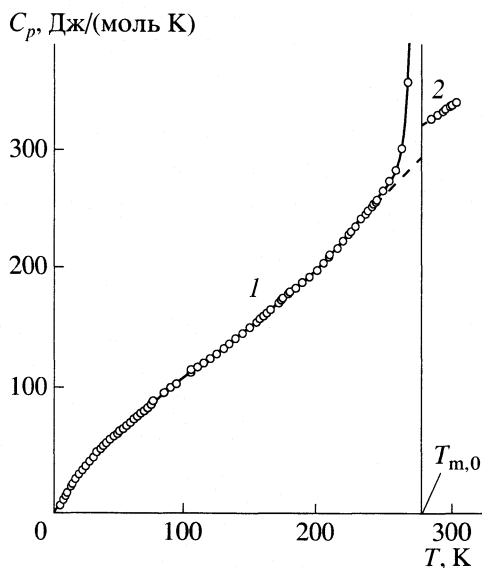
Результаты приведены в табл. 2. Значения $T_{F,эксп}$ и $T_{F,расч}$ совпадают с точностью в пределах 0.01 К. Соблюдение линейной зависимости температуры равновесия фаз от обратной доли расплавленного вещества в интервале значений F от 2 до 6 означает, что примеси (не идентифицированы) не образуют с ЭФ твердых растворов. Установлено, что $T_{m,1} = (273.62 \pm 0.01)$ К, $T_{m,0} = (273.90 \pm 0.01)$ К.

Энтальпию плавления ($\Delta_m H$) ЭФ измеряли методом непрерывного ввода энергии в калори-

метр. Калориметр с веществом нагревали от начальной температуры $T_n < T_{m,0}$ до конечной температуры $T_k > T_{m,0}$ и вычисляли количество энергии, затрачиваемой на плавление навески ЭФ. Для устранения влияния предплавления график $C_p = f(T)$ кристаллического ЭФ экстраполировали от 220 К

Таблица 2. Равновесные температуры плавления этилферроцена в зависимости от доли расплава

F	1/F	T _{F,эксп} , К	T _{F,расч} , К
0.1523	6.566	272.058	272.054
0.1801	5.710	272.308	272.294
0.2102	4.758	272.558	272.561
0.2591	3.860	272.808	272.813
0.3279	3.050	273.059	273.040
0.4769	2.097	273.309	273.307
1	1	–	273.615
∞	0	–	273.895



Температурные зависимости теплоемкости кристаллического (1) и жидкого (2) этилферроцена.

до $T_{m,0}$. Результаты опытов приведены в табл. 3. Расчеты $\Delta_m H$ проводили по уравнению

$$\Delta_m H = (M/m) \times \left\{ \Delta H_1 - \int_{T_n}^{T_{m,0}} C_p(\kappa) dT - \int_{T_{m,0}}^{T_k} C_p(\text{ж}) dT - \int_{T_n}^{T_k} H_k dT \right\},$$

где $\Delta_m H$ – энтальпия плавления ЭФ, m – масса навески ЭФ, M – масса 1 моль ЭФ, ΔH_1 – суммарное количество введенной энергии при непрерывном нагреве калориметра с веществом от начальной температуры $T_n < T_{m,0}$ до конечной температуры $T_k > T_{m,0}$, $C_p(\kappa)$, $C_p(\text{ж})$ – теплоемкости для массы m образца ЭФ в кристаллическом (κ) и жидком (ж) состоянии соответственно, H_k – теплоемкость калориметрической ампулы. Средняя из трех опы-

тов $\Delta_m H = 12285 \pm 9$ кДж/моль. Энтропия плавления, рассчитанная по формуле $\Delta_m S = \Delta_m H/T_{m,0}$ равна 44.85 ± 0.02 Дж/(моль К).

Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в изученном образце ЭФ (X_2) вычисляли по уравнению Россини [12]:

$$-\ln(1 - X_2) = A \Delta T_m (1 + B \Delta T_m + \dots),$$

где $A = \Delta_m H/R(T_{m,0})^2$ и $B = 1/T_{m,0} - (1/2)\Delta C_p/\Delta_m H$ – первая и вторая криоскопические постоянные ЭФ, $\Delta T_m = (T_{m,0} - T_{m,1})$ – депрессия температуры плавления, ΔC_p – увеличение теплоемкости ЭФ при переходе от кристаллического к жидкому состоянию (определено по данным экстраполяции нормального хода кривых $C_p = f(T)$ кристаллического и жидкого ЭФ до $T_{m,0}$), R – газовая постоянная (8.3144 Дж/(моль К)). По полученным данным рассчитали: $A = 1.970 \pm 0.005$ К⁻¹, $B = 2.512 \pm \pm 0.001$ К⁻¹, $\Delta T_m = 0.281$ К, $\Delta C_p = 27.98$ Дж/(моль К). В соответствии с этим $X_2 = 0.0055 \pm 0.0001$.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии ЭФ проводили численным интегрированием сглаженных кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$; функцию $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости ЭФ в области от 0 до 6 К получили экстраполяцией по уравнению $C_p = nD(\Theta/T)$, где $n = 3$, характеристическая температура Дебая $\Theta = 70.8$ К. С указанными параметрами это уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости кристаллического ЭФ в интервале от 7 до 12 К с погрешностью не более 0.9%. Приняли, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость ЭФ с той же точностью. Результаты расчетов термодинамических функций кристаллического и жидкого ЭФ, а также усредненные значения теплоемкости приведены в табл. 4.

По полученной величине абсолютной энтропии изученного вещества при 298.15 К, а также по данным об абсолютных энтропиях графита ($5.74 \pm$

Таблица 3. Результаты опытов по определению энтальпии плавления этилферроцена

T_n , К	T_k , К	ΔH_1	q_1	q_2	q_3	ΔH_2	$\Delta_m H$, Дж/моль
252.149	282.930	270.15	40.92	19.93	126.26	83.90	12280
252.640	282.980	268.22	40.15	19.91	125.13	83.91	12281
237.603	281.690	345.91	66.56	16.87	178.85	84.00	12293
Среднее значение:							12285 ± 9

Обозначения: ΔH_1 – суммарное количество введенной энергии (Дж); $q_1 = \int_{T_n}^{T_{m,0}} C_p(\kappa) dT$, $q_2 = \int_{T_{m,0}}^{T_k} C_p(\text{ж}) dT$ и $q_3 = \int_{T_n}^{T_k} H_k dT$ – количество энергии (Дж), затраченное на нагревание кристаллического вещества от T_n до $T_{m,0}$, жидкого вещества от $T_{m,0}$ до T_k и пустой калориметрической ампулы от T_n до T_k (с учетом поправок на энергию, затраченную на нагревание меди и сплава Вуда) соответственно; ΔH_2 – количество энергии, пошедшей на плавление навески (с учетом поправки на температурный ход), Дж/моль.

Таблица 4. Термодинамические функции этилферроцена

T, K	$C_p, Дж/(моль K)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль K)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
Кристалл				
5	0.65	0.0008	0.1998	0.0002
10	4.92	0.0132	1.740	0.0042
15	12.20	0.0552	5.052	0.0206
20	20.56	0.1371	9.707	0.0570
25	28.63	0.2605	15.18	0.1190
30	36.06	0.4223	21.06	0.2095
35	42.53	0.6190	27.11	0.3299
40	48.50	0.847	33.19	0.4807
45	54.08	1.103	39.23	0.6618
50	59.27	1.387	45.19	0.8729
60	69.39	2.031	56.90	1.384
70	78.90	2.773	68.33	2.010
80	88.58	3.611	79.50	2.749
90	98.19	4.545	90.49	3.599
100	107.70	5.574	101.3	4.558
110	116.81	6.697	112.0	5.625
120	125.38	7.908	122.6	6.798
130	133.73	9.204	132.9	8.076
140	142.22	10.58	143.1	9.456
150	151.10	12.05	153.3	10.94
160	160.49	13.61	163.3	12.52
170	170.42	15.26	173.3	14.20
180	180.85	17.02	183.4	15.99
190	191.72	19.15	194.8	17.87
200	202.94	21.12	205.0	19.87
210	214.39	23.21	215.1	21.97
220	226.01	25.41	225.4	24.18
230	237.70	27.73	235.7	26.48
240	249.39	30.16	246.1	28.89
250	261.08	32.17	256.5	31.40
260	272.77	35.38	266.9	34.02
270	284.46	38.17	277.5	36.74
273.9	289.01	39.29	281.6	37.83
Жидкость				
273.9	316.99	51.59	326.4	37.82
280	321.60	53.54	333.4	39.83
290	329.14	56.79	344.9	43.22
298.15	335.29	59.50	354.1	46.07
300	336.69	60.12	356.1	46.73
301	337.40	60.46	357.3	47.08

Таблица 5. Результаты опытов по определению энтальпии сгорания этилферроцена

<i>m</i> , г	<i>Q</i> , Дж	<i>q</i> _{пз} , Дж	<i>q</i> _н , Дж	<i>q</i> _{ННО₃} , Дж	<i>q</i> _{Fe₂O₃} , Дж	–Δ _c <i>U</i> , Дж/г	–Δ _c <i>U</i> , кДж/моль	
0.4208 ₀	33715.9	19481.8	31.1	7.2	7.4	33718.4	7218.7	
0.2601 ₇	27493.4	18688.5	34.1	10.0	4.6	33656.2	7205.4	
0.2498 ₅	27909.3	19426.2	34.6	12.9	4.5	33745.0	7224.4	
0.2550 ₇	27320.9	18669.9	31.1	13.5	4.6	33723.6	7219.9	
0.3128 ₄	28550.3	17969.3	38.8	6.4	5.4	33660.4	7206.3	
Среднее значение:								7214.9 ± 7.6

Обозначения: *m* – масса сжигаемого вещества; *Q* – суммарное количество выделившейся энергии; *q*_{пз}, *q*_н, *q*_{ННО₃}, *q*_{Fe₂O₃} – поправки на энергию сгорания полиэтилена, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора ННО₃ и кристаллического Fe₂O₃ соответственно; Δ_c*U* – энергия сгорания образца в условиях калориметрической бомбы.

± 0.13 Дж/(моль К)), кристаллического железа (27.15 ± 0.13 Дж/(моль К)) и газообразного водорода (130.570 ± 0.033 Дж/(моль К)) [13] вычислили стандартную энтропию образования жидкого ЭФ при 298.15 К:

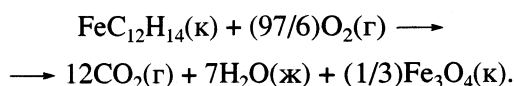
$$\Delta_f S^\circ(298.15, \text{ЭФ, ж}) = -655.9 \pm 1.1 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Энтальпию сгорания ЭФ определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой [14]. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью, энергия сгорания которой 16736 Дж/г. Емкость батареи составляла 8000 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах 30 В. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления (*R* = 50 Ом), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1 (–Δ_c*U* = 26460 Дж/г при взвешивании на воздухе); он составил 14847 ± 6 Дж/В.

Жидкий ЭФ сжигали в запаянных полиэтиленовых ампулах в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках. Масса полиэтилена, пошедшего на изготовление ампул, подбиралась таким образом, чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца (удельная энергия сгорания полиэтилена – 46396 Дж/г). Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление 3 × 10⁶ Па) [15]. В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию монооксида углерода в продуктах сгорания, путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа (6 × 10⁻⁶ г) указанный оксид не был обнаружен. Кроме того, при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после

опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание вещества (например, темных пятен), не обнаруживалось. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод рентгенофазового анализа. Показано, что во всех опытах образуется в основном Fe₃O₄ с примесью (в среднем до 10 мас. %) Fe₂O₃.

Результаты опытов по определению энтальпии сгорания представлены в табл. 5. Приняли, что процесс, протекающий в бомбе, описывается уравнением:



Так как в твердых продуктах сгорания кроме Fe₃O₄ присутствовал и Fe₂O₃, поэтому при расчете энтальпии сгорания ЭФ учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества [15]. Вводили также поправку Уошберна (π = –0.0467%) и поправку на изменение числа молей газа (Δ*n* = –4.17 моль). Тогда стандартная энтальпия сгорания жидкого ЭФ при 298.15 К:

$$\Delta_c H^\circ(298.15, \text{ЭФ, ж}) = -7222.0 \pm 7.6 \text{ кДж/моль}.$$

По величине стандартной энтальпии сгорания и литературным данным о стандартных энтальпиях образования газообразного СО₂ (–393.51 ± ± 0.13 кДж/моль), жидкой воды (–285.830 ± ± 0.040 кДж/моль) и кристаллического Fe₃O₄ (–1117.1 ± 2.1 кДж/моль) [13] вычислили стандартную энтальпию образования при 298.15 К жидкого ЭФ:

$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{ЭФ, ж}) = 126.6 \pm 7.6 \text{ кДж/моль}.$$

Используя уравнение Гиббса–Гельмгольца по величинам стандартных энтальпии и энтропии образования при 298.15 К жидкого ЭФ вычислили его стандартную функцию Гиббса образования при той же температуре

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{ЭФ, ж}) = 322.2 \pm 7.6 \text{ кДж/моль}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леменовский Д.А.* // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 64.
2. *Tomassetti M., Curini R., D'Ascenzo G., Ortaggi G.* // *Thermochim. Acta.* 1981. V. 49. P. 333.
3. *Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С., Камелова Г.П.* // Вестн. Нижегородск. университета. Сер. хим. 1998. С. 170.
4. *Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1668.
5. *Карякин Н.В., Шейман М.С., Козлова М.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1068.
6. *Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1061.
7. *Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1258.
8. *Несмеянов А.Н., Волькенау Н.А.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107. С. 262.
9. *Vogel M., Rausch M., Rosenberg H.* // *J. Org. Chem.* 1957. V. 22. P. 1016.
10. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
11. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
12. *Александров Ю.И.* Прецизионная калориметрия органических соединений. Л.: Химия, 1975. С. 16.
13. Термические константы веществ. Справ. изд. / Под ред. В.П. Глушко Вып. I–X. М.: ВИНТИ, 1965–1981.
14. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* // Тр. по хим. и хим. технологии. Горький: Изд-во ГУ, 1975. Вып. 4. С. 109.
15. *Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1088.

УДК 536:(539.196.6:547.466.63)

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ
РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ВИННОЙ КИСЛОТЫ

© 2003 г. Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин, В. П. Васильев, В. В. Черников

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 21.11.2001 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов винной кислоты с раствором HCl при нескольких значениях pH, температур и ионной силы (на фоне хлорида тетраэтиламмония). Тепловые эффекты диссоциации винной кислоты рассчитаны по универсальной программе RRSU. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита и температуры на теплоты диссоциации винной кислоты. Отмечено, что рост ионной силы приводит к увеличению эндотермичности процессов ионизации, температура оказывает противоположное влияние. Экстраполяцией на нулевую ионную силу найдены стандартные тепловые эффекты протолитических равновесий в растворах винной кислоты. Измерены тепловые эффекты растворения кристаллической винной кислоты в водных растворах гидроксида тетраэтиламмония при 298.15 К. Рассчитаны энтальпии образования винной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе при 298.15 К.

Оксикислоты имеют большое значение во многих отраслях промышленности, принимают участие в процессах жизнедеятельности и т.д.; однако, термодинамические характеристики этих важных соединений изучены недостаточно. Анализ экспериментальных данных по константам ионизации винной кислоты (H_2Tar) [1] показал, что при 298.15 К наиболее вероятны значения констант ионизации $pK_1^{\circ} = 3.03 \pm 0.03$ и $pK_2^{\circ} = 4.43 \pm 0.03$. По температурной зависимости констант диссоциации авторы [2] рассчитали $\Delta_{dis} H_{H_2Tar}^{\circ} = 3.10$ кДж/моль и $\Delta_{dis} H_{HTar}^{\circ} = 0.99$ кДж/моль при 298.15 К. В работе [3] прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты ионизации оксикислоты при 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата лития. Стандартные энтальпии диссоциации винной кислоты при 298.15 К по данным [3] составили: $\Delta_{dis} H_{H_2Tar}^{\circ} = 4.06$ кДж/моль и $\Delta_{dis} H_{HTar}^{\circ} = 1.04$ кДж/моль с погрешностью ± 0.30 кДж/моль. Стандартные тепловые эффекты диссоциации винной кислоты по данным справочника [4] равны соответственно 3.10 и 0.84 кДж/моль.

Одной из наиболее вероятных причин противоречивости данных, по-видимому, является пренебрежение эффектом взаимодействия анионов винной кислоты с катионом фонового электролита. В связи с этим возникает необходимость экспериментального определения теплот диссоциации винной кислоты на фоне “инертного” электролита, в присутствии которого эффектом ассоциации с анионами кислоты можно было бы действительно пренебречь.

Цель настоящей работы – калориметрическое определение энтальпий ионизации винной кислоты в водном растворе при 288.15, 298.15 и 308.15 К и нескольких значениях ионной силы (0.1; 0.2 и 0.3 на фоне хлорида тетраэтиламмония); расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых процессов; определение энтальпий растворения кристаллической винной кислоты в водных растворах гидроксида тетраэтиламмония и расчет стандартных энтальпий образования оксикислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат DL-винной кислоты марки “ч.д.а.”, содержание основного вещества в котором составляло 99.58%. Поддерживающим электролитом был хлорид тетраэтиламмония марки “ч.”. Раствор хлороводородной кислоты готовили из фиксана-ла, концентрацию контролировали по тетраборату натрия. В работе также использовали гидроксид тетраэтиламмония марки “х.ч.”. Содержание карбонатов в растворе контролировали методом кислотно-основного титрования с использованием двух индикаторов, оно не превышало 1.5%.

На основании констант диссоциации, приводимых в работе [1], была построена диаграмма протолитических равновесий винной кислоты в водном растворе при ионной силе 0.1 (рис. 1). Исходя из этой диаграммы, были выбраны оптимальные концентрационные условия проведения калориметрических опытов по определению теплот ионизации винной кислоты.

Тепловой эффект ионизации частицы H_2Tar определяли в интервале рН от 2.5 до 1.0 из данных по теплотам взаимодействия 0.01 М раствора винной кислоты с начальным значением рН 2.5 при заданном значении ионной силы и раствора HCl (исходная концентрация 0.5105 моль/кг раствора) с учетом теплот разведения хлороводородной кислоты в растворах фонового электролита. Средние значения тепловых эффектов смешения и разведения хлороводородной кислоты приведены в табл. 1.

Процесс ионизации частицы $HTar^-$ изучали в интервале рН от 6.5 до 5.0. С этой целью измеряли тепловые эффекты взаимодействия 0.01 М раствора винной кислоты с начальным значением рН 6.5 и заданным значением ионной силы и раствора хлороводородной кислоты (0.5105 моль/кг раствора). Полученные значения $\Delta_{mix}H^II$ хлороводородной кислоты приведены в табл. 2. Тепловые эффекты разведения HCl в растворе фонового электролита измерены ранее при изучении энтальпий ионизации винной кислоты по первой ступени.

Измерения тепловых эффектов проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [5] при значениях ионной силы 0.1; 0.2 и 0.3 и температурах 288.15; 298.15 и 308.15 К. Расчет равновесного состава растворов до и после проведения калориметрического опыта проводили по универсальной программе RRSU [6]. Погрешность рассчитывали как стандартное отклонение от среднеарифметической величины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе ионизации H_2Tar рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{dis}H_{H_2Tar} = -(\Delta_{mix}H^I - \Delta_{dil}H)c_{HCl}^0/\Delta[H_2Tar], \quad (1)$$

где $\Delta_{mix}H^I$ – тепловой эффект смешения (кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты с 0.01 М раствором винной кислоты в интервале рН от 2.5 до 1.0; $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект разведения (кДж/моль) навески раствора хлороводородной кислоты в водном растворе фонового электролита; $\Delta[H_2Tar] = [H_2Tar]_{кон} - [H_2Tar]_{нач}$ – изменение равновесной концентрации частицы H_2Tar в результате калориметрического опыта; c_{HCl}^0 – общая концентрация хлороводородной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости. Полнота реакции протонирования частицы $HTar^-$ составляла ~35–38%. Точный расчет проводили по программе RRSU. Данные по теплотам ионизации H_2Tar представлены в табл. 1.

Энтальпию диссоциации гидротартрат-иона рассчитывали по соотношению:

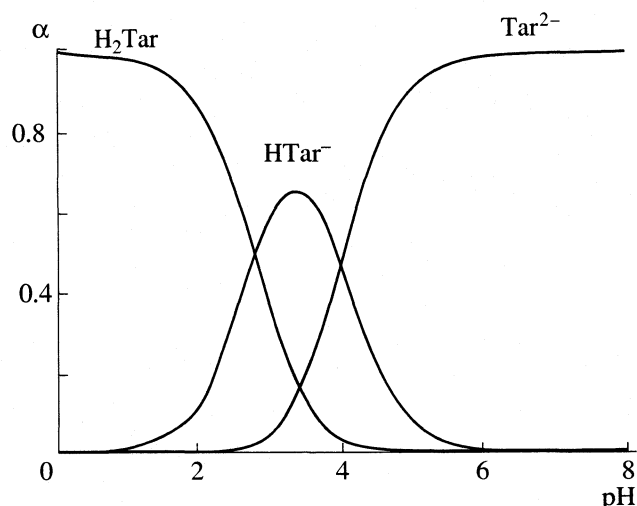


Рис. 1. Диаграмма кислотно-основных равновесий винной кислоты в водном растворе при ионной силе 0.1 и $T = 298.15$ К.

$$\Delta_{dis}H_{HTar^-} = -(\Delta_{mix}H^II - \Delta_{dil}H)c_{HCl}^0/\Delta[HTar^-], \quad (2)$$

где $\Delta_{mix}H^II$ – тепловой эффект смешения (кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты с 0.01 М раствором винной кислоты в интервале рН от 6.0 до 4.5; $\Delta[HTar^-] = [HTar^-]_{кон} - [HTar^-]_{нач}$ – изменение равновесной концентрации частицы $HTar^-$ в результате калориметрического опыта. Остальные обозначения аналогичны, введенным при расчете теплот ионизации частицы H_2Tar . В процессе опыта минеральная кислота вступает в реакцию протонирования тартрат-иона на 21–22%. Экспе-

Таблица 1. Теплоты взаимодействия (кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты (0.5105 моль/1000 г раствора) с 0.01 М раствором винной кислоты в интервале рН 2.5–1.0 на фоне хлорида тетраэтиламмония

I	$-\Delta_{mix}H^I \pm 0.20$	$-\Delta_{dil}H \pm 0.20$	$\Delta_{dis}H_{H_2Tar} \pm 0.60$
288.15 К			
0.1	3.48	0.99	6.81
0.2	3.39	0.81	7.11
0.3	3.23	0.53	7.45
298.15 К			
0.1	2.77	0.85	5.33
0.2	2.74	0.68	5.76
0.3	2.68	0.47	6.11
308.15 К			
0.1	2.10	0.66	3.95
0.2	2.13	0.56	4.43
0.3	2.09	0.38	4.79

Таблица 2. Теплоты взаимодействия (кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты (0.5105 моль/1000 г раствора) с 0.01 М раствором винной кислоты в интервале рН 6.0–4.5 на фоне хлорида тетраэтиламмония

I	$-\Delta_{\text{mix}}H^{\text{II}} \pm 0.15$	$-\Delta_{\text{dil}}H \pm 0.20$	$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HTar}^-} \pm 0.25$
288.15 К			
0.1	1.37	0.99	1.75
0.2	1.25	0.81	2.03
0.3	0.99	0.53	2.15
298.15 К			
0.1	1.17	0.85	0.86
0.2	1.04	0.68	1.00
0.3	0.90	0.47	1.19
308.15 К			
0.1	0.66	0.66	0.05
0.2	0.59	0.56	0.11
0.3	0.43	0.38	0.23

риментальные данные по энтальпиям ионизации гидротартрат-иона представлены в табл. 2.

Тепловые эффекты диссоциации оксикислоты в стандартном растворе найдены экстраполяцией на нулевую ионную силу по уравнению с одним параметром [7]:

$$\Delta_r H_i - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_r H_i^0 + bI, \quad (3)$$

где $\Delta_r H_i$ и $\Delta_r H_i^0$ – величины тепловых эффектов при конечном и нулевом значениях ионной силы раствора; Δz^2 – алгебраическая сумма квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; $\Psi(I)$ – функция от ионной силы раствора, расчи-

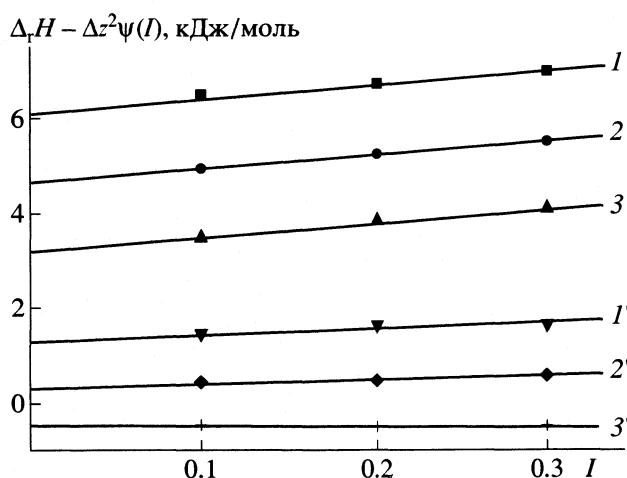


Рис. 2. Графическое определение стандартных тепловых эффектов ионизации частиц: H_2Tar (1–3) и HTar^- (1'–3') при 288.15 (I, I'), 298.15 (2, 2') и 308.15 К (3, 3').

танная теоретически; b – эмпирический коэффициент.

На рис. 2 представлен пример графической экстраполяции тепловых эффектов ионизации винной кислоты по уравнению (3). Как можно видеть, точки удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат тепловые эффекты диссоциации винной кислоты при нулевой ионной силе раствора. Оптимальные положения прямых найдены по МНК. Стандартные тепловые эффекты ступенчатой диссоциации винной кислоты приведены в табл. 3. Температурные коэффициенты теплот диссоциации при всех значениях ионной силы остаются отрицательными и постоянными в пределах указанной погрешности. Изменение теплоемкости в процессе ионизации винной кислоты по обоим ступеням отрицательно. Тепловой эффект диссоциации частиц H_2Tar и HTar^- невелик. В связи с этим с ростом температуры можно ожидать изменение знака теплоты диссоциации карбоксильных групп оксикислоты. Температуру Θ , при которой тепловой эффект диссоциации изменит знак, можно оценить по уравнению:

$$\Theta = 298.15 - \Delta_r H_{298.15} / \Delta_r C_p. \quad (4)$$

Расчет по уравнению (4) дает $\Theta = 320$ К для I ступени и $\Theta = 303$ К для II ступени при $I = 0.0$. С ростом концентрации электролита значение Θ увеличивается. Температурная зависимость теплот диссоциации винной кислоты при нулевой ионной силе приведена на рис. 3. При других значениях ионной силы раствора зависимость теплот диссоциации винной кислоты аналогична.

Изменение энтропии в процессах диссоциации винной кислоты отрицательно, причем абсолютная величина $\Delta_r S^\circ$ для диссоциации по второй ступени больше, чем по первой. Это обычно связывается с более существенным уменьшением $\Delta_r S^\circ$ при координации молекул воды в гидратных обо-

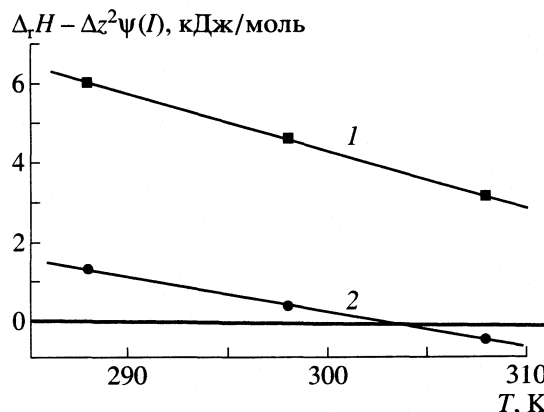


Рис. 3. Зависимости теплоты диссоциации H_2Tar (1) и HTar^- (2) от температуры при нулевой ионной силе.

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики ионизации частиц H_2Tar и HTar^- в водном растворе

Процесс	T, K	$\text{p}K^\circ$	$\Delta_{\text{dis}}G^\circ,$ кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H^\circ,$ кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S^\circ,$ Дж/(моль К)	$-\Delta_{\text{dis}}C_p^\circ,$ Дж/(моль К)
$\text{H}_2\text{Tar} = \text{HTar}^- + \text{H}^+$	288	3.06 ± 0.05	16.87 ± 0.28	6.02 ± 0.60	37.8 ± 1.9	143 ± 30
	298	3.03 ± 0.04	17.29 ± 0.23	4.62 ± 0.60	42.5 ± 1.9	
	308	3.00 ± 0.05	17.69 ± 0.29	3.15 ± 0.60	47.2 ± 1.9	
$\text{HTar}^- = \text{Tar}^{2-} + \text{H}^+$	288	4.43 ± 0.06	24.43 ± 0.33	1.30 ± 0.30	80.3 ± 1.1	88 ± 20
	298	4.43 ± 0.04	25.28 ± 0.23	0.36 ± 0.30	83.6 ± 1.1	
	308	4.43 ± 0.06	26.13 ± 0.35	-0.45 ± 0.30	86.3 ± 1.1	

Таблица 4. Тепловые эффекты растворения винной кислоты в растворе гидроксида тетраэтиламмония при 298.15 К (кДж/моль)

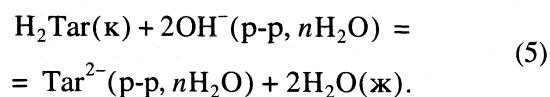
q	c_1	c_2	I	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$-(\Delta_{\text{sol}}H - \Delta z^2\psi(I))$
0.01875	0.005	0.0025	0.0075	89.23	89.38
0.03750	0.010	0.0050	0.0150	89.62	89.79
0.05625	0.015	0.0075	0.0225	89.30	89.54
0.07500	0.020	0.0100	0.0300	89.10	89.32
0.09375	0.025	0.0125	0.0375	88.98	89.27
0.11250	0.030	0.0150	0.0450	89.16	89.42
0.13125	0.035	0.0175	0.0525	89.31	89.64
0.15000	0.040	0.0200	0.0600	89.62	89.91
0.16870	0.045	0.0225	0.0675	89.17	89.54
0.18760	0.050	0.0250	0.0750	89.03	89.35
0.20625	0.055	0.0275	0.0825	89.14	89.52
0.22510	0.060	0.0300	0.0900	89.68	90.02
0.24375	0.065	0.0325	0.9750	88.92	89.33
0.26265	0.070	0.0325	0.1050	89.51	89.89
0.28125	0.075	0.0350	0.1125	88.89	89.32
0.30025	0.080	0.0400	0.1200	88.29	88.67
0.31875	0.085	0.0425	0.1275	88.56	89.01
0.33700	0.090	0.0450	0.1350	89.25	89.65
0.35625	0.095	0.0475	0.1425	89.19	89.56
0.37520	0.100	0.0500	0.1500	89.41	89.82

Обозначения: q – масса H_2Tar , г; c_1 – концентрация гидроксида тетраэтиламмония, моль/л; c_2 – концентрация H_2Tar , моль/л.

лочках продуктов диссоциации в связи с увеличением заряда продуктов ионизации кислоты.

Стандартную энтальпию образования частицы Tar^{2-} в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения кислоты в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2 (табл. 4). Процесс растворения вин-

ной кислоты в растворе гидроксида тетраэтиламмония можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (5) составляла не менее 99.9%. Тепловой эффект

Таблица 5. Стандартные энтальпии ($-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) образования винной кислоты и продуктов ее ионизации в водном растворе при 298.15 К по данным настоящей работы (I) и [3] (II)

Частица	Состояние	I	II
H ₂ Tar	p-p, H ₂ O, гип. недисс.	1294.1 ± 1.5	1295.9 ± 1.0
HTar ⁻	p-p, H ₂ O, гип. недисс.	1289.5 ± 1.3	1292.2 ± 1.0
Tar ²⁻	p-p, H ₂ O	1289.1 ± 1.3	1291.1 ± 1.0

реакции (5) в стандартном состоянии найден экстраполяцией теплот растворения на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром (3). В результате расчета по МНК найдена величина $\Delta_f H^\circ_{(5)} = -89.52 \pm 0.70$ кДж/моль.

С использованием значения стандартной энтальпии процесса (5) $\Delta_f H^\circ_{(5)}$ и величин $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Tar}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1311.2 \pm 1.1$ [8], $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) = -230.04 \pm 0.04$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = -285.83 \pm 0.05$ кДж/моль по данным справочника [9] рассчитали стандартную энтальпию образования Tar²⁻ в стандартном состоянии:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Tar}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Tar}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ_{(5)}(298.15 \text{ К}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = \\ &= -1311.2 + 2(-230.04) - 89.52 - 2(-285.83) = \\ &= -1289.14 \pm 1.31 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (6)$$

Стандартные энтальпии образования частиц HTar⁻, H₂Tar в водном растворе были рассчитаны по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HTar}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{Tar}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ_2(298.15 \text{ К}) = -1289.14 - 0.36 = \\ &= -1289.50 \pm 1.34 \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Tar}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HTar}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ_1(298.15 \text{ К}) = -1289.50 - 4.62 = \\ &= -1294.12 \pm 1.47 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (8)$$

Значения стандартных энтальпий образования винной кислоты, продуктов ее диссоциации в водном растворе приведены в табл. 5. Они являются ключевыми величинами в термодинамике изучаемого класса соединений и открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с участием биологического материала. Различия данных по стандартным характеристикам диссоциации винной кислоты полученных нами и в работе [3], по-видимому, связаны с тем, что автор [3] не учитывал возможные процессы комплексобразования тартрат-ионов с ионом лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Черников В.В., Голубева Т.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. № 1. С. 14.
2. Bates R.G., Canham H.N. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1951. V. 47. P. 343.
3. Крутов Д.В. Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендиитиодиксусной кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1998. 201 с.
4. Martell A., Smith E. Critical stability constants. N. Y.: L.: Plenum Press, 1974. V. 1. 713 p.
5. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметилфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
6. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
8. Волков А.В. Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород- и азотсодержащих органических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1996. 105 с.
9. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.22:66.094.17

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КИСЛОТЫ И ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-АМИНОАЗОБЕНЗОЛА

© 2003 г. А. Г. Кротов, О. В. Лефёдова, Л. А. Антина

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physchem@icti.ivanovo.su

Поступила в редакцию 08.01.2002 г.

Проведено исследование кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации 4-аминоазобензола в водных и водно-спиртовых растворителях различного состава, в том числе с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия. Экспериментально установлено, что скорость гидрогенизации азогруппы существенно изменяется под действием растворителя. Отмечено, что введение кислоты в растворитель вызывает резкий рост скоростей реакции, а введение гидроксида натрия способствует стадийному протеканию процесса и снижению наблюдаемых скоростей гидрогенизации. Установлено, что изменения скорости реакции связаны с сольватационными взаимодействиями в растворах, о чем свидетельствуют гипсо- и батохромные смещения максимумов поглощения 4-аминоазобензола в растворителях различного состава. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения энергий активации реакции гидрогенизации 4-аминоазобензола в исследуемых растворителях. Обоснована возможность регулирования скорости и селективности реакций жидкофазной гидрогенизации азосоединений варьированием состава растворителя.

Часто исходные продукты синтеза ароматических аминов – замещенные нитробензолы – получают по сложным многостадийным схемам, что приводит к росту себестоимости конечного продукта. В то же время ароматические амины могут быть получены гидрогенизацией азобензолов. Метод получения аминов через азосоединения по сравнению с технологиями через замещенные нитробензолы в ряде случаев может быть более экономически эффективным вследствие более простых схем синтеза замещенных азобензолов [1]. К сожалению, кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных азобензолов, в отличие от закономерностей ароматических нитросоединений, изучены в значительно меньшей степени [2–4]. Очевидно, это связано с тем, что реакции гидрогенизации азосоединений не имели такого практического значения, как гидрогенизация ароматических нитробензолов, в связи с их широким использованием в качестве красителей [1].

Цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей реакции жидкофазной гидрогенизации 4-аминоазобензола (4ААБ) на скелетном никеле в водных растворах и бинарных растворителях 2-пропанол–вода различного состава, в том числе в присутствии добавок уксусной кислоты и гидроксида натрия; выяснение основных причин влияния растворителя на скорость и селективность реакции гидрогенизации 4ААБ по отношению к аминобензолам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические исследования проводили статическим методом в герметичном термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы, что исключало влияние внешнего массопереноса на скорость реакции [5]. В качестве катализатора использовали скелетный никель, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава состава Ni : Al : Fe = 47.5 : 50.2 : 0.3 мас. % со средним радиусом частиц от 4.5 до 4.8 мкм. Активный катализатор получали обработкой исходного сплава 7.5 М водным раствором гидроксида натрия по известной методике [6]. Полученный катализатор имел удельную поверхность 75 ± 5 м²/г и пористость 0.5 ± 0.06 см³/(см³ кт), с максимумом функции распределения объема пор по радиусу при среднем радиусе пор 2 нм, что хорошо согласуется с данными, приведенными в [7].

Опыты проводили при атмосферном давлении водорода, варьировании температуры от 303 до 348 К, постоянных начальных количествах 4ААБ и катализатора, равных соответственно $(1.27 \pm 0.01) \times 10^{-2}$ М и 0.63 ± 0.01 г на 100 см³ жидкой фазы. В качестве растворителей использовали водные среды и бинарные смеси 2-пропанол–вода различного состава в том числе отвечающий составу азеотропной смеси с $x_2 = 0.68$, а также $x_2 = 0.68$ с добавками уксусной кислоты (0.005–1 М) и гидроксида натрия (0.01–1 М).

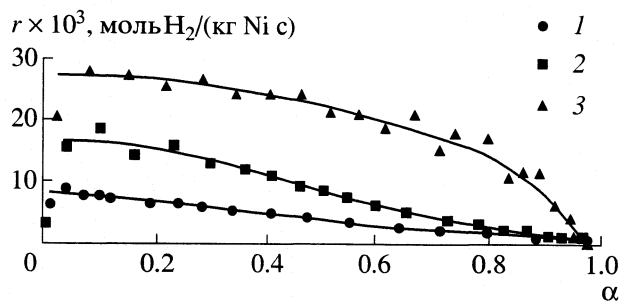
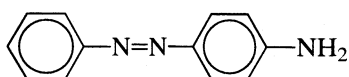


Рис. 1. Кинетические кривые гидрогенизации 4ААБ в смешанном растворителе 2-пропанол–вода, с мольной долей спирта x_2 : 0.0 – 1, 0.08 – 2 и 0.68 – 3.

Наблюдаемые скорости реакции гидрогенизации 4ААБ, со структурной формулой



рассчитывали по количеству поглощенного в реакции водорода, измеренного волюмометрически. Начальные скорости гидрогенизации 4ААБ ($r_{H_2}^0$) определяли статистической обработкой зависимостей наблюдаемых скоростей гидрогенизации (поглощения водорода) от времени сглаживающей и интерполирующей сплайн-функцией. Погрешность в определении начальной скорости реакции $r_{H_2}^0$, в зависимости от условий проведения эксперимента не превышала 10%. По значениям начальных скоростей рассчитывали константы наблюдаемой скорости гидрогенизации 4ААБ (k_n^0), которые далее использовали в расчете k_s^0 по методике [8], с использованием эффективного коэффициента диффузии и растворимости водорода в бинарных растворителях 2-пропанол–вода различного состава. По значениям соответствующих констант скоростей при различных температурах рассчитывали наблюдаемую энергию активации (E_n^0) и энергию активации на поверхности E_s^0 . При расчетах кинетических параметров реакции гидрогенизации 4ААБ в кислых растворах растворимость водорода брали равной растворимости в спирто-водном растворе без учета добавки кислоты.

В качестве методов контроля за составом реакционных сред при гидрогенизации 4ААБ в работе использовали спектрофотометрию и тонкослойную хроматографию. По результатам спектральных исследований определяли сдвиги максимумов поглощения водно-спиртовых растворов 4ААБ относительно гексана, а также растворимость и текущие концентрации 4ААБ в реакционных средах, с помощью тонкослойной хроматографии

контролировали наличие промежуточных и конечных продуктов реакции гидрогенизации.

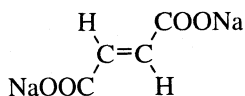
Спектры поглощения растворов 4ААБ получали на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн от 350 до 490 нм в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно чистого растворителя. Разделение продуктов реакции проводили в тонком слое адсорбента на пластинках “Silufoll”, при использовании подвижной фазы состава толуол–этилацетат в объемном соотношении 10 : 1, а оксидов азота и паров аммиака – в качестве идентифицирующего агента. Величины R_f для 4ААБ, 1,4-фенилендиамин (1,4-ФДА) и анилина (А) соответствовали 0.45, 0.1 и 0.6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кинетические кривые реакции гидрогенизации 4ААБ в растворителях 2-пропанол–вода с мольной долей спирта x_2 : 0.0, 0.08 и 0.68. Как следует из данных рис. 1 и результатов кинетических исследований гидрогенизации 4ААБ вид кинетических кривых реакции не изменяется при переходе от воды к спирту. Стехиометрия реакции, рассчитанная по количеству поглощенного в реакции водорода и убыли концентрации 4ААБ, во всех водно-спиртовых растворах близка к 1.9 ± 0.1 , что отвечает селективной гидрогенизации 4ААБ до А и 1,4ФДА и отсутствию промежуточного соединения 4-аминогидразобензола – 4АГБ. Значения наблюдаемых скоростей гидрогенизации, рассчитанные по изменению концентраций 4ААБ, близки к скоростям поглощения водорода, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия 4ААБ с остаточным алюминием и поверхностными атомами скелетного никеля, которое, согласно [9], при гидрогенизации замещенных нитробензолов приводит к заметному снижению активности катализатора.

Как следует из результатов кинетических исследований и данных рис. 1, при высоких концентрациях 4ААБ порядок реакции по гидрируемому соединению близок к нулевому. При низких концентрациях 4ААБ и при увеличении содержания воды в растворителе порядок реакции приближается к первому. Разность концентраций 4ААБ, определенная аналитически и рассчитанная по количеству поглощенного в реакции водорода, обусловлена адсорбцией 4ААБ на поверхности катализатора. Величины адсорбции 4ААБ рассчитывали из уравнения материального баланса по методике [10, 11]. Расчеты показали, что в области нулевого порядка реакции по гидрируемому соединению величина адсорбции для 4ААБ в растворителях с высоким содержанием спирта составляет 0.22 ± 0.03 моль/кг, что сопоставимо с величинами адсорбции непредельных соединений на скелетном никеле, например, стирола [12] и мале-

иновокислого натрия (МКNa) [10, 13]. Структурная формула МКNa:



Анализ УФ-спектров поглощения растворов 4ААБ в воде и бинарном растворителе 2-пропанол–вода азеотропного состава с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия показал, что увеличение рН раствора приводит к незначительным батохромным смещениям, в то время как уменьшение рН – к гипсохромному сдвигу максимума поглощения 4ААБ относительно растворителя без добавок.

Известно, что введение щелочных и кислых добавок в водно-спиртовые растворители [2, 4] приводит к изменению скоростей гидрогенизации различных реакционных групп молекул гидрируемых соединений и росту селективности реакции по промежуточным продуктам, например, при гидрогенизации алкенов [14] или нитробензола [4], что обусловлено перераспределением активных форм водорода, адсорбированных на поверхности катализатора и обладающих различной реакционной способностью в реакциях гидрогенизации [4, 15]. Для выяснения влияния щелочных и кислых добавок на скорость реакции проведены кинетические исследования гидрогенизации 4ААБ в растворителе 2-пропанол–вода азеотропного состава с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты. Кинетические кривые характеризующие процесс гидрогенизации 4ААБ в данных растворителях приведены на рис. 2, а в табл. 1 – значения кинетических параметров гидрогенизации 4ААБ: значения наблюдаемой скорости поглощения водорода ($r_{\text{H}_2}^0$), констант скорости реакции на поверхности (k_s^0), наблюдаемой (E_n^0) и энергии активации на поверхности катализатора (E_s^0), соответствующие области нулевого порядка по гидрируемому соединению. Результаты исследова-

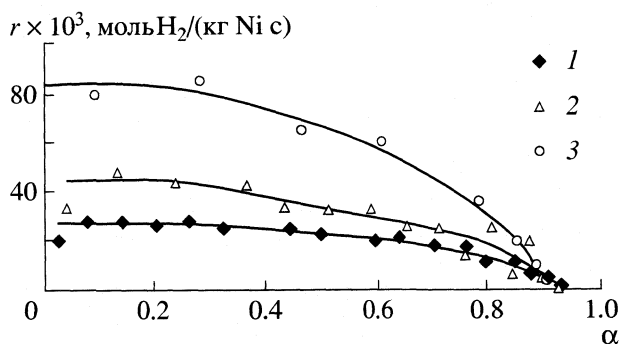


Рис. 2. Кинетические кривые гидрогенизации 4ААБ в растворителе 2-пропанол–вода, с мольной долей спирта $x_2 = 0.68$ (1), с добавками 0.01 М NaOH (2) и 0.01 М уксусной кислоты (3).

ний свидетельствуют об отсутствии заметного внутреннего диффузионного торможения в исследуемых растворителях, т.е. лимитирующей является стадия химического акта на поверхности катализатора.

Во всем исследуемом интервале концентраций добавок уксусной кислоты к бинарному растворителю 2-пропанол–вода азеотропного состава наблюдается резкое повышение скоростей гидрогенизации 4ААБ и снижение значений энергий активации процесса. Влияние добавок гидроксида натрия на кинетические параметры реакции гидрогенизации 4ААБ более сложное. При низких концентрациях гидроксида натрия в растворителе (0.005–0.01 М) как в водных, так и водно-спиртовых растворах наблюдается рост скорости гидрогенизации 4ААБ и констант скорости реакции на поверхности катализатора. При дальнейшем увеличении концентрации гидроксида натрия наблюдаемые скорости гидрогенизации понижаются, а на кинетических кривых появляются перегибы в области степеней превращения 4ААБ, близких к 0.5. Результаты качественного анализа состава реакционной смеси методом тонкослойной хроматографии показали, что в этих раство-

Таблица 1. Влияние добавок кислоты и гидроксида натрия на кинетические параметры гидрогенизации 4ААБ на скелетном никеле при 303 К и $p_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа, $c_{4\text{ААБ}}^0 = 12.7 \pm 0.05$ моль/м³, $m_{\text{кат}}/V_p = 6.25$ кг/м³

Растворитель	Добавка	$r_{\text{H}_2}^0 \times 10^3$, моль/(с кг)	k_s^0 , с ⁻¹	E_n^0 , кДж/моль	E_s^0 , кДж/моль
2-пропанол	–	27.8 ± 0.5	33.7 ± 2.1	–	–
2-пропанол–вода, $x_2 = 0.68$	–	27.4 ± 0.2	40.9 ± 1.0	39.5 ± 3.2	41.6 ± 5.2
	NaOH, 0.01 М	47.6 ± 0.4	76.2 ± 2.1	29.4 ± 3.8	32.1 ± 5.4
	NaOH, 0.02 М	18.6 ± 1.5	29.1 ± 5.8	–	–
	CH ₃ COOH, 0.01 М	81.8 ± 1.5	130 ± 8.0	15.5 ± 4.3	17.1 ± 5.4
	CH ₃ COOH, 0.02 М	104.3 ± 2.0	–	–	–

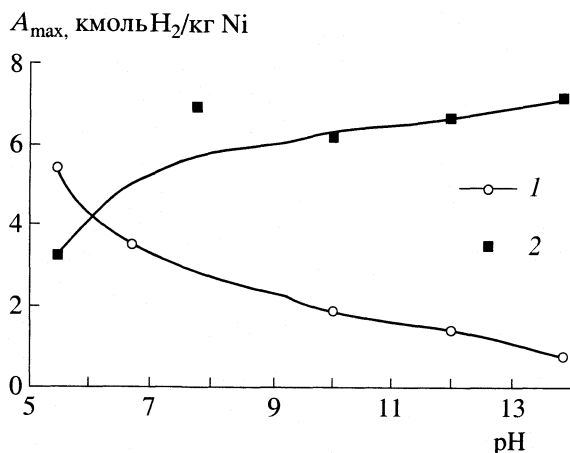


Рис. 3. Зависимости предельных величин адсорбции слабосвязанной формы α (1) и прочносвязанных форм $\beta + \gamma$ (2) адсорбированного водорода в водных растворах от pH раствора.

рителях гидрогенизация начинает протекать более селективно через образование промежуточного 4ААБ, что хорошо согласуется с данными [2, 4]. Проведение гидрогенизации 4АГБ в водных растворах гидроксида натрия приводит к более резкому снижению наблюдаемых скоростей реакции и росту энергии активации – на 10–15% по сравнению с водно-спиртовыми растворителями.

Как показали результаты аналитического контроля в изученном диапазоне концентраций кислых и щелочных добавок в растворе 2-пропанол–вода гидрогенизация 4ААБ на скелетном никеле протекает селективно до конечных аминов. По сравнению с водно-спиртовыми растворами скорости гидрогенизации 4ААБ в водных средах во всех случаях значительно ниже, что, вероятно, связано с низкой растворимостью 4ААБ в воде и сменой лимитирующей стадии процесса. Так, в присутствии кислоты скорость гидрогенизации 4ААБ в водно-спиртовых растворителях была в 15–20 раз выше, а в присутствии гидроксида натрия – в 5–15 раз ниже.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что при концентрациях гидроксида натрия выше 0.01 М

скорость гидрогенизации 4ААБ снижается, в то время как введение кислоты приводит к ее резкому увеличению. Возможной причиной такого изменения наблюдаемых скоростей поглощения водорода является изменение количества форм водорода активных в гидрогенизации азогруппы при уменьшении pH. Известно, что наиболее активна в гидрогенизации двойной связи органических соединений слабосвязанная, молекулярная форма адсорбированного водорода, количество которой увеличивается при переходе от щелочных сред с высокими значениями pH к кислым растворам [2–4, 14–16].

Повышение скорости гидрогенизации в составах с содержанием гидроксида натрия от 0.005 до 0.01 М, в противоположность к составам с большим содержанием щелочи, может быть связано, по данным [17], с аномально большой адсорбцией водорода на поверхности катализатора в спиртовых растворах щелочи, что приводит к увеличению количеств как слабо- так и сильно-связанных форм водорода, адсорбированных на поверхности катализатора.

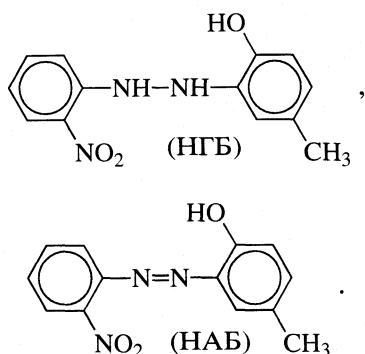
На рис. 3 приведены зависимости предельных величин адсорбции различных форм адсорбированного водорода [16] от pH раствора. Анализ зависимостей, приведенных на рис. 3 и табл. 1, свидетельствует о качественной взаимосвязи между количествами слабосвязанных молекулярных форм адсорбированного водорода- α и наблюдаемой скоростью реакции гидрогенизации азогруппы в молекуле 4ААБ в растворителях 2-пропанол–вода с кислыми и щелочными добавками. Аналогичные взаимосвязи наблюдаются между количествами прочносвязанных атомарных форм адсорбированного водорода $\beta + \gamma$ и скоростями гидрогенизации нитрогруппы, например, в молекуле 2-нитроанилина (2НА), приведенными в табл. 2.

В табл.2 приведены значения наблюдаемых скоростей гидрогенизации 4ААБ, 2-нитроанилина (2НА) и количеств 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола (НГБ), образующегося при гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензо-

Таблица 2. Влияние добавок кислоты и гидроксида натрия в раствор 2-пропанол–вода с $x_2 = 0.68$ на кинетические параметры гидрогенизации НАБ на скелетном никеле при 303 К и $p_{H_2} = 0.1$ МПа, $c_R^0 = 36 \pm 2$ моль/м³; $m_{кат}/V_p = 6.25$ кг/м³

Добавка	$r_{H_2}^0 \times 10^3$, моль/(с кг)		НГБ, %
	Азогруппа – 4ААБ	Нитрогруппа – 2НА	
–	28	6	48 ± 4
NaOH, 0.01 М	49	11	5 ± 2
CH ₃ COOH, 0.01 М	82	1	70 ± 5

ла (НАБ), структурные формулы которых приведены ниже:



Молекулы НАБ имеют две функциональные группы, реакционная способность которых может изменяться под действием растворителя [18].

Из данных табл. 2 следует, что введение кислоты в раствор 2-пропанол–вода приводит к резкому росту селективности реакции по НГБ, вследствие увеличения реакционной способности азогруппы в кислых растворах. Более высокие скорости гидрогенизации нитрогруппы, например, в 2НА, по сравнению с водно-спиртовыми и, особенно, с добавками кислоты, наблюдаются в щелочных растворах, поэтому введение гидроксида натрия в растворитель способствует уменьшению селективности реакции по НГБ [18]. Таким образом, имеется качественная взаимосвязь между реакционной способностью функциональных групп молекул замещенных 2-нитроазобензолов и скоростями их превращения в составе индивидуальных соединений.

Анализ полученных экспериментальных данных по гидрогенизации 4ААБ свидетельствует о том, что кинетические закономерности данной реакции аналогичны закономерностям гидрогенизации непредельных соединений с двойной углерод-углеродной связью [14], стирола [19] и МКНа [10, 13]. В водных и водно-спиртовых растворах гидрогенизация 4ААБ протекает по консеквативной кинетической схеме с высокой селективностью по конечным аминам и хорошо согласуется со схемой химических превращений В.П.Шмониной [2, 4]. Особенности кинетики реакций гидрогенизации азобензолов, в частности, резкое изменение скоростей превращения азогруппы от количества и характера вводимой добавки, можно использовать при подборе оптимальных каталитических систем для реакций жидкофазной гидрогенизации соединений с несколькими функциональными группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ворожцов Н.Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат. 1955. 750 с.
2. *Шмониная В.П.* Каталитическое восстановление ароматических нитросоединений : Автореф. дис.... докт. хим. наук. М., 1965. 51 с.
3. *Шмониная В.П.* // Тр. II Всес. Конф.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1967. С. 18.
4. *Шмониная В.П.* // Тр. ИОКЭ АН КазССР: Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1971. Т. 1. С. 38.
5. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 109.
6. *Гостикин В.П., Белоногов К.Н., Николаев Ю.Т. и др.* // Хим.промышленность. 1978. № 6. С. 418.
7. *Фасман А.Б., Сокольский Д.В.* Строение и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата : Наука, 1968. 176 с.
8. *Гостикин В.П., Белоногов К.Н., Нищенкова Л.Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 476.
9. *Лефедова О.В., Прохорова С.Н.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 61.
10. *Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В., Барбов А.В.* // Журн.физ.химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2207.
11. *Нищенкова Л.Г., Соловьев А.А., Парамонов Ю.А., Базанова И.Н.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 9.
12. *Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 72. № 12. С. 2211.
13. *Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В.* // Там же. 1998. Т. 39. № 2. С. 187.
14. *Биллялова К.Ж.* Определение теплот адсорбции этилена и ацетиленовых углеводородов из жидкой фазы на платине и палладии калориметрическим методом: Дис.... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1987. 316 с.
15. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* // Проблемы калориметрии и хим. термодинамики. Тр. X Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. М., 1984. С. 373.
16. *Логинов С.А.* Термодинамика адсорбции водорода на пористом никеле из водных растворов. : Дис.... канд. хим. наук. Иваново, 1997. 110 с.
17. *Лукин М.В.* Влияние кислотно-основных свойств среды на термохимические характеристики процессов адсорбции водорода поверхностью пористых никелевых катализаторов.: Автореф. дис.... канд. хим. наук. Иваново, 2001. 17 с.
18. *Немцева М.П., Николаев В.Н., Зуенко М.А.* // Сб. матер. V Всерос. семинара: Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции Иваново. Плес, 2001. С. 38.
19. *Гостикин В.П., Улитин М.В.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 5. С. 1134.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 533.21

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ ДЛЯ ФЛЮИДОВ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ОТТАЛКИВАНИЯ

© 2003 г. Г. С. Дьяконов, А. В. Клинов, В. В. Никешин

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 22.10.2001 г.

На основе нового метода расчета межмолекулярных функций распределения, предложенного в предыдущей работе, рассчитаны давление и сжимаемость для флюидов, состоящих из двухатомных гомоядерных молекул, взаимодействующих между собой только силами отталкивания. Рассмотрены два типа межатомных взаимодействий: твердые сферы и мягкое отталкивание. Исследованы решения в гиперцепном варианте и приближении Мартынова–Саркисова для интегральных уравнений, полученных нами ранее и традиционных уравнений теории RISM. Показано, что в первом случае решения позволяют получить термодинамически согласованный результат, совпадающий с данными численного эксперимента.

Исследование свойств жидкостей на основе подходов статистической механики представляет большой практический и научный интерес. Это связано с ее возможностями описывать различные термодинамические и структурные характеристики плотных флюидов. Значительные успехи, достигнутые при рассмотрении жидкостей, состоящих из сферических молекул, способствовали смещению акцента научных исследований на молекулярные системы.

Почти все термодинамические свойства жидкостей могут быть найдены на основе парной межмолекулярной функции распределения. Для расчета обычно используется уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ):

$$h(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = c(r_{12}, \theta_1, \theta_2) + \frac{n}{\Omega} \int c(r_{13}, \theta_1, \theta_3) h(r_{23}, \theta_2, \theta_3) dr_3 d\theta_3, \quad (1)$$

где h – полная корреляционная функция; c – прямая корреляционная функция; n – числовая плотность; θ_i – набор угловых переменных, определяющих ориентацию молекулы в пространстве; Ω – нормировочный множитель, обеспечивающий безразмерность оператора усреднения по ориентациям третьей молекулы; r_{ij} – расстояние между центрами масс молекул; нижние индексы обозначают условные номера частиц.

Полная корреляционная функция h связана с потенциалом межмолекулярного взаимодействия φ следующим образом:

$$h(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) - 1 = \exp[-\beta\varphi(r_{12}, \theta_1, \theta_2) + \omega(r_{12}, \theta_1, \theta_2)] - 1. \quad (2)$$

Здесь g – парная функция распределения; ω – термический потенциал; $\beta = 1/k_B T$; k_B – константа Больцмана, T – температура. Прямая корреляционная функция имеет вид:

$$c(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = h(r_{12}, \theta_1, \theta_2) - \omega(r_{12}, \theta_1, \theta_2) + B_2(r_{12}, \theta_1, \theta_2), \quad (3)$$

где B_2 – бридж-функционал, который представляет собой бесконечный ряд неприводимых диаграмм.

Уравнение ОЦ является теоретически строгим, но не замкнутым, так как содержит две неизвестные функции – B_2 и ω . Определение точного вида замыкания – на сегодняшний день невыполнимая задача, так как бридж-функционал представляет бесконечный ряд многомерных интегралов. Для жидкостей, состоящих из сферических молекул, решение уравнения ОЦ не представляет особых вычислительных сложностей, поэтому для таких систем оно достаточно глубоко изучено и найдены хорошие аппроксимации B_2 , обеспечивающие высокую точность рассчитываемых различных термодинамических свойств. Было бы естественным перенесение полученных замыканий на общий случай флюидов с нецентральными межмолекулярными взаимодействиями. Однако возникающие при этом вычислительные сложности, связанные с угловой зависимостью функции распределения, не позволяют непосредственно решить такую задачу и проверить существующие теории на молекулярных жидкостях.

В настоящее время наиболее часто для исследования молекулярных флюидов используется теория RISM [1], в рамках которой рассматриваются атом-атомные или центр-центровые взаи-

модействия, что существенно сокращает вычислительные затраты. Известны многочисленные варианты этой теории, отличающиеся интегральными уравнениями для центр-центровых функций распределения [1–3]. Все они содержат либо некоторые физические допущения, либо их структура существенно отличается от исходного уравнения ОЦ. Поэтому, как показывают многочисленные исследования, использование известных замыканий в этих уравнениях не дает требуемого эффекта, что приводит к значительным неточностям при расчетах таких термодинамических свойств как давление, химический потенциал, сжимаемость.

ТЕОРИЯ

В работе [4] в рамках теории RISM был разработан метод решения уравнения ОЦ, не содержащий физических допущений и позволяющий рассчитывать как межмолекулярные, так и центр-центровые функции распределения. Этот метод является достаточно простым в вычислительном плане и позволяет проверить существующие замыкания ОЦ для молекулярных жидкостей.

Основной момент данного подхода – представление межмолекулярной функции распределения в виде:

$$g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = \exp \left[-\beta \sum_{\alpha\beta}^m \Phi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha\beta}^m \omega_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \right]. \quad (4)$$

Здесь потенциал межмолекулярного взаимодействия Φ и термический потенциал ω представлены суммой центр-центровых потенциалов. Сумма берется по всем m силовым центрам молекулы, греческие индексы соответствуют силовым центрам на разных молекулах. Определим центр-центровые функции распределения следующим соотношением:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \langle g(r_{\alpha\beta}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} = \frac{1}{\Omega^2} \int g(r_{\alpha\beta}, \theta_1, \theta_2) d\theta_1 d\theta_2. \quad (5)$$

Выбор в качестве расстояния между молекулами межцентрового расстояния $r_{\alpha\beta}$ показывает, что интеграл в (5) берется при фиксированном положении центров α и β разных молекул.

Подставляя (4) в уравнение ОЦ и проводя процедуру усреднения, получим систему уравнений для термических центр-центровых потенциалов, которая в фурье-представлении имеет вид [4]:

$$\tilde{\mathbf{H}} = \tilde{\mathbf{C}} + n\tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{W}}^{-1}\tilde{\mathbf{H}}, \quad (6)$$

где $\tilde{\mathbf{H}}$, $\tilde{\mathbf{C}}$, $\tilde{\mathbf{W}}$ – симметричные матрицы, размерностью $m \times m$, элементами которых являются

центр-центровые полные ($h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1$), прямые ($c_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - \langle \omega(r_{\alpha\beta}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} + \langle B_2(r_{\alpha\beta}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2}$), внутримолекулярные ($\tilde{w}_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + (1 - \delta_{\alpha\beta})/\sin(kL_{\alpha\beta})/kL_{\alpha\beta}$) корреляционные функции.

В работе [4] уравнение (6) применялось для расчета уравнения состояния и внутренней энергии жидкостей, состоящих из двухатомных гомоядерных молекул с потенциалом межцентрового взаимодействия Леннард–Джонса. При этом использовалось гиперцепное замыкание ($B_2 = 0$). Полученные результаты показали прекрасное согласие с данными численного эксперимента. Однако это не позволяет утверждать, что гиперцепное приближение является наилучшим, так как в силу ограниченности экспериментальных данных расчеты проводились для молекулярных систем с близкими длинами связи ($L/\sigma = 0.55-0.6$).

В настоящей работе рассматриваются однокомпонентные флюиды, образованные молекулами, состоящими из двух центров взаимодействия, связанных жесткой связью длиной L с межцентровыми потенциалами следующих типов: 1) потенциал твердых сфер, так называемая система твердосферных гантелей (ТСГ)

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(r) &= \infty, & r < \sigma, \\ \Phi_{\alpha\beta}(r) &= 0, & r \geq \sigma, \end{aligned}$$

где σ – диаметр центра взаимодействия; 2) потенциал мягкого отталкивания

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(r) &= 4\varepsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6) + \varepsilon, & r \leq r_{\min}, \\ \Phi_{\alpha\beta}(r) &= 0, & r > r_{\min}. \end{aligned}$$

Известно, что для жидкостей с центральными межмолекулярными взаимодействиями подобного типа наибольшую точность расчетов обеспечивает замыкание Мартынова–Саркисова (МС) [5]:

$$B_2(r) = -\lambda\omega^2(r). \quad (7)$$

Параметр λ в замыкании находят из термодинамических соотношений, обычно типа

$$n\partial p/\partial n = \chi_c^{-1}, \quad (8)$$

где p – давление, χ_c – изотермическая сжимаемость.

В [5] было показано, что значение этого параметра оказывается близким к 1/2 во всей области газо- и жидкофазного состояний, обеспечивая при этом высокую точность расчета уравнения состояния и хорошую термодинамическую согласованность результатов. Так как уравнение (6) не содержит каких-либо физических допущений и является точным, можно предположить, что замыкание (7) будет также хорошо работать и для молекулярных систем с потенциалом отталкивания.

Применительно к жидкостям с нецентральными межмолекулярными взаимодействиями, учитывая выражение термического потенциала в (4) запишем

$$B_2(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = -\lambda \omega(r_{12}, \theta_1, \theta_2)^2 = -\lambda \left(\sum_{\alpha\beta}^m \omega_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \right)^2. \quad (9)$$

Таким образом, уравнения (6) вместе с выражением (9) представляют замкнутую систему интегральных уравнений для центр-центровых термических потенциалов. В результате решения (6) можно получить межмолекулярную и центр-центровые функции распределения в виде (5).

Точность данной теории проверялась при расчетах давления и изотермической сжимаемости, которые связаны с функцией распределения известными в статистической физике соотношениями:

$$p = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\langle \frac{d\varphi(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{dr_{12}} g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2} r_{12} dr_2, \quad (10)$$

$$\chi_c^{-1} = nk_B T (1 - n \int \langle c(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} dr_2). \quad (11)$$

Значение параметра λ находилось из условия (8) путем минимизации следующего функционала:

$$F = (\chi_v^* - \chi_c^*)^2, \quad (12)$$

где $\chi_v^* = n \partial Z_V / \partial n + Z_V$, $Z_V = p / nk_B T$, $\chi_c^* = \chi_c^{-1} / nk_B T$,

$$\chi_c^* = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\langle \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \varphi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})}{\partial r_{\alpha\beta}} \frac{dr_{\alpha\beta}(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{dr_{12}} g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2} r_{12} dr_2.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены результаты расчета давления для системы ТСГ в сравнении с данными численного эксперимента [8, 9] для трех значений параметра λ в замыкании МС. Нами были выбраны следующие значения λ : $\lambda = 0$ (соответствует гиперциклому со сферическими молекулами), третье значение параметра находилось из условия согласованности выражения (8) при средней плотности жидкости для молекул с разными длинами связи. Как видно, полученные с помощью уравне-

$$\frac{\partial Z_V}{\partial n} = -\frac{1}{6} \int \left\langle \frac{d\varphi(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{dr_{12}} g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2} r_{12} dr_2 - \frac{n}{6} \int \left\langle \frac{d\varphi(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{dr_{12}} \frac{\partial g(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{\partial n} \right\rangle_{\theta_1, \theta_2} r_{12} dr_2. \quad (13)$$

Для расчета производной функции распределения по плотности представим ее в виде:

$$\frac{\partial g(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{\partial n} = \exp \left[-\beta \sum_{\alpha\beta} \varphi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha\beta} \omega_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \right] \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \omega_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})}{\partial n}. \quad (14)$$

Функции $\partial \omega(r_{\alpha\beta}) / \partial n$ определялись из продифференцированного по плотности уравнения (6):

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{H}}}{\partial n} = \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}}{\partial n} + \tilde{\mathbf{C}} \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \tilde{\mathbf{H}} + n \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}}{\partial n} \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \tilde{\mathbf{H}} + n \tilde{\mathbf{C}} \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \frac{\partial \tilde{\mathbf{H}}}{\partial n}, \quad (15)$$

здесь $\partial \tilde{\mathbf{H}} / \partial n$ и $\partial \tilde{\mathbf{C}} / \partial n$ – матрицы, составленные из производных по плотности центр-центровых полных и прямых корреляционных функций соответственно.

Подобные процедуры термодинамического согласования решений уравнения ОЦ для жидкостей, состоящих из сферических молекул, подробно обсуждаются в работах [6, 7]. Для жидкостей с ТСГ уравнение состояния (10) будет иметь вид:

$$p = nk_B T - \frac{n^2}{6} \langle g_\sigma(\theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2},$$

где g_σ – значение функции распределения в точке контакта. Для флюидов с межмолекулярным потенциалом мягкого отталкивания, учитывая (4), можно записать следующее удобное для вычисления выражение:

ния (6) результаты полностью согласуются с известными (для жидкостей, состоящих из сферических молекул) закономерностями влияния замыкания на величину давления и термодинамическую согласованность.

Так, для средних и больших плотностей значение давления сильно зависит от параметра в замыкающем соотношении, причем гиперциклому замыкание почти всегда дает завышение давления по сравнению с экспериментальным. Зависимость функционала (12) от λ имеет ярко выраженный минимум, равный нулю, что позволяет

Таблица 1. Уравнение состояния и сжимаемость флюидов типа ТСГ

n*	Zv [8]	Уравнение (6)						Уравнение БН						Уравнение SSOZ					
		Zv	χ_v^*	χ_c^*	Zv	χ_v^*	χ_c^*	Zv	χ_v^*	χ_c^*	Zv	χ_v^*	χ_c^*	Zv	χ_v^*	χ_c^*			
<i>L* = 0.2</i>																			
0.231	2.01	1.96	3.378	3.424	2.02	3.593	3.276	1.98	3.405	3.400	1.98	3.435	2.53	2.56	2.53	3.435			
0.308	2.59	2.51	4.993	5.117	2.64	5.544	4.705	2.53	5.057	5.051	2.54	5.142	3.33	3.28	3.33	5.142			
0.385	3.36	3.22	7.386	7.641	3.50	8.564	6.686	3.26	7.498	7.490	3.41	7.730	4.32	4.17	4.32	7.730			
0.462	4.45	4.19	10.887	11.42	4.71	13.237	9.442	4.25	11.124	11.109	4.35	11.702	5.58	5.31	5.58	11.702			
0.540	5.95	5.50	16.135	17.13	6.40	20.473	13.304	5.59	16.543	16.524	5.81	17.933	7.19	6.82	7.19	17.933			
0.617	8.02	7.29	24.030	25.83	8.82	31.695	18.759	7.44	24.714	24.697	7.90	27.966	9.29	8.90	9.29	27.966			
0.694	11.17	9.76	35.957	39.22	12.26	49.244	26.550	9.99	37.095	37.182	10.98	44.663	12.05	11.85	12.05	44.663			
<i>L* = 0.4</i>																			
0.191	2.04	2.01	3.475	3.533	2.06	3.694	3.374	2.02	3.526	3.487	2.03	3.562	2.31	2.33	2.31	3.562			
0.255	2.64	2.57	5.130	5.292	2.70	5.679	4.851	2.60	5.247	5.166	2.63	5.379	2.98	2.97	2.98	5.379			
0.319	3.49	3.31	7.508	7.886	3.58	8.672	6.875	3.36	7.739	7.596	3.43	8.137	3.83	3.80	3.83	8.137			
0.383	4.59	4.27	10.920	11.71	4.77	13.149	9.646	4.37	11.324	11.118	4.54	12.390	4.90	4.89	4.90	12.390			
0.446	6.21	5.55	15.791	17.38	6.42	19.809	13.453	5.71	16.453	16.237	6.11	19.085	6.27	6.36	6.27	19.085			
0.510	8.42	7.24	22.729	25.80	8.67	29.695	18.709	7.49	23.768	23.720	8.35	29.897	8.04	8.37	8.04	29.897			
0.574	11.67	9.48	32.643	38.42	11.77	44.411	26.025	9.84	34.217	34.748	11.66	47.839	10.39	11.13	10.39	47.839			
<i>L* = 0.6</i>																			
0.167	2.13	2.08	3.649	3.746	2.14	3.890	3.561	2.10	3.737	3.665	2.11	3.779	2.23	2.24	2.23	3.779			
0.223	2.78	2.68	5.396	5.669	2.82	5.988	5.156	2.73	5.594	5.443	2.76	5.780	2.87	2.87	2.87	5.780			
0.279	3.67	3.46	7.862	8.505	3.75	9.089	7.328	3.55	8.263	7.984	3.65	8.838	3.68	3.69	3.68	8.838			
0.335	4.95	4.46	11.315	12.68	4.99	13.630	10.278	4.62	11.950	11.611	4.88	13.581	4.72	4.79	4.72	13.581			
0.391	6.69	5.76	16.114	18.88	6.67	20.253	14.292	6.02	17.130	16.813	6.62	21.084	6.07	6.29	6.07	21.084			
0.446	9.23	7.45	22.772	28.15	8.94	29.951	19.791	7.84	24.361	24.353	9.12	33.259	7.84	8.36	7.84	33.259			
0.502	12.87	9.64	32.137	42.28	12.02	44.382	27.418	10.20	34.596	35.478	12.84	53.663	10.23	11.24	10.23	53.663			
<i>L* = 0.8</i>																			
0.154	2.26	2.19	3.925	4.094	2.27	4.227	3.866	2.23	4.073	3.957	2.24	4.116	2.19	2.19	2.19	4.116			
0.206	3.01	2.85	5.841	6.327	3.03	6.587	5.693	2.94	6.175	5.943	2.97	6.407	2.82	2.83	2.82	6.407			
0.257	4.05	3.70	8.527	9.687	4.07	10.097	5.224	3.87	9.160	8.799	3.97	9.940	3.65	3.70	3.65	9.940			
0.309	5.48	4.80	12.306	14.85	5.48	15.339	11.751	5.08	13.401	12.952	5.40	15.463	4.74	4.90	4.74	15.463			
0.360	7.52	6.24	17.727	22.96	7.42	23.298	16.740	6.68	19.529	19.139	7.42	24.259	6.22	6.61	6.22	24.259			
0.412	10.54	8.14	25.838	36.28	10.12	35.710	23.965	8.82	28.724	28.721	10.35	38.622	8.24	9.07	8.24	38.622			
0.463	14.88	10.76	38.664	59.48	13.99	55.708	34.748	11.77	43.217	44.366	14.71	62.829	11.11	12.67	11.11	62.829			
<i>L* = 1.0</i>																			
0.150	2.46	2.36	4.356	4.669	2.47	4.792	4.356	2.42	4.578	4.463	2.43	4.639	2.07	2.07	2.07	4.639			
0.200	3.36	3.12	6.594	7.476	3.39	7.698	6.596	3.25	7.095	6.895	3.30	7.391	2.70	2.72	2.70	7.391			
0.250	4.62	4.12	9.808	11.94	4.67	12.241	9.822	4.37	10.813	10.544	4.51	11.686	3.56	3.66	3.56	11.686			
0.300	6.40	5.44	14.64	19.31	6.49	19.492	14.540	5.88	16.463	16.179	6.23	18.465	4.77	5.06	4.77	18.465			
0.350	8.95	7.26	22.33	32.06	9.12	31.349	21.577	7.98	25.432	25.239	8.69	29.359	6.47	7.14	6.47	29.359			
0.400	12.6	9.88	35.32	55.30	13.04	51.304	32.338	11.0	40.406	40.485	12.30	47.280	8.89	10.2	8.89	47.280			
0.450	18.0	13.8	58.64	99.57	19.04	85.963	49.231	15.6	66.758	67.361	17.73	77.701	12.31	14.7	12.31	77.701			

$\eta^* = \rho\sigma_3, L^* = L/\sigma$

Таблица 2. Уравнение состояния и сжимаемость флюидов, образованных двухцентровыми молекулами с потенциалом мягкого отталкивания

L^*	n^*	T^*	p^* [9]	p^*	χ_v^*	χ_c^*	p^*	χ_v^*	χ_c^*	λ	P^*	χ_v^*	χ_c^*
				$\lambda = 0.5$			$\lambda = 0$						
0.5471	0.524	2.18	12.69	10.31	29.082	37.529	12.60	38.567	24.329	0.27	10.93	30.226	30.238
0.5471	0.524	2.41	13.48	11.10	28.056	26.075	13.51	37.019	23.526	0.27	11.76	29.136	29.116
0.6288	0.500	1.28	8.56	6.69	35.293	49.265	8.39	48.391	29.901	0.237	7.19	37.581	37.653

$$T^* = k_B T / \epsilon, p^* = \rho \sigma^3 / \epsilon.$$

найти значение этого параметра, соответствующее термодинамически согласованному решению. В этом случае параметр в замыкании МС оказывается зависящим от длины связи и практически не зависящим от плотности жидкости. Согласованные решения удовлетворительно воспроизводят экспериментальные данные, средняя ошибка составляет ~8%, а максимальная 20%. Наилучшее совпадение с экспериментом по давлению наблюдается для гиперцепного замыкания. В этом случае средняя ошибка составляет ~3%, а максимальная 9%. Однако результаты имеют плохую термодинамическую согласованность при высоких числовых плотностях.

В табл. 1 приводятся результаты расчетов по аналитическому уравнению состояния Бублика–Нежбеды (БН), полученного экстраполяцией зависимости первых четырех вириальных коэффициентов ТСГ. Видно, что это уравнение прекрасно воспроизводит экспериментальные данные по давлению для всех длин связей. Мы использовали уравнение БН для оценки величин сжимаемости χ_c^* и χ_v^* . Наилучшее совпадение величины χ_c^* с определенной по уравнению БН получаются для замыкания МС с $\lambda = 0.5$, при этом значения χ_v^* и давления оказываются неудовлетворительными. В гиперцепном приближении картина прямо противоположная.

В табл. 1 также приводятся результаты расчета давления на основе традиционно используемых интегральных уравнений SSOZ для центр-центровых функций распределения, впервые предложенных в работе [2]. Здесь нами использовалась запись уравнения состояния через центр-центровые функции распределения, полученная в [10]. Несмотря на то, что рассчитанные таким образом давления удовлетворительно согласуются с экспериментом, в полученных результатах не прослеживаются общие закономерности влияния замыкающих соотношений. Видно, что наилучший результат всегда получается при использовании гиперцепного замыкания, при этом нет возможности обеспечить термодинамическую согласованность решения. Кроме того, наблюдаются существенные расхождения с экспериментом в об-

ласти малых плотностей, а в некоторых случаях вообще не существует решений. Достаточно сильно отличаются от экспериментальных величины сжимаемостей. Такой результат естественно объясняется приближениями, заложенными как в интегральные уравнения [2] для центр-центровых функций распределения, так и в замкнутую на их основе формулировку уравнения состояния [7].

В табл. 2 приведены результаты расчета давления молекулярных флюидов с межмолекулярным потенциалом мягкого отталкивания. В полученных зависимостях прослеживаются закономерности, аналогичные описанным выше.

Таким образом, метод расчета межмолекулярных функций распределения на основе уравнений (6) обладает простотой и вместе с тем теоретически строг, что позволяет использовать существующие теории замыкания уравнения ОЦ для расчета термодинамических свойств молекулярных жидкостей. Поведение решений уравнений (6) хорошо согласуется с известными закономерностями теории интегральных уравнений для частичных функций распределения. Установлено, что замыкание МС позволяет с хорошей точностью рассчитывать давление молекулярных флюидов с потенциалом отталкивания, при этом параметр в замыкании МС является функцией геометрии молекулы.

Авторы надеются, что разработанный подход может служить надежной основой для расчета термодинамических и структурных характеристик жидкостей с более сложными межмолекулярными взаимодействиями.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже приводится алгоритм решения уравнения (6) для случая двухатомных гомоядерных флюидов в приближении Мартынова–Саркисова. Расчетная схема аналогична предложенной в [4], основное отличие – в записи прямой корреляционной функции для внутренних итераций. Так как для рассматриваемых систем все центр-центровые функции будут одинаковы, то решаемое уравнение имеет вид:

$$\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}(t) = \frac{n\tilde{c}_{\alpha\beta}^2(t)\tilde{f}_{\alpha\beta}(w(t))}{1 - n\tilde{c}_{\alpha\beta}(t)\tilde{f}_{\alpha\beta}(w(t))},$$

где $\tilde{f}_{\alpha\beta}(w(t)) = m \sum_{\gamma} \tilde{w}_{\alpha\gamma}(t) / \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} \tilde{w}_{\alpha\gamma}(t) \tilde{w}_{\beta\gamma}(t)$, $\gamma(r)$ – непряная корреляционная функция: $\gamma(r) = h(r) - c(r) = \omega(r) - B_2(r)$.

Представим центр-центровую функцию распределения в виде:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp(\omega_{\alpha\beta}(r)) \times \\ \times \frac{1}{\Omega^2} \int \exp \left[-\beta \sum_{\gamma\lambda} \varphi_{\gamma\lambda}(r_{\gamma\lambda}) + \sum_{\substack{\gamma\lambda \\ \gamma \neq \alpha \\ \lambda \neq \beta}} \omega_{\gamma\lambda}(r_{\gamma\lambda}) \right] d\theta_1 d\theta_2 = \\ = \exp(\omega_{\alpha\beta}(r) + \varphi_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)),$$

где $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)$ – эффективный потенциал. Определим новую функцию $\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r) = \langle w(r_{\alpha\beta}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} - \omega_{\alpha\beta}(r)$ как эффективный термический потенциал. Тогда учитывая (9), получим

$$\gamma_{\alpha\beta}(r) = \omega_{\alpha\beta}(r) + \omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r) + \lambda\omega_{\alpha\beta}^2(r) + \\ + 2\lambda\omega_{\alpha\beta}(r)\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r) + \lambda[\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)]^2 = \\ = \omega_{\alpha\beta}(r) + \lambda\omega_{\alpha\beta}^2(r) + 2\lambda\omega_{\alpha\beta}(r)\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r) + [\gamma_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)]^2,$$

где $\gamma_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r) = \omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r) + \lambda[\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)]^2$. Далее полагая, что внутри каждой итерации по ω функции $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)$, $\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)$ и $\gamma_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)$ не меняются, получим следующее уравнение:

$$\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}^0(t) = \frac{n\tilde{c}_{\alpha\beta}^{02}(t)\tilde{f}_{\alpha\beta}(w(t))}{1 - n\tilde{c}_{\alpha\beta}^0(t)\tilde{f}_{\alpha\beta}(w(t))} - \tilde{\gamma}_{\alpha\beta}^{\text{eff}}, \quad (16)$$

где $c_{\alpha\beta}^0(r) = \exp(\omega_{\alpha\beta}^0(r) + \varphi_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)) - 1 - \gamma_{\alpha\beta}^0(r) - \gamma_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)$,

$$\omega_{\alpha\beta}^0 = \left\{ -(1 + 2\lambda\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}) + \right. \\ \left. + [1 + 4\lambda(\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}} + \lambda\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}2} + \gamma_{\alpha\beta}^0)]^{1/2} \right\} / 2\lambda.$$

Таким образом, можно представить следующую итерационную схему.

1. Задаются начальные значения $\omega_{\alpha\beta}(r)$. Если нет надежного начального приближения, то принимаются $\omega_{\alpha\beta}(r) = 0$.

2. Рассчитываются функции $\exp(\varphi_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r))$, $\omega_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)$ и $\gamma_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(r)$.

3. Решается уравнение (16) относительно $\gamma_{\alpha\beta}^0(r)$ методом, разработанным в [11].

4. Найденные решения $\gamma_{\alpha\beta}^0(r)$ пересчитываются в $\omega_{\alpha\beta}^0(r)$.

5. Проверяется условие точности решения: $\sum_1^M (\omega_{\alpha\beta}^0(r) - \omega_{\alpha\beta}(r))^2 \leq \xi$, где M – число точек разбиения интервала, на котором ищется решение. Если данное условие выполняется, то решение найдено, если нет, то находится следующее приближение:

$$\tilde{\omega}_{\alpha\beta}(t) = (\tilde{\omega}_{\alpha\beta}^0(t) + \tilde{\omega}_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(t)) / \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} \tilde{w}_{\alpha\gamma}(t) \tilde{w}_{\beta\gamma}(t)$$

и все повторяется, начиная с пункта 2.

Для усреднения полной межмолекулярной функции распределения использовался алгоритм [12] одновременного случайного поворота двух молекул. Решение искалось на интервале: число точек $M = 2^{10}$, расстояние между точками равно $\Delta r/\sigma = 0.01$, критерий точности $\xi = 10^{-5}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32298).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
2. Chandler D. // Ibid. 1973. V. 59. № 5. P. 2742.
3. Chandler D., Silbey R., Ladanyi B.M. // Mol. Phys. 1982. V. 46. P. 1335.
4. Дьяконов Г.С., Клинов А.В., Малыгин А.В., Никешин В.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12.
5. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1595.
6. Вомпе А.Г., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 197.
7. Саблин Е.В., Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1764.
8. Boublik T., Nezbeda I. // Collection Czech. Chem. Commun. 1986. V. 51. P. 2301.
9. Nezbeda I., Smith William R. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4060.
10. Attard P. // Mol. Phys. 1994. V. 83. № 2. P. 273.
11. Labik S., Malijevisky A., Vonka P. // Ibid. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
12. URL: <http://thera.umd.edu/ppe/old/pratan/b2.htm>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19+541.57

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКАНОВ
С УЧЕТОМ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА МОДЕЛИ

© 2003 г. Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков

Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 09.01.2002 г.

Изложен способ однозначного определения числовых значений мольных долей (α_{22} , α_{23} и α_{33}) конформационных изомеров алканов, позволяющий на их основе рассчитывать как свойство P смеси конформационных изомеров алкана, так и свойство P каждого конформера алкана в отдельности.

В работе использована классификация структурных элементов молекулы алкана, приведенная в [1]. Предполагается, что каждая связь ξ (Н–С или С–С) может взаимодействовать (рис. 1) с каждым из атомов C_k , находящимся на различных расстояниях ($r = 0, 1, 2$) от связи ξ ($k = 1-4$ – кратность атома С).

Формула для расчета свойства P алканов без учета их конформационного состава будет иметь вид

$$P_{C_nH_{2n+2}} = m_0 y_0 + n_0 x_0 + \sum_{r=0}^M \sum_{k=1}^4 (m_{rk} y_{rk} + n_{rk} x_{rk}), \quad (1)$$

где y_0, y_{rk} и x_0, x_{rk} – парциальные вклады фрагментов d_{rk} (Н–С...С $_k$ и С–С...С $_k$ соответственно, расположенных (см. рис. 1) на расстоянии $r \leq M$), в свойство P алкана, а m_0, m_{rk}, n_0, n_{rk} – числа соответствующих вкладов.

В (1) вклады y_0, y_{rk} и x_0, x_{rk} считаются одинаковыми в различных молекулах алканов, а суммирование проводится по всем атомам C_k , удаленным от ξ -связи на $r \leq M$ атомов С. Формула (1) при $M = 2$ содержит 26 исходных параметров, из которых линейно независимых только 11 (с учетом метана), а остальные 15 являются их линейными комбинациями. С учетом линейных зависимостей выражение (1) для расчета свойства P алканов перепишем в виде

$$P_{C_nH_{2n+2}} = x_e + n_0 x_0 + n_{01} x_{01} + n_{02} x_{02} + n_{11} x_{11} + n_{12} x_{12} + n_{13} x_{13} + n_{21} x_{21} + n_{22} x_{22} + n_{23} x_{23} + n_{24} x_{24}, \quad (2)$$

где x_e, x_0, \dots, x_{24} – эмпирические параметры (см. табл. 1), определяемые методом наименьших квадратов (МНК) из опытных данных по свойству P алкана, а $n_0, n_{01}, \dots, n_{24}$ – их числа.

Взаимосвязь между конформационными характеристиками алкана и термодинамическими функциями ($\Delta_f H^\circ$ и S°)

Для большинства аддитивных свойств P алкана имеем [1–5]:

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_i \alpha_i p_i, \quad (3)$$

где p_i – значение свойства для i -го конформера, а α_i – относительные доли соответствующих конформеров в равновесной смеси алкана. Классифицируя структурные элементы d_{rk} молекул алканов с учетом конформационного состава (рис. 2), разобьем y_{2k} и x_{2k} схемы (1) на вклады y_{2k}^t, y_{2k}^g и x_{2k}^t, x_{2k}^g соответственно, а коэффициенты n_{2k} и m_{2k} выразим как

$$n_{2k} = \alpha_{ij}^c n_{2k}^t + (1 - \alpha_{ij}^c) n_{2k}^g; \quad (4)$$

$$m_{2k} = \alpha_{ij}^h m_{2k}^t + (1 - \alpha_{ij}^h) m_{2k}^g, \quad (k = 1-4),$$

где α_{ij} ($i, j = 1-4$) – доля конформационных изомеров алкана в “шахматной” конфигурации с *транс*- или *гош*-расположением атомов С и Н у связи C_i-C_j , а индекс ij означает, что между рассматриваемой

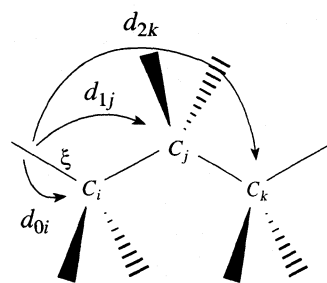


Рис. 1. Классификация структурных элементов d_{rk} молекул алканов в приближении “связь ξ – атом C_k , разделенные r -связями” ($i, j, k = 1-4, r = 0, 1, 2; r \leq M = 2$).

связью и атомом C_k на расстоянии $r = 2$ имеются атомы $-C_i-C_j-$ [1, 2].

Подставив (4) в (1), при $r = 0, 1, 2$, получим

$$P_{C_nH_{2n+2}} = m_0 y_0 + n_0 x_0 + \sum_{k=1}^4 (m_{0k} y_{0k} + n_{0k} x_{0k}) + \sum_{k=1}^4 (m_{1k} y_{1k} + n_{1k} x_{1k}) + \sum_{k=1}^4 (m_{2k}^t y_{2k}^t + m_{2k}^g y_{2k}^g + n_{2k}^t x_{2k}^t + n_{2k}^g x_{2k}^g). \quad (5)$$

Коэффициенты $m_{2k}^t, m_{2k}^g, n_{2k}^t, n_{2k}^g$ формулы (5) зависят от конформационного состава [1] молекулы алкана и в данном случае они являются функциями (линейными комбинациями) от α_{22}, α_{23} и α_{33} .

При этом для равновесной смеси конформеров алкана α_{22}, α_{23} и α_{33} в (5) при расчетах можно использовать как независимые переменные, которые определяются [1] наравне с другими параметрами из условия минимума суммы квадратов отклонений (минимума дисперсии)

$$\sum_{i=1}^N \Delta P_i^2 = \sum_{i=1}^N (P_i^{\text{опыт}} - P_i^{\text{расчет}})^2.$$

Формула (5) содержит 34 исходных параметра, из которых линейно независимых только 15 (с учетом метана), а остальные 19 являются их линейными комбинациями. С учетом линейных зависимостей константная формула (5) для расчета свойства P смеси конформационных изомеров алкана (или для свойства P отдельного конформера алкана) будет иметь вид

$$P_{C_nH_{2n+2}} = x_e + n_0 x_0 + n_{01} x_{01} + n_{02} x_{02} + n_{11} x_{11} + n_{12} x_{12} + n_{13} x_{13} + n_{21}^t x_{21}^t + n_{21}^g x_{21}^g + n_{22}^t x_{22}^t + n_{22}^g x_{22}^g + n_{23}^t x_{23}^t + n_{23}^g x_{23}^g + n_{24}^t x_{24}^t + n_{24}^g x_{24}^g. \quad (6)$$

Числовые значения параметров $x_e, x_0, x_{01}, \dots, x_{24}^t, x_{24}^g$ схемы (6) для свойства P алкана могут быть определены (например, для $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$, см. табл. 2 и 3), если $\alpha_{22} \neq 1/3, \alpha_{23} \neq 2/3$ и $\alpha_{33} \neq 1/3$ заранее заданы. Для того, чтобы определить α_{22}, α_{23} , и α_{33} можно воспользоваться условием минимума суммы квадратов отклонений [1], т.е. найти такие значения $\alpha_{22}, \alpha_{23}, \alpha_{33}$, при которых $\sum \Delta P_i^2$ минимальна. Однако нет единственного набора α_{22}, α_{23} и α_{33} , удовлетворяющего данному условию. Без привлечения дополнительных данных (о процентном содержании конформеров в поворотно-равновесной смеси алкана или о разности в

Таблица 1. Значения постоянных x_i уравнения (2) для расчета энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$, кДж/моль) газообразных алканов без учета их конформационного состава в стандартных условиях

i	x_i	i	x_i
e	-74.85	13	-1.789
0	-15.995	21	0.336
01	2.723	22	-0.212
02	2.010	23	0.562
11	-3.543	24	4.049
12	-4.202		

Примечание. Статистические характеристики (кДж/моль): $r = 0.9997, D_A = 4.59$ (r – коэффициент корреляции, D_A – дисперсия адекватности).

свойстве P отдельных конформеров алкана) однозначно числовые значения α_{22}, α_{23} и α_{33} определить по (6) невозможно.

В табл. 2 приведены безразмерные величины $\alpha_{22}, \alpha_{23}, \alpha_{33}$ и значения параметров (в кДж/моль) схемы (6) для оценки $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$ алканов с учетом их среднего конформационного состава, выраженные через $\alpha = \alpha_{22}$ и обеспечивающие минимум суммы квадратов отклонений энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$ алканов (при любом значении α).

Для однозначного определения числовых значений α_{22}, α_{23} , и α_{33} необходимые дополнительные данные можно получить, рассчитывая, например, энтропии алканов по (6) при среднем конформационном составе (см. табл. 3).

Запишем выражение для S° в виде суммы складываемых:

$$S^\circ(298 \text{ К}) = S' + S_{\text{смеш}} + S_\sigma = S' + S^*, \quad (7)$$

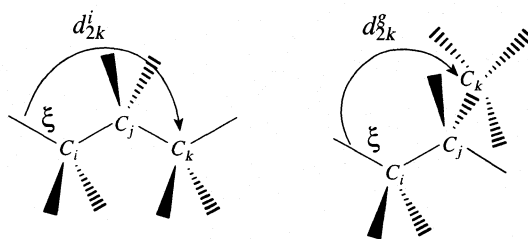


Рис. 2. Классификация структурных элементов d_{2k}^i с учетом конформационного состава.

Таблица 2. Значения постоянных уравнения (6) для расчета энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$, кДж/моль) газообразных алканов в стандартных условиях с учетом их конформационного состава

Параметр	Значение	Параметр	$x_{2i}^{t,g} = (a + b\alpha)/(3\alpha - 1)$	
			a	b
α_{22}	α			
α_{23}	$0.71 - 0.14\alpha$	x_{21}^t	-1.985	0.984
α_{33}	$0.58 - 0.75\alpha$	x_{21}^g	0.501	0.984
x_e	-74.85	x_{22}^t	-0.777	0.228
x_0	-18.61	x_{22}^g	0.275	0.228
x_{01}	3.836	x_{23}^t	-0.486	2.342
x_{02}	3.015	x_{23}^g	-0.928	2.342
x_{11}	-2.859	x_{24}^t	-11.756	12.417
x_{12}	-3.784	x_{24}^g	-0.33	12.417
x_{13}	-1.531			

где S' – величина, рассчитываемая по аддитивной схеме (6):

$$S_\sigma = -R \sum_i \alpha_i \ln \sigma_i, \quad (8)$$

S_σ – энтропия, связанная с симметрией конформера (σ_i – число симметрии i -го конформера), $S_{\text{смеш}}$ – энтропия смешения конформеров [3–5]

$$S_{\text{смеш}} = -R \sum_i \alpha_i \ln \alpha_i. \quad (9)$$

Учитывая, что $\sigma_{\text{общ}} = \sigma_i g_i$ не зависит от конформации алкана, запишем неаддитивный вклад S^* в энтропию S° смеси конформеров как

$$S_f^\circ = S' - R \sum_i \alpha_i \ln \frac{\alpha_i}{g_i} - R \sigma_{\text{общ}}. \quad (10)$$

Если молекула алкана имеет энантиомеры, то необходимо также учитывать энтропию смешения двух хиральных пар, равную $R \ln 2$. Для алканов с несколькими хиральными центрами необходимо также учитывать и энтропию смешения диастереомеров, зависящую от их относительного содержания в смеси. При этом энтропии отдельных диастереомеров могут быть различными.

Если вращение вокруг С–С-связей считать независимым, то энтропию смешения конформеров

с учетом симметрии можно выразить следующим образом:

$$S^* = -R \sum_\rho (\alpha_\rho^1 \ln \alpha_\rho^1 + \alpha_\rho^2 \ln \alpha_\rho^2 + \alpha_\rho^3 \ln \alpha_\rho^3) - R \ln \sigma_{\text{общ}}, \quad (11)$$

где индекс ρ “пробегает” по всем С–С-связям алкана, а α_ρ^i – вероятность того, что связь ρ находится в i -том конформационном состоянии.

Если все n_0 связей С–С в алкане подразделить на n_{22}^* связей C_2-C_2 , n_{23}^* связей C_2-C_3 , n_{33}^* связей C_3-C_3 , образующих конформеры с *транс*- или *гош*-расположением атомов С и Н у связи C_i-C_j , и на $n' = n_0 - (n_{22}^* + n_{23}^* + n_{33}^*)$ остальных связей, то (11) запишется в виде

$$S^* = R n' \ln 3 - R n_{22}^* \left(\alpha_{22} \ln \alpha_{22} + (1 - \alpha_{22}) \ln \frac{1 - \alpha_{22}}{2} \right) - R n_{23}^* \left(\alpha_{23} \ln \frac{\alpha_{23}}{2} + (1 - \alpha_{23}) \ln (1 - \alpha_{23}) \right) - R n_{33}^* \left(\alpha_{33} \ln \alpha_{33} + (1 - \alpha_{33}) \ln \frac{1 - \alpha_{33}}{2} \right) - R \ln \sigma_{\text{общ}}, \quad (12)$$

и на основании (7) уже может быть использована для расчета энтропии S° алканов по аддитивной схеме.

Таблица 3. Значения постоянных уравнений (2) и (6) для расчета энтальпий образования (кДж/моль) и абсолютных энтропий (Дж/(моль К)) газообразных алканов с учетом их конформационного состава (с разным набором значений α_{22} , α_{23} , α_{33}) в стандартных условиях

Параметр	Значение по (6)	Значение по (2)	Параметр	Значение по (6)	Значение по (2)
$\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$			$S^\circ(298,16 \text{ К, г})$		
α_{22}	0.083	0.521	α_{22}	0.083	0.521 (0.162)
α_{23}	0.702	0.914	α_{23}	0.702	0.914 (0.379)
α_{33}	0.522	0.719	α_{33}	0.522	0.719 (0.023)
x_e	-74.85	-74.85	s_e	206.931	206.931
x_0	-18.61	-21.970	s_0	35.133	38.453
x_{01}	3.836	7.163	s_{01}	2.103	-0.498
x_{02}	3.015	2.673	s_{02}	-0.308	-0.473
x_{11}	-2.859	-2.877	s_{11}	-2.407	-2.777
x_{12}	-3.784	-2.799	s_{12}	-1.296	-2.197
x_{13}	-1.531	-1.087	s_{13}	-0.715	-1.110
x_{21}^i	2.531	1.734	s_{21}^i	-3.503	-0.958
x_{21}^g	-0.774	-0.001	s_{21}^g	0.482	
x_{22}^i	1.008	2.699	s_{22}^i	-3.646	-1.292
x_{22}^g	-0.390	-1.336	s_{22}^g	0.051	
x_{23}^i	0.389	2.547	s_{23}^i	-2.254	-2.407
x_{23}^g	0.977	0.217	s_{23}^g	-2.579	
x_{24}^i	14.267	-1.958	s_{24}^i	8.196	-0.710
x_{24}^g	-0.925	7.332	s_{24}^g	-5.476	
r	0.9998	0.9998	r	0.9999	0.9999
D_A	2.67	3.20	D_A	2.96	3.87

Примечание. Для расчета энтропий алканов использовался конформационный состав (α_{22} , α_{23} , α_{33}) молекул алканов, определенный по опытным значениям $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$ алканов (по (6) и данным табл. 2).

Для расчета энтропии S° алкана воспользуемся данными о конформационном составе (α_{22} , α_{23} , α_{33}), полученные при расчете по (6) энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$) алканов (см. табл. 2). Этих данных недостаточно. Подставляя в (12) разные значения значений α_{22} , α_{23} , α_{33} , получаем разные значения энтропии смешения (S^*) и соответственно – разные $\sum_{i=1}^N \Delta S_i^2 = \sum_{i=1}^N (S_i^{\text{опыт}} - S_i^{\text{расчет}})^2$, а из условия минимума этой суммы, найдем числовое значение $\alpha = 0.083$ (табл. 3) и числовые значения параметров (6) для оценки энтропии S° алкана. В табл. 3 приведены числовые значения параметров (6) для расчета энтальпий образования

(в кДж/моль) и абсолютных энтропий (Дж/(моль К)) газообразных алканов с учетом их конформационного состава (с разным набором α_{22} , α_{23} , α_{33}) в стандартных условиях и статистические характеристики результатов вычисления указанных свойств алканов.

Другим эффективным способом количественной оценки α_{22} , α_{23} и α_{33} является минимизация суммы квадратов отклонений

$$\Delta_S = \sum_i (S_i^{\text{опыт}} - S_i^{\text{расчет}})^2 \quad (13)$$

конформера алкана. Для энантиомеров и диастереомеров дополнительно учитывается энтропия их смешения, равная в данном приближении $Rn_{C_{хир}} \ln 2$, где $n_{C_{хир}}$ – число хиральных атомов углерода в алкане. Если слагаемое S' выражения (7) принять не зависящим от конформационного состава, то для вычисления S° алкана можно воспользоваться формулой (2).

Учитывая (2) и (12), получим систему линейных уравнений, каждое из которых имеет вид

$$S_0 = n_0 s_0 + n_{01} s_{01} + n_{02} s_{02} + n_{11} s_{11} + n_{12} s_{12} + n_{13} s_{13} + n_{21} s_{21} + n_{22} s_{22} + n_{23} s_{23} + n_{24} s_{24} + n_{22}^* s_{22}^* + n_{23}^* s_{23}^* + n_{33}^* s_{33}^*, \quad (14)$$

где $S_0 = S_{\text{расчет}}^\circ + R \ln \sigma_{\text{общ}} - Rn' \ln 3 - n_{C_{хир}} \ln 2$ – аддитивная характеристика, а

$$\begin{aligned} s_{22}^* &= -R \left(\alpha_{22} \ln \alpha_{22} + (1 - \alpha_{22}) \ln \frac{1 - \alpha_{22}}{2} \right), \\ s_{23}^* &= -R \left(\alpha_{23} \ln \frac{\alpha_{23}}{2} + (1 - \alpha_{23}) \ln \alpha_{23} \right), \\ s_{33}^* &= -R \left(\alpha_{33} \ln \alpha_{33} + (1 - \alpha_{33}) \ln \frac{1 - \alpha_{33}}{2} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

С использованием числовых значений параметров s_{22}^* , s_{23}^* и s_{33}^* , вычисляемых МНК, определяются α_{22} , α_{23} и α_{33} , удовлетворяющие (15). Каждому из этих уравнений при значениях $0 \leq s_{ij}^* < R \ln 3$ могут удовлетворять два различных значения α_{ij} (при $s_{ij}^* = R \ln 3$ – только одно значение; при других значениях s_{ij}^* решений нет). Для расчета ($\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$) алканов по (6) нами выбраны максимальные из возможных значения α_{22} , α_{23} и α_{33} (табл. 3).

Очевидно, что при таком подходе к вычислению свойства P алкана при среднем конформационном составе не обязательно производить перебор всех конформеров, с последующим вычислением их мольных долей и свойства P для каждого из конформеров. Если коэффициенты (n) схемы (6) считать постоянными¹, то прогнозируемые значения энтальпии ($\Delta_f H^\circ(298 \text{ К, г})$) алканов несмещенно оцениваются схемой (6), а дисперсия оценки – формулой

$$D_i = D_A [1 + \mathbf{n}_x (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{n}^T], \quad (16)$$

¹ Здесь при расчете термодимических свойств алканов коэффициенты n зависят от параметров (x) эффективных вкладов) схемы. Коэффициенты (n) можно считать постоянными в небольшом интервале, если $|dn/dx| \ll 1$.

где \mathbf{n}_x – вектор, состоящий из коэффициентов (n) схемы (6) для рассматриваемого алкана; \mathbf{A} – матрица коэффициентов n схемы (6) только для тех алканов, для которых значения свойства P найдены экспериментально, а

$$D_A = \frac{1}{N-m} \sum_{i=1}^N \Delta P_i^2, \quad (17)$$

где $\sum_{i=1}^N \Delta P_i^2 = \sum_{i=1}^N (P_i^{\text{опыт}} - P_i^{\text{расчет}})^2$ – сумма квадратов отклонений, N – число экспериментальных (реперных) данных для свойства P алканов, m – число параметров схемы (6). Все опытные данные предполагаются равнозначными и независимыми. Здесь под равнозначностью подразумевается предположение, что при известных точных значениях эффективных вкладов (x) схема (6) аппроксимирует свойство P алканов с одинаковой точностью.

Для нахождения 95%-ного доверительного интервала t среднеквадратическое отклонение ($D_i^{1/2}$) надо умножить на коэффициент Стьюдента. Здесь предполагается, что $\Delta P_i = (P_i^{\text{опыт}} - P_i^{\text{расчет}})$ – случайная величина с нормальным распределением, имеющая математическое ожидание, равное нулю и дисперсию, равную D_A .

Приведенные в табл. 1 и 3 параметры x_{rk} схем (2) и (6) для расчета энтальпий образования (кДж/моль) алканов в газовой фазе найдены МНК по опытным [6] значениям $\Delta H^\circ(298.16 \text{ К, г})$ 62 алканов от C_1 до C_{20} , а параметры s_{ik} схем (2) и (6) для расчета $S^\circ(298.16 \text{ К, г})$, в Дж/(моль К)) найдены по опытным значениям [7] $S^\circ(298.16 \text{ К, г})$ 57 алканов от C_1 до C_{20} .

В табл. 4 приведены результаты расчета $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$ алканов (без учета внутреннего вращения) по схеме (2) и два расчета по схеме (6) величины $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$ алканов с учетом их конформационного состава. Расчеты выполнены с использованием двух наборов значений α_{22} , α_{23} и α_{33} и параметров, приведенных в табл. 3. Для названия алканов использована номенклатура, предложенная в [8]. При расчете величин $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К, г})$ 62 алканов по (2) при 11 независимых переменных найдено (кДж/моль): среднеабсолютное отклонение $|\epsilon| = 1.37$, дисперсия $D = 3.84$ и максимальное отклонение $\epsilon_{\text{max}} = 5.57$ (для 3,3,6,6m8). При расчете величин $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$ 62 алканов по (6) статистические характеристики следующие:

1) $|\epsilon| = 0.91$ кДж/моль, $\sigma^2 = 1.97$ кДж²/моль², $\epsilon_{\text{max}} = 5.18$ (для 2,3,3m5) при $\alpha_{22} = 0.083$, $\alpha_{23} = 0.702$, $\alpha_{33} = 0.522$, полученных при 17 независимых переменных минимизацией суммы квадратов отклонений ($\Delta_H = \Delta_f H_{\text{опыт}}^\circ - \Delta_f H_{\text{расчет}}^\circ$) значений энтальпий

Таблица 4. Расчет по уравнениям (2) и (6) энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г})$) и абсолютных энтропий газообразных алканов с учетом их конформационного состава в стандартных условиях

Алкан	Опыт [6]	$-\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ К, г}), \text{ кДж/моль, расчет}$						Опыт [7]	$S^\circ(298.16 \text{ К, г}), \text{ Дж/(моль К), расчет}$			
		(2)	<i>t</i>	(6)	<i>t</i>	по (6)	<i>t</i>		по (6)	<i>t</i>	по (2)	<i>t</i>
		I		II		III			II		III	
-1	74.85	74.85	6.09	74.85	4.65	74.85	5.09	186.27	186.27	4.65	186.27	5.61
-2	84.68	85.40	4.82	85.79	4.27	82.49	4.75	229.49	231.37	4.28	229.49	5.61
-3	103.89	104.46	4.66	104.09	3.98	104.87	4.01	270.09	270.21	4.01	270.58	4.44
2m3	135.60	135.93	4.84	136.33	3.81	136.53	4.21	294.83	295.06	3.88	295.00	4.65
-4	126.23	124.17	4.56	125.24	3.54	125.29	3.86	310.23	310.10	3.57	310.29	4.27
2.2m3	168.49	170.46	4.97	168.26	3.88	168.61	4.42	306.60	306.33	4.14	304.77	4.91
-5	146.86	144.98	4.52	145.94	3.5	145.98	3.82	349.18	349.17	3.53	349.33	4.22
2m4	154.18	153.21	4.56	153.60	3.52	153.80	3.88	343.82	343.25	3.52	342.78	4.22
3m5	172.09	171.59	4.54	171.44	3.53	171.63	3.91	378.78	381.65	3.55	380.77	4.29
2.2m4	186.10	185.94	4.57	184.50	3.52	184.41	3.87	358.47	357.35	3.73	356.15	4.41
2m5	174.77	173.79	4.43	173.89	3.43	174.25	3.73	380.79	379.78	3.44	380.38	4.09
2.3m4	178.28	176.75	4.85	177.68	3.77	177.45	4.14	366.01	363.36	3.77	363.67	4.61
-6	167.03	165.78	4.49	166.63	3.47	166.66	3.78	388.66	388.25	3.49	388.37	4.18
3e5	189.33	191.06	4.52	189.86	3.59	190.03	3.91	411.56	410.25	3.59	408.95	4.45
3.3m5	201.17	202.51	4.66	201.25	3.6	201.35	3.95	399.97	399.55	3.77	398.71	4.48
2.3m5	198.03	194.90	4.57	195.25	3.51	194.92	3.86	414.33	411.76	3.52	411.73	4.26
2.4m5	201.71	201.05	4.87	201.58	3.86	200.76	4.11	396.91	398.58	3.86	397.67	4.5
2.2.3m4	204.47	204.60	4.60	205.16	3.7	204.59	4.08	383.51	384.65	3.74	384.23	4.45
2.2m5	205.85	203.58	4.48	205.58	3.49	204.94	3.8	392.93	391.74	3.81	395.10	4.18
-7	187.65	186.58	4.46	187.33	3.44	187.35	3.75	427.93	427.32	3.45	427.42	4.14
3m6	191.33	192.17	4.39	191.74	3.44	192.08	3.7	424.42	423.94	3.45	424.12	4.12
2m6	194.64	194.59	4.42	194.59	3.43	194.94	3.72	420.15	418.85	3.43	419.42	4.08
3m3e5	214.86	220.18	4.68	218.51	3.63	219.42	3.96	433.25	434.34	3.72	433.86	4.5
2m3e5	211.04	214.15	4.71	213.40	3.7	212.95	3.98	441.41	442.20	3.72	441.84	4.45
2.3.3m5	216.27	220.95	4.49	221.45	3.53	221.11	3.89	431.83	430.99	3.55	431.11	4.31
2.3.4m5	217.32	216.67	4.72	217.96	3.77	216.48	3.99	428.35	428.37	3.79	428.94	4.84
2.2.3m5	219.99	219.82	4.58	219.16	3.58	221.27	3.96	425.18	428.71	3.62	427.89	4.47
2.2.4m5	224.01	226.58	4.74	224.61	3.69	227.50	4.49	423.49	420.25	3.73	418.74	4.43
2.2.3.3m4	225.25	228.20	4.92	227.67	3.85	227.06	4.33	389.58	392.01	3.97	390.99	4.94
2m7	215.35	215.40	4.42	215.29	3.43	215.63	3.71	455.57	457.92	3.43	458.46	4.08
2.5m6	222.51	223.41	4.78	222.55	3.88	223.22	4.05	439.32	437.93	3.89	438.94	4.44
4m7	211.96	212.75	4.44	212.03	3.79	212.54	3.92	453.64	454.70	3.79	455.95	4.16
3e6	210.71	211.64	4.49	210.15	3.62	210.48	3.81	458.50	455.91	3.63	455.68	4.42
3.3m6	219.99	220.15	4.42	222.33	3.45	221.88	3.77	438.36	439.70	3.84	443.43	4.17
2.3m6	213.80	215.48	4.46	215.55	3.47	215.38	3.8	444.26	448.28	3.48	449.33	4.18
2.2m6	224.60	224.38	4.47	226.28	3.48	225.63	3.79	431.49	430.81	3.81	434.15	4.18
3m7	212.51	212.97	4.38	212.44	3.44	212.77	3.69	461.89	463.01	3.44	463.17	4.11
3.4m6	212.84	213.05	4.57	212.83	3.56	212.39	3.92	448.62	448.62	3.57	448.27	4.31
2.4m6	219.24	219.43	4.76	219.42	3.76	218.60	4.03	445.94	448.50	3.77	447.18	4.49
-8	208.61	207.39	4.44	208.03	3.41	208.04	3.73	467.04	466.39	3.42	466.46	4.11
3.3e5	239.41	238.95	5.15	236.27	4.14	238.64	4.71	461.54	460.31	4.19	460.18	5.12
2.3m3e5		238.40	4.69	238.26	3.66	238.77	4.21		467.52	3.7	468.18	4.59
2.4m3e5		235.69	5.61	235.83	4.44	234.15	4.9		463.05	4.52	463.36	5.64

Примечание. Для названия алканов использована номенклатура, предложенная Дж. Платтом [8]; *t* – 95%-ный доверительный интервал; I – расчет без учета внутреннего вращения; II – при $\alpha_{22} = 0.08$, $\alpha_{23} = 0.70$, $\alpha_{33} = 0.52$, III – при $\alpha_{22} = 0.52$, $\alpha_{23} = 0.91$, $\alpha_{33} = 0.72$.

образования $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{г})$ алканов с последующей минимизацией суммы квадратов отклонений (Δ_S) величин абсолютной энтропии $S^\circ(298 \text{ K})$ алканов при среднем конформационном составе алкана;

2) $|\varepsilon| = 1.06 \text{ кДж/моль}$, $\sigma^2 = 2,47 \text{ кДж}^2/\text{моль}^2$, $\varepsilon_{\text{max}} = 4.84$ (для 2,3,3m5) при $\alpha_{22} = 0.521$, $\alpha_{23} = 0.914$, $\alpha_{33} = 0.719$, полученных при 15 независимых переменных минимизацией суммы квадратов отклонений (Δ_S) величин $S^\circ(298 \text{ K})$, вычисляемых по (2) с учетом не аддитивной величины – энтропии смешения ($S_{\text{смеш}}$) конформеров и симметрии (S_σ) каждого конформера.

Сравнение результатов расчета $\Delta_f H^\circ$ алканов по (2) и (6) показывает преимущество формулы (6), учитывающей конформационный состав алканов. Кроме того, полученные параметры схемы (6) позволяют рассчитать свойства для отдельных конформеров алкана, например, оценить разность энергий поворотных изомеров [9, 10]. Из табл. 4 видно, что погрешности $\Delta = \Delta_f H_{\text{опыт}}^\circ - \Delta_f H_{\text{расчет}}^\circ$ расчета по схеме (6) находятся в пределах экспериментальной точности $\Delta_f H^\circ$ алканов.

В табл. 4 представлены также результаты двух расчетов по схеме (6) и (2) абсолютных энтропий $S^\circ(298.16 \text{ K}, \text{г})$ алканов с учетом их конформационного состава, полученных с использованием соответственно двух наборов α_{22} , α_{23} , α_{33} и параметров, приведенных в табл. 3. При расчете величин $S^\circ(298.16 \text{ K}, \text{г})$ 57 алканов по (6) статистические характеристики найдены следующими: $|\varepsilon| = 1.07 \text{ Дж/(моль K)}$, $\sigma^2 = 2.17 \text{ Дж}^2/(\text{моль K})^2$, $\varepsilon_{\text{max}} = 4.02$ (для 2,3,m6) при $\alpha_{22} = 0.083$, $\alpha_{23} = 0.702$, $\alpha_{33} = 0.522$, полученных при 16 независимых переменных. Из табл. 4 видно, что погрешности $\Delta = S_{\text{опыт}}^\circ - S_{\text{расчет}}^\circ$ расчета энтропии S° по схеме (6) находятся в пределах экспериментальной точности S° алканов.

При расчете $S^\circ(298.16 \text{ K}, \text{г})$ алканов по (2) получено: $|\varepsilon| = 1.17 \text{ Дж/(моль K)}$, $\sigma^2 = 2.97 \text{ Дж}^2/(\text{моль K})^2$, $\varepsilon_{\text{max}} = 5.07$ (для 3,3m6) при $\alpha_{22} = 0.521$, $\alpha_{23} = 0.914$, $\alpha_{33} = 0.719$ (при 14 независимых переменных).

Из статистических характеристик расчетов по (2) и (6) энтропии $S^\circ(298.16 \text{ K}, \text{г})$ алканов видно, что учет их конформационного состава позволяет рассчитывать свойство P смеси конформационных изомеров алканов с точностью, приемлемой для практики. Для каждой расчетной величины $\Delta_f H^\circ(298.16 \text{ K}, \text{г})$ и $S^\circ(298.16 \text{ K}, \text{г})$ алкана в табл. 4 приведен также 95%-ый доверительный интервал t .

Предложенные в работе способы определения отличий в свойствах конформеров алкана позволяют проследить, насколько при изменении пространственной ориентации атомов и связей в молекуле (в результате внутреннего вращения) изменяется величина свойства P алкана.

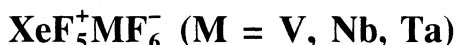
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Е.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230, № 2. С. 373.
2. Татевский В.М., Степанов Н.Ф., Яровой С.С. // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1964. № 5. С. 3.
3. Петров А.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 224 с.
4. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Филиппов В.А. Свойства веществ и строение молекул. Калинин: КГУ, 1977. С. 3.
5. Папулов Ю.Г. Статическая стереохимия и конформационный анализ. Калинин: КГУ, 1978. 78 с.
6. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. // Thermochemical data of organic compounds. L., N.Y.: Chapman and Hall, 1986. 550 с.
7. Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 256 с.
8. Platt J.R. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 328.
9. Смоленский Е.А., Кочарова Л.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 1. С. 135.
10. Смоленский Е.А., Кочарова Л.В. // Там же. 1982. Т. 264. № 1. С. 112.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145: 541.27

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ГЕКСАФТОРИДОВ КСЕНОНА



© 2003 г. А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон

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

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Ограниченным методом Хартри–Фока рассчитаны геометрические параметры молекул $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$ и $\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$. Их электронное строение и реакционная способность исследованы с помощью анализа распределения функции локализации электронов и параметров критических точек в распределении электронной плотности. Установлено, что на атоме переходного элемента наблюдается зависимость числа несвязывающих аттракторов от величины взаимодействия на линиях связи этого атома с атомами F. Найдено, что в распределении функции локализации электронов величина дисипативного аттрактора на линии взаимодействия “мостикового” атома F и атома Xe обратно пропорциональна величине этого взаимодействия.

Гексафторид ксенона XeF_6 взаимодействует со многими устойчивыми фторидами AF_x ($x = 1 \dots 6$) [1–3], образуя комплексные соединения с общей формулой $n\text{XeF}_6 \cdot \text{AF}_x$. В твердой фазе они обычно имеют, подобно XeF_6 , полимерную структуру [4, 5], а при нагревании легко разлагаются на составляющие их фториды XeF_6 и AF_x [1, 2]. Ввиду выраженной ионности, комплексные фториды гексафторида ксенона часто описывают формулой $\text{Xe}_5^+\text{AF}_{x+1}^-$ [1–3]. Синтез таких соединений, которые представляют интерес как перспективные комплексные фторокислители, сопряжен с большими техническими трудностями. В этой ситуации квантово-химические расчеты позволяют установить электронное строение и особенности межатомного взаимодействия этих соединений, что позволит оценить их относительную реакционную способность. В данной работе этот подход применен к исследованию соединений XeF_6 с пентафторидами переходных металлов пятой группы Периодической таблицы Менделеева, в которых в качестве элемента А выступают атомы V, Nb или Ta (ряд V–Nb–Ta). Строение и свойства этих комплексов в литературе представлены лишь рентгеноструктурным исследованием ионов XeF_5^+ и VF_6^- в соединении $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{VF}_6^-$ [6] и анализом колебательных спектров для $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$ [7] и $\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$ [8, 9].

также провели анализ их электронного строения в терминах распределения электронной плотности (ЭП) [10] и функции локализации электронов (ФЛЭ) [11].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Геометрические параметры исследуемых соединений оптимизированы ограниченным методом Хартри–Фока с использованием PC-версии [12] программного комплекса GAMESS(US) [13]. Базисные наборы взяты из [14]. Все соединения рассчитаны в симметрии C_{4v} . Для проверки правильности выбора симметрии для молекулы $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$ проведен дополнительный расчет в симметрии C_1 , подтвердивший симметрию C_{4v} . Полученные волновые функции использованы для расчета характеристик ЭП и ФЛЭ, для чего использовался модифицированный пакет программ AIMRAC [15], адаптированный для PC [16].

В атомах переходных металлов уже заметно проявляются релятивистские эффекты, учесть которые программное обеспечение не позволяет. К счастью, это не является критическим для наших целей. При учете релятивистских эффектов основные аттракторы в распределении ФЛЭ располагаются ближе к ядру, но их число не изменяется. Влияние релятивизма на валентные электроны значительно слабее и сделанные нами выводы не изменит.

Мы рассчитали геометрические параметры соединений $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$ и $\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$, а

Таблица 1. Оптимизированные равновесные параметры: длины связей (r , Å) валентные углы (α_1 и α_2 , град), полная энергия (E , а.е.), энергия связи $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$ ($E_{\text{св}}$, а.е.), дипольный момент (μ , D) и заряд (q , е, по Малликену) на атомах связи $\text{Xe}\cdots\text{F}-\text{A}$ и катионе XeF_5^+ в соединениях $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$ и $\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$. В скобках приведены усредненные данные рентгеноструктурного анализа кристалла $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{VF}_6^-$ [6] по длинам связей и углам

Параметр	$\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$
$r(\text{F}_1-\text{Xe})$	1.847	1.846	1.846
$r(\text{F}_{2-5}-\text{Xe})$	1.875	1.874	1.873
$r(\text{F}_{1-5}-\text{Xe})$	1.869 (1.813–1.866)	1.868	1.868
$r(\text{Xe}\cdots\text{F}_6)$	2.429 (2.538–2.575)	2.461	2.469
$r(\text{F}_6-\text{A})$	1.949 (1.812–1.823)	2.062	2.076
$r(\text{A}-\text{F}_{7-10})$	1.749	1.900	1.911
$r(\text{A}-\text{F}_{11})$	1.702	1.867	1.877
$r(\text{A}-\text{F}_{7-11})$	1.740 (1.717–1.741)	1.893	1.904
$\alpha_1(\text{F}_1-\text{Xe}-\text{F}_2)$	80.4 (78.3–79.8)	80.5	80.5
$\alpha_2(\text{F}_6-\text{Xe}-\text{F}_7)$	84.3 (85.8–90.5)	83.3	83.7
$-E$	9268.5534	13079.5093	23125.8796
$-E_{\text{св}}$	0.1630	0.1580	0.1567
	102.29*	99.15*	98.33*
μ	10.83	11.65	11.84
$q(\text{Xe})$	+2.54	+2.54	+2.54
$q(\text{F}_6)$	-0.77	-0.74	-0.78
$q(\text{A})$	+2.08	+2.54	+2.38
$q(\text{XeF}_5^+)$	+0.91 (+0.72)	+0.93	+0.93
$q(\text{AF}_6^-)$	-0.91 (-0.93)	-0.93	-0.93

* Значения $E_{\text{св}}$ приведены в ккал/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрическое строение. Оптимизированные геометрические параметры соединений $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$ и $\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$ представлены в табл. 1. На рис. 1 изображено строение молекулы $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$. Остальные комплексные фториды имеют близкую структуру, отличаясь длинами связей и величиной угла α_2 . Строение катиона XeF_5^+ во всех молекулах практически одинаково. Атомы F_i ($i = 2-5, 7-10$), расположенные вне линии связи $\text{F}_1-\text{Xe}\cdots\text{F}_6-\text{A}-\text{F}_{11}$, смещены в сторону атома F_1 (рис. 1, 2), поэтому валентные углы α_1 и α_2 значительно меньше 90 град. (от 80.4 до 84.3 град.). Вследствие этого наблюдается высокое значение дипольного момента рассматриваемых соединений, которое увеличивается в ряду $\text{V}-\text{Nb}-\text{Ta}$, изменяясь от 11.65 до 11.84 D. Смещение атомов F_i в направлении атома F_1 в ряду $\text{V}-\text{Nb}-\text{Ta}$ менее выражено, чем в ряду $\text{As}-\text{Sb}-\text{Bi}$ ($\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$,

$\text{XeF}_5^+\text{BiF}_6^-$) [17], поэтому дипольный момент комплекса в рассматриваемых молекулах на 2.10–2.42 D меньше. Атом F_6 , вовлеченный в связь $\text{Xe}\cdots\text{F}_6-\text{A}$, расположен ближе к атому А, при этом, в соединениях ряда $\text{V}-\text{Nb}-\text{Ta}$ длины связей F_6-A на 0.015–0.124 Å больше, а длина связи $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$ на 0.049–0.075 Å меньше. Следует отметить, что различие в длинах связей понижается с увеличением атомного номера элемента, и в соединениях $\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$ и $\text{XeF}_5^+\text{BiF}_6^-$ является уже незначительным.

По сравнению с рентгеноструктурными данными [6] квантово-химический расчет дает более высокие значения длин для связей $\text{Xe}-\text{F}_i$ ($i = 1-5$) и $\text{V}-\text{F}_i$ ($i = 7-11$) и меньшее значение для связей $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$ (табл. 1). Это обусловлено тем, что в структуре кристалла $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{VF}_6^-$ один анион VF_6^- взаимодействует с двумя катионами XeF_5^+ . Кроме того, в кристалле проявляется межмолекулярное взаимодействие.

Топологический анализ. Топологический анализ ЭП молекулы позволяет получить информацию о межатомных взаимодействиях по характеристикам критических точек ЭП, точек, в которых градиент ЭП равен нулю [10]. Существуют четыре типа невырожденных критических точек, среди которых с точки зрения анализа атомных взаимодействий наибольший интерес представляет точка $(3, -1)$, называемая “седловой”. Она имеет вид двухмерного аттрактора (седла) и располагается на линии связи, вследствие чего называется критической точкой связи (КТС). Значения ЭП и ее лапласиана в КТС характеризуют величину межатомного взаимодействия [10]. Эти величины приведены в табл. 2. В ряду соединений V–Nb–Ta значение лапласиана ЭП больше нуля, а ЭП уменьшается с 0.0514 до 0.0473 а.е., что свидетельствует о снижении силы связи Xe–F₆ и увеличении реакционной способности комплекса.

Другой метод исследования электронного распределения основан на анализе ФЛЭ [11]. Эта функция отражает пространственную локализацию электронных пар в атомах, молекулах и кристаллах [11, 18–23] и имеет вид $\eta = 1/(1 + [D_\sigma(r)/D_\sigma^0(r)]^2)$ [18], где D_σ характеризует кинетическую энергию электронов с одинаковым σ -спином. Величина $D_\sigma > 0$ увеличивается с повышением локальной кинетической энергии и принимает низкие значения в областях, где отталкивание электронов в соответствии с принципом Паули невелико. Другими словами, D_σ мало там, где электроны либо неспарены, либо формируют пары с антипараллельным спином, тогда как высокие значения D_σ наблюдаются в местах сближения электронов с параллельным спином; D_σ^0 – кинетическая энергия однородного электронного газа с плотностью ρ_σ .

В топологии ФЛЭ выделяют бассейны аттракторов, в каждом из которых может быть найдена, как минимум, одна электронная пара [18, 20–22]. Различают два вида бассейнов. Остовные бассейны $S(X)$ локализованы вблизи ядер X , в то время как валентные бассейны проявляются в местах расположения химических связей и неподеленных электронных пар [21]. Границы между валентными и остовными бассейнами определяют “синаптический порядок” [21] валентного бассейна. Этот параметр характеризует число остовов, с которыми валентный бассейн имеет общие границы. Валентный бассейн $V(X, Y)$, соответствующий положению связывающей электронной пары между атомами X и Y , имеет второй синаптический порядок и является дисинаптическим аттрактором, в то время как бассейн неподеленной электронной пары $V(X)$ – моносинаптическим.

Области с $\eta > 0.5$ на картах ФЛЭ, наглядно показывают места локализации электронных пар. Их определение дает возможность объяснить

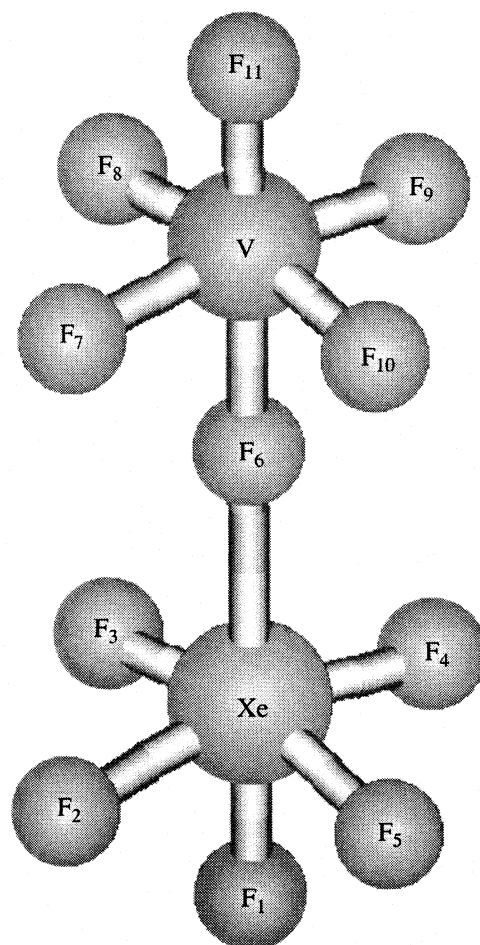


Рис. 1. Геометрическое строение молекулы $XeF_5^+VF_6^-$.

особенности межатомного взаимодействия и оценить реакционную способность исследуемых соединений. Преимуществом распределения ФЛЭ по сравнению с лапласианом ЭП является удобный интервал определения функции $\{0;1\}$.

Распределение ФЛЭ для соединений ряда V–Nb–Ta построено в плоскости, проходящей через атомы F₁, Xe, F₂, F₄, F₆, A, F₇, F₉, F₁₁ (рис. 1, 2). Поскольку через атомы F₁, Xe, F₆, A, F₁₁ проходит ось вращения четвертого порядка, то детали распределения ФЛЭ на атомах F₃, F₅, F₈, F₁₀, не попавших в плоскость рис. 2, аналогичны таковым на атомах F₂, F₄, F₇, F₉. Несмотря на то, что молекулы $XeF_5^+VF_6^-$, $XeF_5^+NbF_6^-$ и $XeF_5^+TaF_6^-$ имеют схожую геометрическую структуру, анализ распределения ФЛЭ выявило для них разное количество аттракторов (рис. 2). В каждой молекуле обнаружены 13 остовных аттракторов, т.е. $S(A)$, $S(Xe)$ и $S(F_{1-11})$, которые соотносятся с локализацией электронных пар соответствующих атомных остовов, пять валентных дисинаптических аттракто-

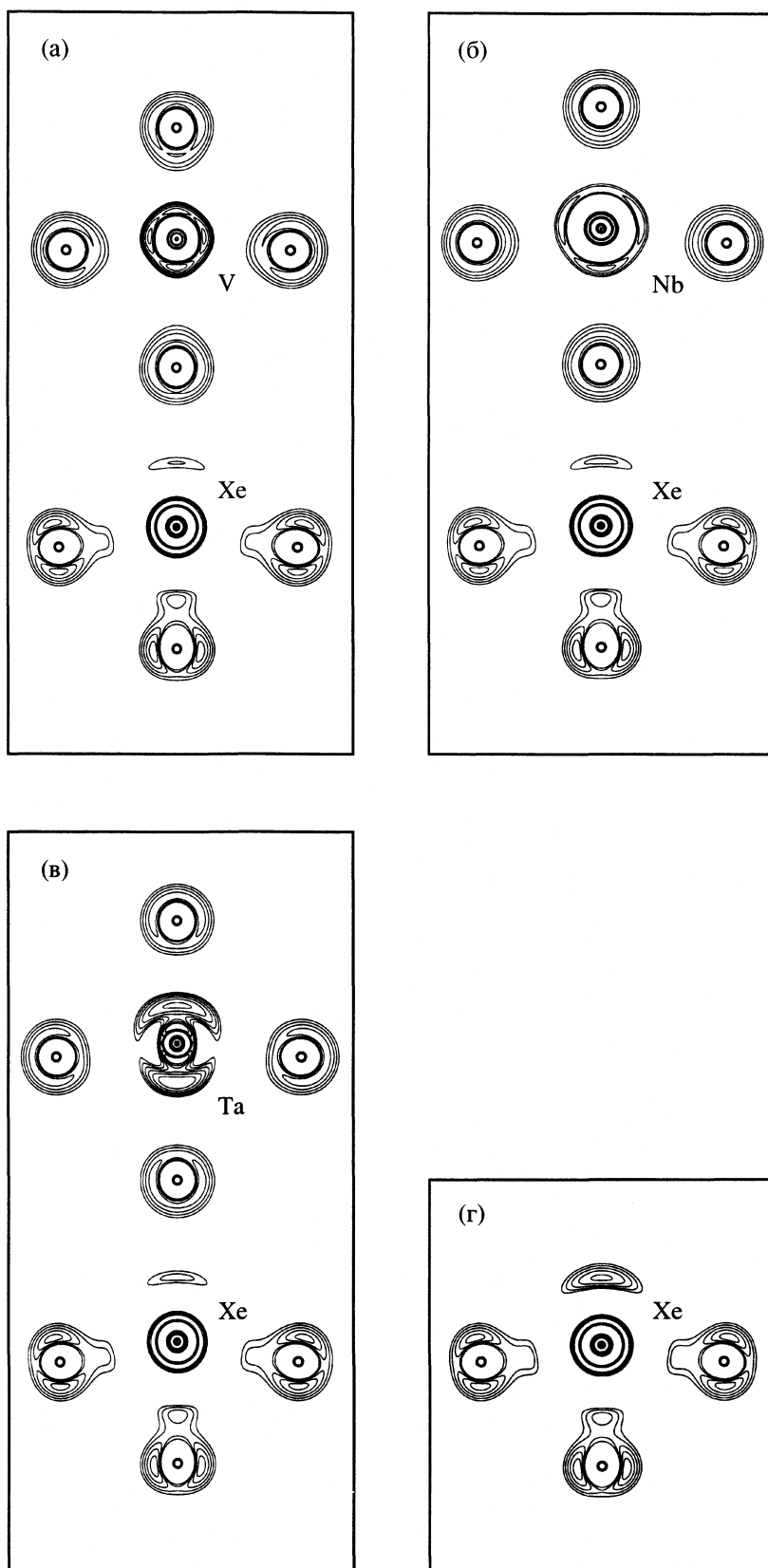


Рис. 2. Карты распределения ФЛЭ для соединений $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$ (а), $\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$ (б), $\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$ (в) и катиона XeF_5^+ (г). Изолинии имеют значения $\eta = 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75$.

ров $V(F_i, Xe)$, расположенных на связях F_i-Xe ($i = 1-5$) и валентные моносинаптические аттракторы: $V(F_{1-5})$, по два для каждого атома F. На линии связи $Xe \cdots F_6$ расположен аттрактор $V(Xe, F_6)$, а близ атомов металла – $V(A)$. При этом, у атома V найдено шесть аттракторов (два из которых не показаны на рис. 2, так как располагаются вне плоскости сечения в направлении атомов F_8 и F_{10}), на атоме Nb – три аттрактора, а на атоме Ta – только два ярко выраженных.

Можно заключить, что наиболее прочно связаны атомы Xe и F_1 , между которыми находится аттрактор $V(F_1, Xe)$, имеющий среди дисинаптических аттракторов самое высокое значение η . Атомы F_i ($i = 2-5$) менее активно взаимодействуют с атомом Xe, вследствие чего локализация электронных пар в аттракторах $V(F_i, Xe)$ выражена слабее (рис. 2).

Для детального анализа и получения численных значений, допускающих сопоставление с результатами расчетов аналогичных соединений [17], целесообразно рассмотреть фрагмент с участием “мостикового” атома фтора $Xe \cdots F_6-A$. Отрицательное значение энергии связи $Xe \cdots F_6$, рассчитанной по формуле $E_{св} = E(XeF_5^+ AF_6^-) - E(XeF_5^+) - E(AF_6^-)$, уменьшается в ряду V-Nb-Ta (102.29–99.15–95.33 а.е., табл. 1). Это свидетельствует о снижении силы межатомного взаимодействия и, следовательно, об увеличении реакционной способности молекулы. Таким образом, наибольшей реакционной способностью среди трех исследуемых комплексов фторидов обладает соединение $XeF_5^+ TaF_6^-$. Заметим, что отрицательное значение $E_{св}$ этих молекул больше, чем в соединениях ряда As-Sb-Bi [17], на 4.39–5.71 ккал/моль.

Поскольку структурный компонент XeF_5^+ обладает, практически, одинаковым строением и картиной локализации электронов (табл. 1, рис. 2), то величина взаимодействия атомов Xe и F_6 существенно зависит от природы атома A, с которым атом F_6 также образует химическую связь. Количественные характеристики фрагмента $Xe \cdots F_6-A$: расстояние $R = r' + r''$, длины связей $Xe-A_6$ (r') и F_6-A (r''), а также основные характеристики КТС в распределении ЭП представлены в табл. 2. Переменные с одним штрихом (r' , КТС X' , расстояние от нее до атома ксенона x' , ЭП ρ' , лапласиан ЭП $\nabla^2 \rho'$ и его собственные значения λ'_{1-3}) относятся к компоненту $Xe \cdots F_6$, а переменные с двумя штрихами (r'' , X'' , x'' , ρ'' , $\nabla^2 \rho''$, λ''_{1-3}) – к компоненту F_6-A .

В ряду V-Nb-Ta расстояние R во фрагменте $Xe \cdots F_6-A$ и длины составляющих его связей $Xe \cdots F_6$ и F_6-A увеличиваются (табл. 2), причем

Таблица 2. Параметры критических точек в распределении электронной плотности вдоль фрагмента $Xe \cdots F_6-A$ (геометрические параметры измеряются в Å, а остальные – в а.е.)

Параметр	$XeF_5^+ VF_6^-$	$XeF_5^+ NbF_6^-$	$XeF_5^+ TaF_6^-$
R	4.378	4.523	4.545
r'	2.429	2.461	2.469
r''	1.949	2.062	2.076
x'	1.3658	1.3834	1.3900
x''	0.9722	1.0836	0.1512
ρ'	0.0514	0.0484	0.0473
ρ''	0.0876	0.0846	0.0759
$-\lambda'_{12}$	0.0604	0.0568	0.0549
$-\lambda''_{12}$	0.1591	0.1383	0.1109
λ'_3	0.3453	0.3268	0.3202
λ''_3	0.8021	0.7316	0.9230
$\nabla^2 \rho'$	0.2245	0.2132	0.2104
$\nabla^2 \rho''$	0.4839	0.4551	0.7011

разница в величинах R для фрагментов $Xe \cdots F_6-V$ и $Xe \cdots F_6-Nb$ в 2–8 раз больше, чем между $Xe \cdots F_6-Nb$ и $Xe \cdots F_6-Ta$. Заметим, что в молекулах ряда As-Sb-Bi величина r' выше на 0.025–0.075 Å и изменяется не так сильно [17].

На линии связи $Xe \cdots F_6$ расположен валентный аттрактор $V(Xe, F_6)$, который аналогичен моносинаптическому аттрактору $V(Xe)$ в катионе XeF_5^+ (рис. 2г). При образовании связи $Xe \cdots F_6$ аттрактор $V(Xe)$ значительно уменьшается в размерах, но сохраняет место локализации и форму. Этот аттрактор представляет собой особый интерес, так как он расположен на самой длинной (табл. 1) связи $Xe \cdots F_6$, энергией которой в значительной мере определяется реакционная способность молекулы. В ряду соединений V-Nb-Ta значение ЭП в КТС уменьшается с 0.0514 до 0.0473 а.е., а энергия связи $E_{св}$ понижается с 0.1630 до 0.1567 а.е. Это указывает на уменьшение взаимодействия атомов. В то же время, степень локализации электронов в бассейне валентного аттрактора $V(Xe, F_6)$ немного увеличивается (рис. 2).

Таким образом, увеличение объема аттрактора $V(Xe, F_6)$ происходит при уменьшении межатомного взаимодействия. Аналогичная ситуация проявляется и на аттракторах $V(A)$, наибольший по объему из которых в каждой молекуле находится на линии самой длинной и слабой связи атома A (F_6-A) (рис. 2а,б,в). С ростом размера атома A наблюдается увеличение длины связи $Xe \cdots F_6$ с 2.429 до 2.469 Å и уменьшение ЭП в КТС с 0.1018

до 0.0800 а.е. Это говорит об уменьшении силы связи F_6-A , особенно существенном в случае F_6-Ta . При этом, наблюдается увеличение бассейнов аттракторов $V(Ta)$. Из сказанного можно сделать вывод, что объем бассейна валентного аттрактора, расположенного на линии связи и значительно смещенного к одному из атомов, находится в обратной зависимости от силы межатомного взаимодействия. Уменьшение числа моносинаптических аттракторов на атомах V, Nb и Ta (рис. 2а,б,в), возможно, связано с уменьшением этого взаимодействия. Укажем, что в соединениях ряда As-Sb-Bi таких аттракторов либо вовсе нет (As, Sb), либо они очень слабо выражены (Bi) [17].

Отчетливо выраженные моносинаптические аттракторы близ атомов F_i при ($i = 1-5$) (рис. 2), указывают места локализации неподеленных электронных пар. Благодаря им атомы F_i ($i = 1-5$) являются реакционными центрами и могут образовывать донорно-акцепторные связи.

Локализация электронных пар в бассейне $V(Xe, F_6)$, высокая полярность связи $Xe \cdots F_6$ и пространственная открытость позволяют атому Xe быть центром нуклеофильной атаки. С другой стороны, на атомах F_i ($i = 1-5$) расположен центр электрофильной атаки. Эта особенность характерна для всех соединений типа $XeF_5^+AF_6^-$ и является причиной того, что они легко образуют связи с участием "мостиковых" атомов фтора [6, 17], а в твердой фазе, подобно XeF_6 [24], формируют сложную полимерную структуру [1, 2, 6].

Кроме того, реакционным центром может также являться атом Ta. Его положение пространственно не так выгодно для нуклеофильной атаки как у атома Xe, но он обладает высоким положительным зарядом +2.38 и отчетливо выраженными валентными аттракторами $V(Ta)$.

Таким образом, слабое межатомное взаимодействие атомов Xe и F_6 приводит к значительному смещению валентного дисинаптического аттрактора $V(Xe, F_6)$, причем, уменьшение силы взаимодействия приводит к увеличению максимума этого аттрактора. По величине данного аттрактора можно судить о силе межатомного взаимодействия. Наибольшей реакционной способностью среди комплексных фторидов ряда V-Nb-Ta обладает соединение $XeF_5^+TaF_6^-$. Однако, в целом, со-

единения ряда V-Nb-Ta уступают по реакционной способности соединениям ряда As-Sb-Bi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bartlett N., Sladky F.O. // The Chemistry of the Monoatomic Gases. 1973. V. 4. P. 316.
2. Bartlett N., Sladky F.O. // Comprehensive Inorg. Chem. / Ed. by Bailar J.C., Trotman A.F. N.Y.: Pergamon Press, 1973. V. 1. P. 213.
3. Набуев Ш.Ш. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 12. С. 2016.
4. Gasner E.L., Claassen H.H. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1937.
5. Holoway J.H. // Chem. Britain. 1987. V. 23. № 6. P. 658.
6. Benkic P., Golic L., Koller J., Zemva B. // Acta Chim. Slov. 1999. V. 46(2). P. 239.
7. Jesih A., Zemva B., Slivnik J. // J. Fluorine Chem. 1982. V. 19. P. 221.
8. Zemva B., Slivnik J. // Ibid. 1976. V. 8. № 4. P. 369.
9. Zemva B., Golic L., Slivnik J. // Vestn. Slov. Kem. Drus. 1983. V. 30. P. 365.
10. Бейдер П. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 p.
11. Becke A.D., Edgecombe K.E. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5397.
12. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
13. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
14. Koga T., Tatewaki H., Shimazaki T. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 328. P. 437.
15. Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.H. // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. P. 317.
16. Бобров М.Ф., Яковлев М.В. // Успехи в химии и химической технологии. Тез. докл. Вып. XIV. Ч. 3. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2000. С. 61.
17. Цветков А.В., Бобров М.Ф., Цирельсон В.Г. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1459.
18. Savin A., Silvi B., Colonna F. // Can. J. Chem. 1996. V. 74. P. 1088.
19. Savin A., Jepsen O., Flad J. et al. // Angew. Chem. 1992. B. 31. S. 187.
20. Silvi B., Savin A. // Nature (L.). 1994. V. 371. P. 683.
21. Kohout M., Savin A. // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 60. P. 857.
22. Nowry S., Colonna F., Savin A., Silvi B. // J. Mol. Struct. 1998. V. 450. P. 59.
23. Tsirelson V.G., Stash A.I. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. P. 142.
24. Burbank R.D., Jones G.R. // Sci. 1970. V. 168. P. 248.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

СИЛОВОЕ ПОЛЕ ДЛЯ НЕПЛОСКИХ КОЛЕБАНИЙ ПОРФИНА

© 2003 г. К. В. Березин, В. В. Нечаев

Саратовский государственный университет

Поступила в редакцию 30.01.2002 г.

Методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G** выполнен расчет силового поля и частот нормальных колебаний порфина для пяти изотопомеров. Проведено масштабирование силовых постоянных для неплоских колебаний в независимых естественных координатах. Введены координаты симметрии и получено силовое поле для неплоских колебаний молекулы порфина в независимых координатах симметрии. На основании анализа специальной матрицы, аналогичной матрице Душинского, и распределения потенциальной энергии предложено новое соотношение частот колебаний для молекулы порфина -d₂ в типе симметрии B_{1u}.

Свободное основание порфина – это один из наиболее простых по строению представителей широкого класса молекул порфиринов. Интерпретация его колебательных спектров и установление надежного силового поля необходимы для понимания колебательной динамики металлокомплексов порфиринов биологического происхождения таких как, например, гем, хлорофилл, медьсодержащие тетрапиррольные циклы [1]

Предшествующие расчеты нормальных колебаний порфина [2–4] базировались на решении обратной спектральной задачи по известным экспериментальным частотам обычной молекулы и трех ее дейтерозамещенных аналогов и были ограничены плоскими колебаниями. Анализ неплоских нормальных колебаний порфина затрудняется малым числом известных опытных частот и сравнительно большими размерами молекулы.

Существенный прогресс в получении силовых полей многоатомных молекул прямыми квантово-механическими расчетами на базе теории функционала плотности [5–7] и применения техники масштабирования Пулаи [8–12], а также возрастание мощности компьютеров позволяют систематически исследовать колебательные состояния порфиринов [13, 14].

В [15–17] выполнен расчет силового поля порфина в приближении гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G*, с последующим масштабированием по методике [8] и предложены новые отнесения в спектрах ИК-поглощения [18] и КР [17] изотопомеров -d₀, -d₂, -d₄, -d₁₂, -¹⁵N₄.

В настоящей работе нами проведен квантово-механический расчет (DFT/B3LYP) с использованием более широкого базисного набора гауссовских функций 6-31G** [19] и получено силовое поле молекулы порфина в независимых координатах симметрии. Полученные собственные вектора колебательной задачи в координатах симметрии могут быть использованы для дальнейшего анализа тонкоструктурных вибронных спектров.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Молекула порфина является плоской, поэтому ее плоские и неплоские колебания можно рассматривать независимо. Полный набор естественных координат, описывающий неплоские колебания молекулы порфина, представлен на рис. 1. Он содержит 50 координат и является зависимым. Анализ линейных зависимостей, проведенный с помощью программы автоматизированного исключения зависимых координат [20], показал, что все линейные зависимости связаны с условиями цикличности в пяти кольцевых структурах – четырех пиррольных и одной внутренней порфиновой, образованной метиновыми связями СС и пиррольными связями СN. В каждом кольце имеется три линейно зависимых координаты, поэтому полное число линейных зависимостей составляет 15. Тем самым в минимальном базисе 35 естественных координат являются независимыми, что соответству-

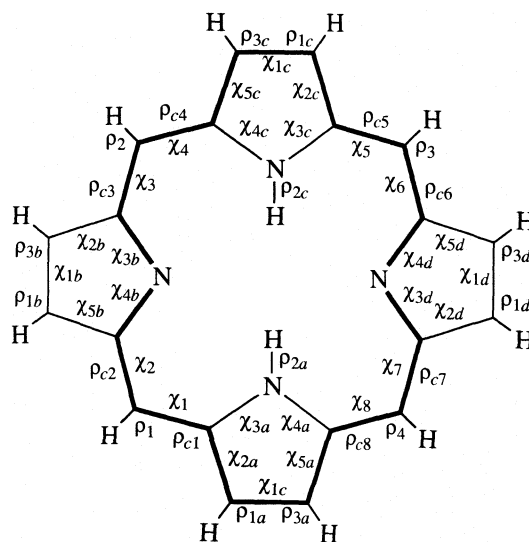


Рис. 1. Полный набор естественных координат, описывающий неплоские колебания молекулы порфина.

ет числу неплоских колебаний порфина $N - 3 = 35$, где N – число атомов.

Молекула порфина принадлежит к группе симметрии D_{2h} . Распределение 35 неплоских колебаний по типам симметрии имеет вид $8B_{3g} + 9B_{2g} + 8A_u + 10B_{1u}$. Используя методы теории групп [21], были составлены 50 координат симметрии и с помощью программы [20] установлены 35 независимых координат симметрии, которые представлены ниже:

Тип симметрии B_{3g}

$$S_1 = (\rho_{1a} - \rho_{1c} + \rho_{3c} - \rho_{3a})/2$$

$$S_2 = (\rho_{1b} - \rho_{1d} + \rho_{3b} - \rho_{3d})/2$$

$$S_3 = (\rho_1 - \rho_3 + \rho_2 - \rho_4)/2$$

$$S_4 = (\rho_{c1} - \rho_{c5} + \rho_{c4} - \rho_{c8})/2$$

$$S_5 = (\chi_{2a} - \chi_{2c} - \chi_{5c} + \chi_{5a})/2$$

$$S_6 = (\chi_{3b} - \chi_{3d} - \chi_{4b} + \chi_{4d})/2$$

$$S_7 = (\chi_1 - \chi_5 - \chi_4 + \chi_8)/2$$

$$S_8 = (\chi_2 - \chi_6 - \chi_3 + \chi_7)/2$$

Тип симметрии B_{2g}

$$S_9 = (\rho_{1a} - \rho_{1c} - \rho_{3c} + \rho_{3a})/2$$

$$S_{10} = (\rho_{1b} - \rho_{1d} - \rho_{3b} + \rho_{3d})/2$$

$$S_{11} = (\rho_1 - \rho_3 - \rho_2 + \rho_4)/2$$

$$S_{12} = (\rho_{2a} - \rho_{2c})/\sqrt{2}$$

$$S_{13} = (\rho_{c2} - \rho_{c6} - \rho_{c3} + \rho_{c7})/2$$

$$S_{14} = (\chi_{2b} - \chi_{2d} + \chi_{5b} - \chi_{5d})/2$$

$$S_{15} = (\chi_{3a} - \chi_{3c} + \chi_{4c} - \chi_{4a})/2$$

$$S_{16} = (\chi_1 - \chi_5 + \chi_4 - \chi_8)/2$$

$$S_{17} = (\chi_2 - \chi_6 + \chi_3 - \chi_7)/2$$

Тип симметрии A_u

$$S_{18} = (\rho_{1a} + \rho_{1c} - \rho_{3c} - \rho_{3a})/2$$

$$S_{19} = (\rho_{1b} + \rho_{1d} - \rho_{3b} - \rho_{3d})/2$$

$$S_{20} = (\rho_1 + \rho_3 - \rho_2 - \rho_4)/2$$

$$S_{21} = (\rho_{c1} + \rho_{c5} - \rho_{c4} - \rho_{c8})/2$$

$$S_{22} = (\rho_{c2} + \rho_{c6} - \rho_{c3} - \rho_{c7})/2$$

$$S_{23} = (\chi_{2a} + \chi_{2c} + \chi_{5c} + \chi_{5a})/2$$

$$S_{24} = (\chi_{2b} + \chi_{2d} + \chi_{5b} + \chi_{5d})/2$$

$$S_{25} = (\chi_1 + \chi_5 + \chi_4 + \chi_8)/2$$

Тип симметрии B_{1u}

$$S_{26} = (\rho_{1a} + \rho_{1c} + \rho_{3c} + \rho_{3a})/2$$

$$S_{27} = (\rho_{1b} + \rho_{1d} + \rho_{3b} + \rho_{3d})/2$$

$$S_{28} = (\rho_1 + \rho_3 + \rho_2 + \rho_4)/2$$

$$S_{29} = (\rho_{2a} + \rho_{2c})/\sqrt{2}$$

$$S_{30} = (\rho_{c1} + \rho_{c5} + \rho_{c4} + \rho_{c8})/2$$

$$S_{31} = (\rho_{c2} + \rho_{c6} + \rho_{c3} + \rho_{c7})/2$$

$$S_{32} = (\chi_{3a} + \chi_{3c} - \chi_{4c} - \chi_{4a})/2$$

$$S_{33} = (\chi_{3b} + \chi_{3d} - \chi_{4b} - \chi_{4d})/2$$

$$S_{34} = (\chi_1 + \chi_5 - \chi_4 - \chi_8)/2$$

$$S_{35} = (\chi_2 + \chi_6 - \chi_3 - \chi_7)/2$$

Введение координат симметрии делает излишним введение локально симметризованных коор-

динат в виде линейных комбинаций естественных координат. Поэтому в отличие от [16, 17], масштабирование силового поля порфина проводилось в естественных координатах. Естественные координаты были разделены на группы: $\rho_{\text{СНпиррольные}}$, ρ_{NH} , $\rho_{\text{СНметиновые}}$, $\rho_{\text{ССметиновые}}$, χ и для каждой группы подбирался свой масштабирующий множитель: 0.9562, 0.9270, 0.9593, 0.9270, 0.9710 соответственно.

Масштабирование силового поля в естественных координатах имеет ряд преимуществ по сравнению с масштабированием силового поля в симметризованных координатах: во-первых, исключается введение локально симметризованных координат, во-вторых, сохраняя группу независимых естественных координат при переходе к родственным соединениям, можно легко переносить в них и масштабирующие множители, в-третьих, результаты, полученные в данной работе, и их сравнение с данными работы [16, 17] показывают, что согласие вычисленных и опытных частот оказывается лучше при масштабировании силового поля в независимых естественных координатах. Аналогичный вывод был сделан в [22], в которой масштабирование силового поля порфина [16, 17] проведено в зависимых естественных координатах.

Расчет силовых постоянных в независимых координатах симметрии выполнялся по следующей схеме. Сначала вычислялись амплитуды декартовых смещений атомов R_α ($\alpha = x, y, z$) с использованием масштабированного силового поля в независимых естественных координатах. Затем вычислялась форма колебаний L в независимых координатах симметрии

$$L = \mathbf{BR} = B_x R_x + B_y R_y + B_z R_z,$$

где \mathbf{B} – матрица b -векторов в независимых координатах симметрии. И, наконец, находилось силовое поле K в независимых координатах симметрии

$$K = (L^{-1})^T \Lambda L^{-1},$$

где Λ – диагональная матрица квадратов вычисленных частот, а L^{-1} – обратная матрица форм колебаний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета частот неплоских колебаний порфина и его пяти изотопомеров, принадлежащих к группе симметрии D_{2h} , представлены в табл. 1, 2. Наш расчет подтвердил отнесение частот колебаний, предложенное в [16, 17].

Опытные частоты колебаний изотопического типа $^{15}\text{N}_4$ не включались в процесс масштабирования. Как видно из табл. 1 для этого изотопического типа согласие вычисленных частот с экспериментальными оказалось очень хорошим, что можно рассматривать как дополнительное подтверждение надежности метода масштабирования

Таблица 1. Вычисленные (значения в скобках) и экспериментальные [16] частоты (см^{-1}) для неплоских колебаний типа симметрии B_{1u} молекулы порфина и его изотопомеров

Порфин	$-d_2$	$-d_4$	$-d_8$	$-d_{12}$	$-^{15}\text{N}_4$
852 (853)	853 (853)	799 (798)	847 (846)	764 (759)	852 (853)
785 (785)	(781)	(781)	753 (753)	745 (745)	783 (785)
773 (775)	762 (761)	745 (745)	722 (723)	709 (709)	774 (773)
731 (728)	540 (533)	699 (699)	(703)	635 (632)	731 (727)
691 (695)	693 (695)	647 (647)	566 (561)	563 (561)	686 (690)
639 (639)	(646)	627 (626)	(542)	(541)	(633)
335 (333)	(333)	(302)	(331)	(300)	(332)
219 (208)	(207)	(208)	(202)	(202)	(203)
(96)	(95)	(96)	(92)	(92)	(95)
(54)	(54)	(54)	(51)	(51)	(54)

ния и полученных значений самих множителей. Силловые константы для неплоских колебаний молекулы порфина в независимых координатах симметрии представлены в табл. 3.

Большинство неплоских колебаний порфина и его изотопомеров являются делокализованными по координатам, на что указывает анализ форм колебаний и непосредственный расчет распределения потенциальной энергии. В связи с этим затрудняется соотнесение ряда частот колебаний в изотопомерах. Более подробного рассмотрения заслуживает соотнесение частот в типе симметрии B_{1u} молекулы порфина и его изотопомера $-d_2$.

Проблема соотнесения частот в типе симметрии B_{1u} связана с наличием у изотопомера $-d_2$ в этом типе характеристического неплоского колебания связей N–D, с частотой $540 (533)^1 \text{ см}^{-1}$. Из этого следует, что одно из нехарактеристических колебаний порфина, относящихся к типу симметрии B_{1u} , становится характеристическим при переходе к изотопомеру $-d_2$. Из соотнесения, предложенного в [16], следует, что характеристическим при переходе к изотопомеру $-d_2$ становится неплоское колебание порфина с частотой $785 (785) \text{ см}^{-1}$, а для колебания $731 (728) \text{ см}^{-1}$ должен наблюдаться сильный, 54 см^{-1} , обратный изотопный сдвиг [23].

Анализ распределения потенциальной энергии по координатам в типе симметрии B_{1u} не дает возможности провести однозначное соотнесение частоты характеристического колебания изотопомера $-d_2$, поскольку в ИК-спектре порфина наблюдаются два колебания 785 и 731 см^{-1} , которые имеют близкое распределение потенциальной энергии по координатам.

Для проверки соотнесения [16] было проведено исследование поведения частот и форм колебаний в зависимости от изменения массы изотопозамещающих атомов. При расчете масса атомов изменялась с шагом 0.001 а.е. от водорода до

дейтерия. График изменения частот для пяти неплоских колебаний при переходе от порфина к изотопомеру $-d_2$ в типе симметрии B_{1u} представлен на рис. 2.

Таблица 2. Вычисленные частоты (см^{-1}) для неплоских колебаний типов симметрии B_{3g} , B_{2g} , и A_u молекулы порфина и его изотопомеров

Порфин	$-d_2$	$-d_4$	$-d_8$	$-d_{12}$	$-^{15}\text{N}_4$
Тип симметрии B_{3g}					
896	896	893	745	770	896
842	842	621	847	655	842
774	774	788	740	741	772
700	700	715	618	599	697
665	665	678	551	550	664
435	435	412	413	392	434
204	204	198	200	194	202
135	135	134	130	129	134
Тип симметрии B_{2g}					
892	892	888	741	771	892
844	844	602	848	721	844
773	770	790	704	650	772
693	693	730	637	594	692
665	663	665	623	629	663
607	456	612	545	545	604
422	421	403	399	381	421
183	182	177	178	173	182
127	123	127	123	122	125
Тип симметрии A_u					
899	899	893	733	774	899
888	888	887	751	751	888
833	833	737	850	672	833
691	691	597	647	585	691
676	676	679	607	608	676
473	473	456	438	425	473
292	292	292	273	273	292
66	66	63	64	62	66

¹ В скобках указаны частоты, вычисленные с использованием масштабированного силового поля.

Таблица 3. Силовые константы для неплоских колебаний молекулы порфина (10^6 см^{-2}) в независимых координатах симметрии

S_i	S_{18}	S_{19}	S_{20}	S_{21}	S_{22}	S_{23}	S_{24}	S_{25}	A_u		
S_1	0.781	-0.002	0.002	-0.061	-0.003	-0.671	0.006	0.020	S_{18}		
	0.782	0.772	-0.001	0.012	0.032	0.003	-0.622	-0.021	S_{19}		
	0.000	0.540	0.703	0.373	0.196	0.089	-0.127	-0.404	S_{20}		
	0.003	0.024	0.698	1.104	0.132	0.316	-0.138	-0.391	S_{21}		
	-0.059	0.012	0.263	1.008	0.864	0.033	-0.220	-0.208	S_{22}		
	-0.670	0.009	0.057	0.294	1.530	1.527	-0.027	-0.149	S_{23}		
	-0.002	0.082	0.097	0.003	-0.041	0.765	1.385	0.195	S_{24}		
	0.022	0.009	-0.368	-0.355	-0.062	-0.188	1.001	0.467	S_{25}		
S_8	-0.002	0.033	0.171	-0.023	0.009	0.022	0.182	0.404			
B_{3g}	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8			
S_i	S_9	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{16}	S_{17}	B_{2g}	
S_{26}	0.557	0.558	0.000	0.025	0.072	0.004	-0.010	0.133	-0.052	-0.032	S_9
S_{27}	0.002	0.540	0.773	-0.001	0.006	0.035	-0.618	0.006	-0.006	0.021	S_{10}
S_{28}	0.023	0.022	0.676	0.689	-0.010	0.242	-0.054	0.069	-0.166	0.376	S_{11}
S_{29}	0.072	0.012	-0.008	0.552	0.379	-0.041	-0.011	0.319	-0.079	-0.102	S_{12}
S_{30}	-0.035	0.012	0.168	0.044	1.444	1.009	-0.241	-0.016	0.019	0.336	S_{13}
S_{31}	-0.011	-0.038	0.116	-0.288	-0.580	1.539	1.354	0.037	0.001	-0.070	S_{14}
S_{32}	0.152	0.006	-0.031	0.411	-0.585	0.158	1.142	0.878	-0.011	0.156	S_{15}
S_{33}	0.014	0.104	0.014	0.152	0.324	-0.701	-0.092	1.016	0.344	0.119	S_{16}
S_{34}	-0.042	-0.023	-0.246	-0.307	-0.805	0.743	0.243	-0.445	1.093	0.952	S_{17}
S_{35}	0.000	0.017	0.228	-0.236	-0.545	0.811	0.201	-0.417	0.625	0.913	
B_{1u}	S_{26}	S_{27}	S_{28}	S_{29}	S_{30}	S_{31}	S_{32}	S_{33}	S_{34}	S_{35}	

Примечание. За единицу длины принята $l_0 = 1 \text{ \AA}$, за единицу массы – $m_0 = 1 \text{ а.е.}$

Таблица 4. Специальная матрица для типа симметрии B_{1u} молекул порфина и порфина - d_2 (по горизонтали частоты порфина, по вертикали частоты порфина - d_2 , см^{-1})

	54	95	207	333	646	695	533	761	781	853
54	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
96	0.00	0.98	0.02	0.00	-0.02	0.00	-0.12	-0.01	0.00	0.00
208	0.00	0.00	1.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.01	0.00	0.00
333	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
639	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.95	0.00	0.29	-0.04	-0.01	0.00
695	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	1.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
728	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.28	0.01	0.58	-0.54	-0.12	0.00
775	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.25	0.73	-0.56	0.00
785	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.24	0.41	0.82	0.00
853	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

Кружками А и Б на графике показаны области, в которых осуществляется “обмен” колебаний по форме. Из рис. 2 видно, что колебание порфина 731 см^{-1} претерпевает двойной “обмен” по форме и переходит в характеристическое колебание 533 см^{-1} изотомера - d_2 . Пунктирными линиями на графике показаны переходы колебаний с учетом “обмена” по форме.

Для дополнительного подтверждения полученного соотношения частот колебаний была вычислена специальная матрица D [24] по формуле

$$D = (L_H)^{-1} L_D,$$

где L_H – матрица форм колебаний порфина, L_D – матрица форм колебаний порфина - d_2 . Эта мат-

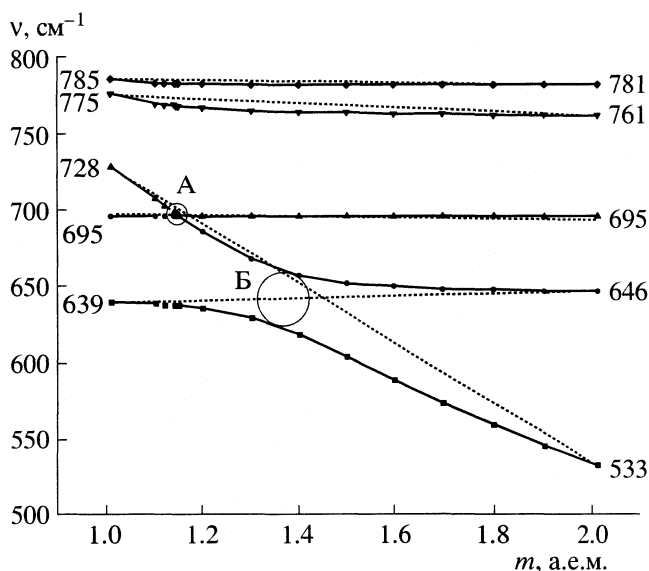


Рис. 2. График изменения частот в зависимости от массы изотопозамещающих атомов в типе симметрии B_{1u} при переходе от порфина к порфину $-d_2$.

рица является аналогом матрицы Душинского [25], которая используется для определения поворота нормальных координат при электронном возбуждении. Анализ этой матрицы сводится к расстановке столбцов таким образом, чтобы на главной диагонали стояли наибольшие по модулю элементы. Специальная матрица для типа симметрии B_{1u} молекул порфина и изотопомера $-d_2$ с учетом расстановки диагональных элементов приведена в табл. 4.

Как видно из табл. 4, соотнесение частот, выполненное при помощи специальной матрицы, согласуется с соотнесением, полученным на основе предыдущего расчета.

Таким образом, методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G** выполнен расчет частот нормальных колебаний порфина и его пяти изотопических типов. Проведено масштабирование силовых постоянных для неплоских колебаний в независимых естественных координатах. Введены координаты симметрии для молекулы порфина и с их помощью получено силовое поле для неплоских колебаний в независимых координатах симметрии. Получены масштабирующие множители по пяти группам естественных координат, которые позволили получить хорошее согласие вычисленных и опытных частот неплоских колебаний в порфине и его четырех изотопомерах. Для типа симметрии A_{1u} , колебания которого не активны в спектрах ИК и КР, предвычисленны частоты нормальных колебаний. По дискретному

анализу распределения потенциальной энергии предложена новая корреляция частот колебаний в типе симметрии B_{1u} для молекулы порфина $-d_2$.

Авторы выражают благодарность В.И. Березину за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. М.: Мир, 1985. 272 с.
2. Bohandy J., Kim B.F. // Spectrochim. Acta. 1980. V. 36A. № 5. P. 463.
3. Гладков Л.Л., Соловьев К.Н. // Журн. прикл. спектр. 1984. V. 40. № 2. P. 275.
4. Li X.-Y., Zgierski M.Z. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 11. P. 4268.
5. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
6. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. 1988. V. 37B. № 2. P. 785.
7. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
8. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 24. P. 7037.
9. Pulay P. // J. Mol. Struct. 1995. V. 347. P. 293.
10. Панченко Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 800.
11. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 2. С. 210.
12. Панченко Ю.Н. // Там же. 1999. Т. 40. № 3. С. 548.
13. Jarzecki A.A., Kozlowski P.M., Pulay P. et al. // Spectrochim. Acta. 1997. V. 53A. № 8. P. 1195.
14. Kozlowski P.M., Rush III T.S., Jarzecki A.A. et al. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103A. № 10. P. 1357.
15. Kozlowski P.M., Zgierski M.Z., Pulay P. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 247. № 4–6. P. 379.
16. Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 17. P. 7007.
17. Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. et al. // Ibid. 1996. V. 100. № 33. P. 13985.
18. Radziszewski J.G., Nepras M., Balaji V. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 39. P. 14254.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1998.
20. Березин К.В. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во СГУ, 2001. С. 113–116.
21. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул, М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 354 с.
22. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 8. P. 1412.
23. Панченко Ю.Н., Путьшев В.И., Степанов Н.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 3. С. 457.
24. Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1609.
25. Duschinsky F. // Acta. Phys. Chim. USSR. 1937. V. 7. P. 551.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ И В РАСТВОРЕ**

© 2003 г. А. И. Калиничев*, В. Х. Хель**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

**Институт технической химии, Исследовательский Центр, Карлсруэ, Германия

Поступила в редакцию 01.02.2002 г.

Представлено теоретическое описание динамического поведения многокомпонентных ионообменных систем с учетом химических реакций комплексообразования компонентов в растворе; оно основано на компьютерном решении динамических уравнений материального баланса – уравнений в частных производных и уравнений кинетического внутридиффузионного процесса. Описаны многокомпонентные ионообменные равновесия на основе современного теоретического подхода – теории образования поверхностных комплексов. В этой теории предположено, что фиксированные группы ионита и противоионы образуют комплексы, расположенные на различных слоях (слои Штерна) и соответственно на разных расстояниях вблизи поверхности; слои образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов. Отмечено, что принципиальным преимуществом такого подхода является то, что многокомпонентные равновесия могут быть предсказаны с использованием набора параметров, полученных для бинарных обменов. Проведен учет химических реакций комплексообразования, проходящих в растворе межзернового пространства ионообменных колонок. Рассмотрен целый ряд вариантов трехкомпонентного обмена Н/А/В различных тяжелых металлов (А, В = Ca, Cd, Cu, Ni). Проведено сопоставление результатов компьютерных численных расчетов многокомпонентных хроматограмм ионов Н/А/В с учетом и без учета химических реакций, полученных для различных систем обмена ионов тяжелых металлов.

Известно очень мало моделей, адекватно описывающих многокомпонентные ионообменные равновесия при движении смеси компонентов в сорбционной колонке. Одной из широко известных моделей равновесий, которая используется и в динамике, является модель многокомпонентного обмена равновалентных ионов при постоянных бинарных коэффициентах разделения [1]. Она полностью эквивалентна [1, 2] системе многокомпонентных ленгмюровских изотерм сорбции [1]. Для таких многокомпонентных ионообменных систем разработана математическая теория, которая позволяет проводить расчет многокомпонентных хроматограмм в ионообменной колонке с использованием бинарных коэффициентов разделения на основе идеальной динамической модели [1]. В идеальной динамической модели не учитываются размывающие эффекты в сорбционной среде, которые описываются обычно основным параметром колонки – высотой эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) [3]. Недостатком многокомпонентной ленгмюровской модели равновесий является предположение о постоянстве упомянутых коэффициентов разделения. Это постоянство не соблюдается на практике и является идеализацией далекой от реальности.

Адекватной реальности в описании многокомпонентных ионообменных изотерм является мо-

дель образования поверхностных комплексов, разработанная в работах германских исследователей [4–9]. Достаточно подробное описание этой модели представлено и в отечественной литературе [9–12]. Одним из важнейших свойств модели является учет зависимости свойств сорбента и хроматографического процесса от рН раствора [4–9]. Кроме того дополнительным преимуществом этой модели является то, что влияние химических реакций для описания ионообменных равновесий сорбируемых компонентов может быть относительно легко включено в рассмотрение на основе теории образования поверхностных комплексов (Surface Complexation Theory – “SC-теория”) [9–13]. На основе SCT-теории ранее разработаны динамические модели и создан ряд компьютерных программ, позволяющих описывать поведение концентрационных распределений хроматографируемых компонентов в сорбционной динамике многокомпонентных систем [10–12].

Цель данной работы – описать динамическое поведение многокомпонентных хроматографических систем с описанием ионообменных равновесий в рамках теории SC и с учетом дополнительного фактора – химических реакций ионов-компонентов, а также – провести сравнение с полученными ранее [10, 11] результатами для аналогичных вариантов динамических ионооб-

менных систем на основе той же SC-теории, но без учета химических реакций. Используемая здесь в динамических расчетах модель образования поверхностных комплексов – SC-теория [4–9], описывающая многокомпонентные равновесия в сорбенте-ионообменнике, представляет собой очень удачную реализацию многокомпонентных ионообменных равновесий – нелинейных изотерм ионного обмена для смеси веществ.

В этом теоретическом подходе принимается [4–9], что фиксированные группы и связанные с ними противоионы (которые считаются в этом состоянии сорбированными) образуют так называемые поверхностные комплексы. Электрические заряды фиксированных групп образуют электрическое поле перпендикулярное поверхности сорбента ионообменника. Противоионы каждого отдельного вида из смеси локализуются на индивидуальном сорбционном слое, с определенной плотностью заряда. Каждый из сорбционных слоев противоионов расположен на различном расстоянии от поверхности. Образованные таким образом двойные электрические слои расположены параллельно друг другу и потому образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов. К этим слоям примыкает диффузионный слой, в котором концентрация всех противоионов убывает экспоненциально (по распределению Больцмана). Применение всех этих постулатов, включая соотношения электронейтральности, позволяет получить в SC-теории количественные теоретические соотношения для обобщенных коэффициентов разделения компонентов [4–9]. В случае, если концентрацией компонентов в диффузионном слое можно пренебречь, описание многокомпонентных ионообменных равновесий приобретает аналитический вид [4–9]:

$$\ln K_{s+1}^s + (\ln 10)m(s, s+1) \sum_{s=A} y_{s+1} = \ln Q_{s+1}^s \quad (1)$$

с учетом условий стехиометричности (эквивалентности обмена), описывающего постоянство эквивалентных фракций компонентов в фазе ионообменной смолы (y_s) и в жидкой фазе (x_s)

$$\sum_{s=A} x_s = 1; \quad \sum_{s=A} y_s = 1; \quad s = A, B, C, E, \dots, \quad (2)$$

где Q_{s+1}^s – обобщенный коэффициент разделения компонентов бинарной смеси ионов А/В;

$$Q_{s+1}^s = \frac{y_s(x_{s+1}/z_{s+1})^{W_{s+1}} C_0^{W_s}}{y_{s+1}(x_s/z_s)^{W_s} C_0^{W_{s+1}}};$$

$$y_s = \frac{a_s}{a_0}, \quad x_s = \frac{z_s C_s}{C_0}, \quad s = A, B, C, \dots, \quad W_s = 2/z_s$$

$$m(s, s+1) = 0.4343 \frac{zF^2 a_0}{A_0 C_{st}(s, s+1) RT};$$

z_s – заряд компонента s ; K_{s+1}^s – константа бинарного обмена ($s = A$)/($s + 1 = B$); y_s – концентрация компонента s в фазе сорбента-ионообменника (сорбированное состояние).

Постоянная $m(s, s+1)$ зависит от емкости сорбента (a_0), площади поверхности (A_0) и от емкости двойных электрических слоев Штерна – $C_{st}(i, j)$, которые образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов [4–9]. Этот параметр – m определяется из экспериментальных данных, получаемых для равновесной зависимости в бинарном обмене А/В. Процесс определения параметров многокомпонентных ионообменных изотерм (1), (2) для разнообразных ионообменных смол – слабодиссоциирующих, комплексообразующих, хелатных с использованием экспериментальных данных для бинарного обмена А/В представлен в работах авторов SC-теории. Полученные на основе этой модели теоретические результаты для многокомпонентных ионообменных равновесий (типа (1)) подтверждены экспериментально для целого ряда разнообразных сорбентов-ионообменников: комплексообразующих, хелатных, слабодиссоциирующих ионитов [4–9].

Основным преимуществом SC-модели является полученное в результате такого подхода следующие свойства в описании сорбента-ионообменника: константы обмена – K_i^j и $m(s, s+1)$, определяемые экспериментально для бинарной системы, оказываются применимыми без изменений и для многокомпонентных ионообменных систем, включающих этих ионы в смеси [4–9].

Как и ранее [10, 11] в данной работе для решения динамической задачи использованы соотношения (1), (2) многокомпонентных ионообменных равновесий для компьютерного описания динамического поведения многокомпонентных ионообменных (сорбционных) хроматографических систем. Для этого рассмотрена нелинейная многокомпонентная система динамических уравнений баланса масс:

$$\delta \frac{a_0 \partial y_i}{C_0 \partial T} + \frac{\partial(x_{sum_i})}{\partial T} + u \frac{\partial(x_{sum_i})}{\partial z} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

и кинетических (внутридиффузионная лимитирующая стадия) уравнений [2, 3]:

$$\frac{\partial y_i}{\partial T} = \beta_i(y_i^{eq}(x) - y_i), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (4)$$

где суммарные концентрации каждого из компонентов (x_{sum_i}) включают общее количество этого компонента, участвующего в химических реакци-

Параметры моделирования для ряда ионообменных систем (SC-равновесие) + химические реакции комплексообразования

Вариант	Сорбент	Трехкомпонентный ионный обмен	Комплексообразующие агенты	Константы реакций	"Бинарные" SC-параметры:	
					$\lg K_H^j$	$m(H, j)$
I	S 950	H/Ni/Ca	$H_2BO_3^-$	K_1-K_{12}	3.03	3.31
			$SO_3NH_2^-$		2.81	4.81
			Cl^-			
II	S 950	H/Ni/Ca	$H_2BO_3^-$	K_1-K_{12}	3.03	3.31
			SO_4^{2-}		2.81	4.81
			Cl^-			
III	S 940	H/Cu/Ca	SO_4^{2-}	K_1-K_4	1.44	2.15
IV	S 940	H/Cd/Ca	NH_3	K_1-K_{12}	3.37	5.62
			NO_3^-		1.65	3.28
V	S 940	H/Zn/Ca	NH_3	K_1-K_{12}	3.37	5.62
			Cl^-		1.96	2.02
VI	S 950	H/Ni/Zn	Cl^-	K_1-K_{12}	3.03	3.31
VII	S 950	H/Ni/Na	Cl^-	K_1-K_{10}	2.3	1.18
					3.03	3.31
VIII	S 940	H/Co/Na	Cl^-	K_1-K_8	1.95	1.82
					3.11	2.22
IX	S 940	H/Zn/Co	Cl^-	K_1-K_{11}	1.34	3.71
					1.96	2.02
X	S 950	H/Ni/Co	Cl^-	K_1-K_{12}	3.11	2.22
					3.03	3.31
					2.96	2.11

ях (см. ниже). Дополнительно к задачам динамики ионного обмена, рассмотренным ранее в [10, 11] здесь в рассмотрение включено влияние химических реакций комплексообразования в фазе раствора сорбента в ионообменной колонке (см. ниже).

Для описания многокомпонентных нелинейных ионообменных систем при наличии химических реакции комплексообразования в фазе раствора в данной работе использованы соотношения (1), (2) теории SC в совокупности с целым рядом приводимых ниже соотношений для реакции комплексообразования.

Например, для обмена H/Ni/Ca с комплексообразующими агентами – $SO_3NH_2^-$, $H_2BO_3^-$ и Cl^- (вариант I в таблице) для концентраций различных компонентов x_i (см. ниже) система соотношений с использованием реакций комплексообразования

типа закона действующих масс, описывающая многокомпонентную систему, имеет вид (на примере ионный обмен – H/Ni/Ca, где сорбционный ряд – H > Ni > Ca):

(а) соотношения эквивалентности для концентраций свободных ионов H/Ni/Ca

$$z_1 y_1 + z_2 y_2 + z_3 y_3 = 1 \text{ в смоле,} \quad (5.1)$$

$$z_1 x_1 + z_2 x_2 + z_3 x_3 = 1 \text{ в растворе,} \quad (5.2)$$

где x_1, y_1 для ионов H^+ ; $x_2, y_2 - Ni^{2+}$; $x_3, y_3 - Ca^{2+}$;

(б) соотношения для реакций комплексообразования

$x_4 - OH^-$ $K_1 = x_1 x_4$ – для диссоциации воды (H_2O)

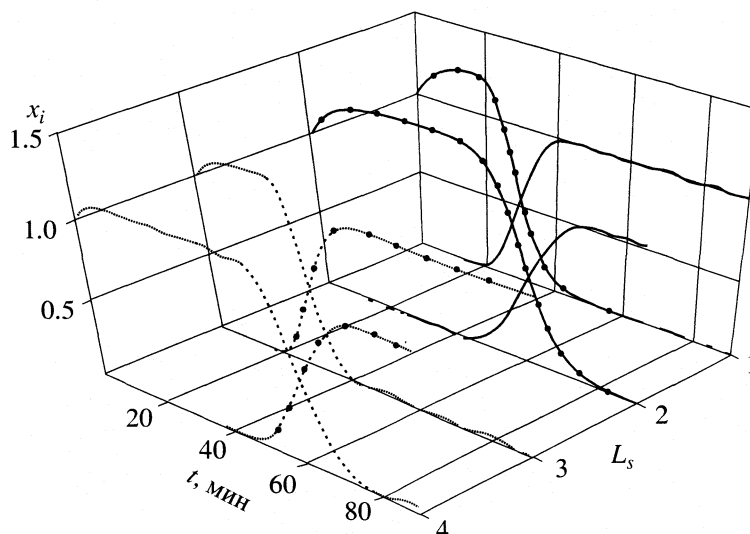
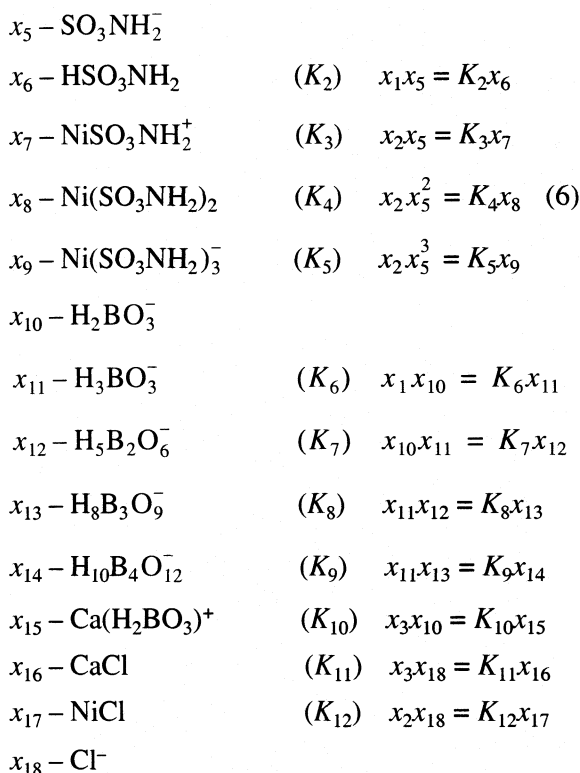


Рис. 1. Изображение в псевдо-трехмерном пространстве $\{x_i, T, s\}$ фронтальных выходных концентрационных кривых $-x_i(T)$ для обмена $-H/Ni/Ca$ (II в таблице); колонки различной длины: $L_{1,3}/ВЭГТ = 30$ и $L_{2,4}/ВЭГТ = 60$. Прямой обмен $-x_i$ (сплошные линии) $-L_{1,2}$; обратный обмен (или регенерация) $-x_{ij}$ (пунктир) $-L_{3,4}$, точки – ион Ni.



$$x_0(S) = x_5 + x_6 + x_7 + 2x_8 + 3x_9, \quad (7)$$

$$x_0(B) = x_{10} + x_{11} + 2x_{12} + 3x_{13} + 4x_{14} + x_{15}, \quad (8)$$

$$x_0(Cl) = x_{16} + x_{17} + x_{18}. \quad (9)$$

Соотношения (7)–(9) описывают суммарные количества комплексообразователей $SO_3NH_2^-$, $H_2BO_3^-$ и Cl^- в растворе. Например, для ионообменных смол S-940 и S-950 – (фирма “PUROLITE”) и ис-

пользуемые в вычислениях бинарные SC-параметры приведены в таблице.

Число (n) дифференциальных уравнений баланса масс (уравнения (3) для x_{sum_1} , x_{sum_2} , x_{sum_3} равно 3. В уравнения баланса масс (3) входят суммарные концентрации компонентов x_{sum_i} , для которых используются соотношения:

$$x_{sum_1} = x_1 - x_4 + 2x_5 + 3x_6 + 2x_7 + 4x_8 + 6x_9 + 2x_{10} + 3x_{11} + 5x_{12} + 8x_{13} + 10x_{14} + 2x_{15}, \quad (10.1)$$

$$x_{sum_2} = x_2 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{17}, \quad (10.2)$$

$$x_{sum_3} = x_3 + x_{15} + x_{16}. \quad (10.3)$$

Для численного моделирования ионообменных систем на основе SC-теории использованы значения параметров K_B^A , m (таблица), полученные в [4–9, 13]. Величины констант K_i (безразмерные) реакций комплексообразования взяты из [14]. Все параметры в расчетах использованы в безразмерном виде и соответствующие выходные концентрации ионов $-x_i$ на рис. 1, 2 – безразмерны.

Итак для описания динамики ионного обмена использована нелинейная многокомпонентная система динамических уравнений баланса масс (3) для суммарных концентраций обменивающихся ионов (концентрации $-x_{sum_i}$ в соотношениях (10.1)–(10.3), а также и кинетических (внутридиффузионная лимитирующая стадия) уравнений (4) (вид кинетических уравнений приведен например в [3, 15, 16]).

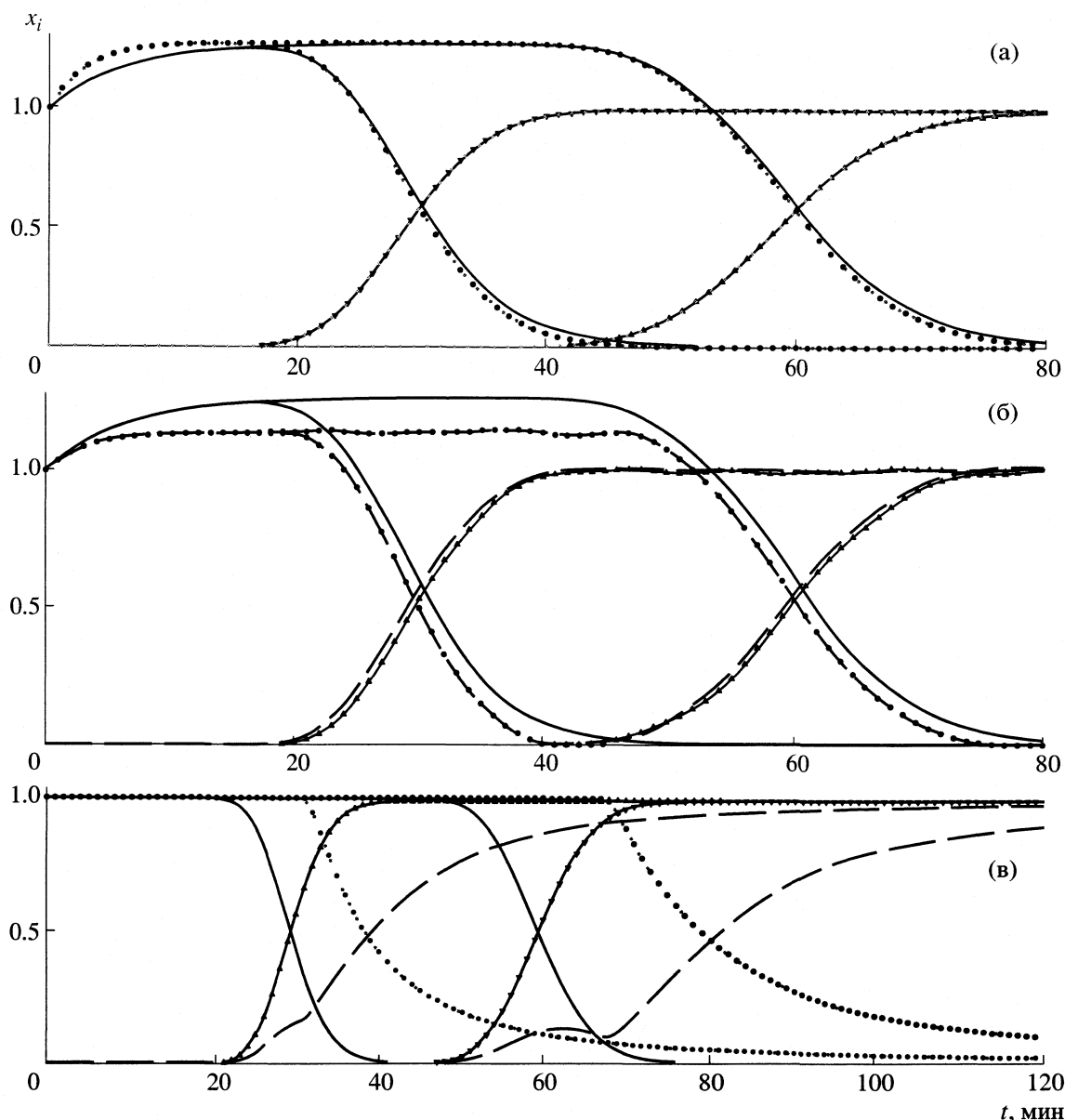


Рис. 2. Фронтальные многокомпонентные расчетные концентрационные кривые – $x_i(t)$ (сплошные) и $x_{ij}(t)$ (пунктир) – для различных ионных обменов – Н/А/В (А = Ni (а–в), Cu (г), Cd (д); В = Са) и для колонок различной длины $L_{1,2}$ ($L_{1,3}/ВЭТТ = 30$ и $L_{2,4}/ВЭТТ = 60$ теоретических тарелок); сплошные линии – ионообменная сорбция смеси А/В; пунктир – ионообменная регенерация колонки В/А; а, б, г, д – система + химические реакции (вариант I, II, III, IV соответственно), в – система без химической реакции; точки – ионы Ni (а–в), Cu (г), Cd (д).

Для компьютерного решения нелинейной многокомпонентной системы уравнений материального баланса – уравнений в частных производных, использован метод конечных разностей. Ранее разработан метод решения многокомпонентных уравнений динамики для SCT-теории [10, 11] и составлена соответствующая явная численная схема (“предиктор–корректор”) расчета концентраций на $(j + 1)$ -ом временном слое – $t(j + 1)$ по известным значениям на предыдущем j -ом слое (и на промежуточном $j + 0.5$ слое). Теперь дополнительно к этому подходу в рассмотрение

включены алгебраические соотношения реакции комплексообразования (6)–(10) и разработаны итерационные методы решения системы соответствующих соотношений.

Основная трудность в численном моделировании динамики описываемой многокомпонентной ионообменной нелинейной системы (и соответственно уравнений явной численной трех точечной схемы) заключается в организации процесса расчета многокомпонентных ионообменных равновесий (1), (2) с учетом сильно осложняющего процесс расчета концентраций x_i в соотношениях ре-

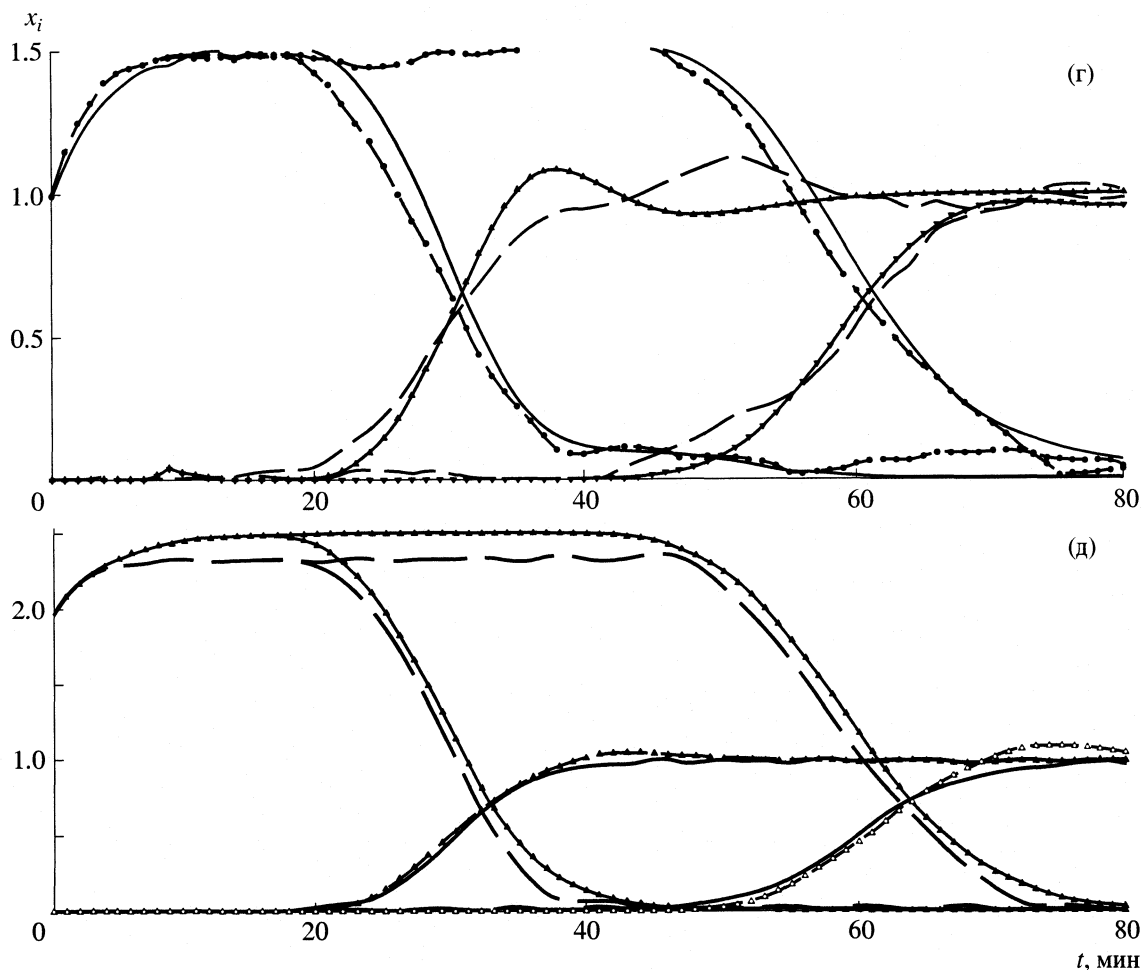


Рис. 2. Окончание.

акций комплексообразования (6)–(9) в течение динамического процесса движения образующихся концентрационных волн n -компонентов в сорбционной среде.

Для такого расчета многокомпонентных равновесий внедрены итерационные методы и в результате применения к соотношениям (1), (2) и (6)–(10) итерационного метода Ньютона выведены итерационные соотношения, определяющие равновесные концентрации x_i для каждого i -го обменивающегося иона многокомпонентной системы и для каждого компонента k , участвующего в реакциях комплексообразования. Итерационный метод однозначно сходится для любого числа компонентов при соответствующем методе подбора начальных значений концентраций x_i в начале итерационного процесса.

Составлены и отлажены ФОРТРАН-программы, реализующие явную численную схему “предиктор – корректор” с включением итерационного процесса расчета как многокомпонентных ионооб-

менных равновесий так и равновесий химических реакции комплексообразования в растворе.

На рис. 1, 2 представлен ряд фронтальных выходных кривых для процесса ионообменной сорбции, а также и процесса регенерации для четырех (I–IV) ионообменных систем из десяти, перечисленных в таблице. (Концентрация третьего обменивающегося иона (H^+) мала и не приведена на рис. 1, 2). Параметры $\lg K_H^j$ и $m(H, j)$ используемые в расчетах, приведены в таблице.

Представленные в псевдотрехмерном пространстве $\{x_i, T, s\}$ на рис. 1 многокомпонентные выходные хроматограммы – это те же распределения, что и на рис. 2а, но они наглядно проясняют относительные расположения выходных кривых $x_i(T)$ в процессах сорбции и регенерации, полученные для колонок различных длин L_s . На рис. 1 по оси y , “перпендикулярной” плоскости рисунка, отложены значения индексов – s для колонок различной длины $L_{1, 2, 3, 4}$.

Для сравнения динамического поведения различных ионообменных систем на рис. 2в представлены расчетные выходные кривые, полученные для таких же систем, что и на рис. 2а, 2б – H/Ni/Ca, но в отсутствие реакций комплексообразования. Как следует из сравнения для одной и той же системы (рис. 2а, 2б, 2в) влияние реакции комплексообразования кардинальным образом меняет характер выходных концентрационных кривых, так что сорбция и регенерация с учетом комплексообразования происходит без наличия длинных хвостовых частей во фронтах концентрации выходных кривых (рис. 2а, 2б и 2г, 2д), в отличие от выходных концентрационных кривых для случаев обычного ионного обмена (рис. 2в). Кроме того, процессы как сорбции так и регенерации происходят гораздо быстрее (рис. 2а, 2б и 2г, 2д), а выходные концентрации вытесняемых ионов – выше.

Таким образом, метод итерационного счета многокомпонентных SC-равновесий в совокупности с разработанным методом решения алгебраических соотношений химических реакций вида (6)–(9) позволяет успешно внедрить модель многокомпонентных равновесий – SC-модель в расчет динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем. Разработанные программы позволяют рассчитывать динамическое поведение (многокомпонентные концентрационные распределения) реальных многокомпонентных ионообменных систем на основе SCT-модели с учетом осложняющих процесс расчета соотношений химических реакций комплексообразования.

Для наглядного представления изображения многокомпонентного динамического процесса во времени – движение концентрационных профилей компонент в ионообменной колонке могут быть представлены методом компьютерной анимации на мониторе с использованием видео проигрывателя Windows Media. Использование химических реакций позволяет более эффективно осу-

ществлять процесс регенерации ионообменных колонок.

Данная работа проведена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (DFG, Германно-Российский проект 463 RUS 113/596/0–1 (R)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klein G., Helfferich F. // *Multicomponent Chromatography*. N.Y.: M. Dekker, 1970. 419 с.
2. Калиничев А.И. // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. С. 103.
3. Гельферих Ф. *Иониты*. М.: Мир, 1962. Гл. 6.
4. Horst Ju., Hoell W.H., Eberle S. // *Reactive Polymers*. 1990. V. 13. С. 209.
5. Hoell W.H., Horst Ju., Wernet M. // *Ibid*. 1991. V. 14. С. 251.
6. Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M. // *Ibid*. 1993. V. 19. С. 123–136.
7. Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M., Eberle S.H. *Ion Exchange and Solvent Extraction* / Ed. by J. Marinsky, Y. Marcus. 1993. V. 11. С. 151.
8. Horst Ju., Hoell W.H. // *J. Coll. Interface Sci*. 1997. V. 195. С. 250.
9. Хель В., Хорст Ю. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. Т. 1. С. Вып. 2. С. 145.
10. Калиничев А.И., Хель В., Кифер Р. // *Журн. физ. химии*. 1999. Т. 73. № 9. С. 1627.
11. Калиничев А.И., Хель В. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 466.
12. Калиничев А.И., Хель В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. Т. 1. Вып. 2. С. 157.
13. Kiefer R., Hoell W. // *Ind. & Eng. Chem. Res*. 2001. V. 40. P. 45.
14. Smith R., Martell A. // *Critical Stability Constants*. V. 3–6. N.Y.–L.: Plenum Press, 1973.
15. Glueckauf E. // *Soc. Chem. Ind. (L.)*. 1955. V. 34. P. 1.
16. Kalinitchev A. // *Ind. Eng. Chem. Res*. 1995. V. 34. P. 2625.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.03:53

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА НОВЫХ МЕЛАНИНСОДЕРЖАЩИХ ФИТОАДСОРБЕНТАХ

© 2003 г. А. Ф. Долидович*, Г. С. Ахремкова*, В. А. Лапина**, А. С. Рубанов**

Национальная академия наук Беларуси, Государственное научное учреждение

**Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Минск*

***Институт физики, Минск*

E-mail address: adol@hmti.ac.by

Поступила в редакцию 01.02.2002 г.

Проведены исследования новых меланинсодержащих фитоадсорбентов, полученных из шелухи семени подсолнуха, жмыха рапса и выжимки черной смородины. Определены изотермы адсорбции паров воды и таких летучих органических веществ, как бензол, толуол, метанол, этанол, изобутанол, некоторые адсорбционно-структурные характеристики фитоадсорбентов, а также химическая природа поверхностных функциональных групп. Показано, что адсорбционная активность фитоадсорбентов по парам летучих органических веществ и воды зависит от удельной поверхности, полярности и размера молекулы адсорбтива.

Решение двуединой экологоэкономической проблемы утилизации отходов производства и получения из них ценных продуктов является актуальной задачей для всех промышленно развитых стран мира. Одним из направлений решения этой проблемы может явиться получение новых адсорбентов из отходов растениеводства [1–3].

В работе исследовались фитоадсорбенты (ФА), полученные методом кислотного гидролиза растительного сырья, содержащего в своем составе природный пигмент – меланин (шелуха семени подсолнуха, жмых рапса, выжимка черной смородины), с последующей промывкой твердой фазы до $pH \approx 5.0$ – 5.6 и сушкой до влажности 14%.

Изучение физико-механических свойств новых фитоадсорбентов показало, что они представляют собой легкие, несслеживающиеся, хорошо сыпучие полидисперсные материалы темнокоричневого или черного цвета. Размеры частиц, в зависимости от состава и дисперсности исходного сырья, изменяются в широких пределах $25 \leq d_s \leq 2720$ мкм, коэффициент неоднородности $2 \leq \eta \leq 5$, коэффициент полидисперсности $109 \leq D \leq 5$.

Исследуемые ФА представляют собой природные гетерополимеры нерегулярного строения, основными компонентами которых являются лигнин, целлюлоза и меланин. Комбинация этих трех основных компонентов и создает им целостную структуру, устойчивую в кислых, нейтральных и слабощелочных средах. В зависимости от исходного растительного материала ФА имеют следующий химический состав (мас. %): С 54.6–56.9, Н 5.26–6.54, N 0.8–1.8, O 37.2–39.0, S – не более 0.3. Исследование ФА методом ИК-спектроскопии показало наличие поверхностных гидроксильных,

карбоксильных, карбонильных, фенольных и других групп, что обуславливает их ионообменную и хелатирующую способность [4]. Совокупность перечисленных выше свойств дает основание рассматривать эти ФА как углеродные полярные адсорбенты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционные характеристики ФА определялись из экспериментальных изотерм адсорбции паров индивидуальных веществ, полученных статическим методом на гравиметрической установке, подробно описанными в [5].

Точность измерения давления паров адсорбтива и длины кварцевой спирали составляет ± 0.005 мм; чувствительность пружинных весов – от 4.026 до 4.627 мг/мм; масса образца ФА ~ 0.1 г. Предварительно образцы регенерировали (удаляли ранее поглощенные вещества) при 363 К до достижения постоянной массы (вакуум $\sim 10^{-7}$); величину адсорбции измеряли при 293 К как отношение изменения массы образца к массе сухой навески. В качестве адсорбтивов использовали летучие органические вещества (ЛОВ) и воду, тщательно дегазированные при 273 К. Экспериментальные результаты представлены в виде изотерм адсорбции (рис. 1–3) в координатах $a = f(p/p_s)$, где a – величина адсорбции в мас. % при давлении паров адсорбтива p ; p_s – давление насыщенного пара при 293 К; p/p_s – равновесное относительное давление.

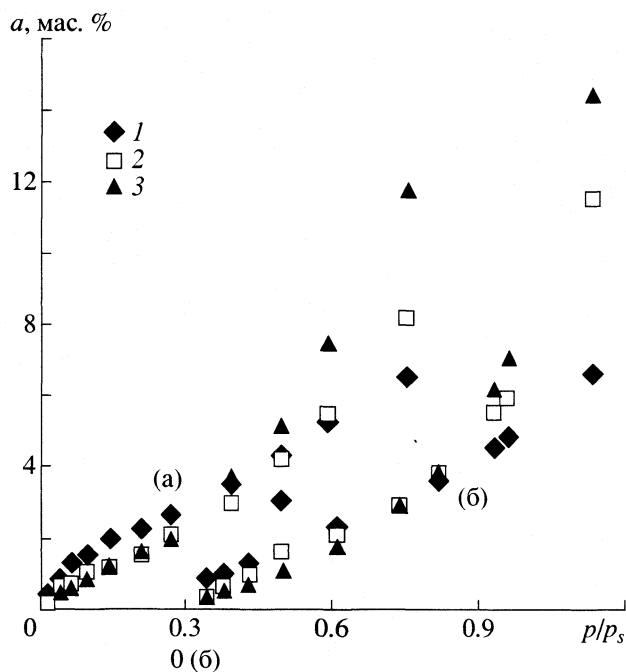


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола (а) и толуола (б) на ФА из шелухи семени подсолнуха (1), жмыха рапса (2), выжимки черной смородины (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одними из базовых характеристик любых адсорбентов являются их удельная поверхность и пористость. Оценка удельной поверхности по уравнению БЭТ [6] на основании адсорбционных измерений справедлива только в тех случаях, когда взаимодействие паров адсорбтива и адсорбента не приводит к изменению структуры последнего. Так как рассматриваемые ФА являются природными полимерами, следует считаться не только с поверхностными явлениями или с конденсацией паров жидкости в порах, но и с более сложными процессами набухания полимера в парах и, следовательно, с изменением структуры адсорбента в ходе адсорбционных процессов [7, 8]. Если исследовать систему полярный адсорбент–неполярный адсорбтив, то ФА можно рассматривать как “инертные” адсорбенты по отношению к адсорбируемому веществу. К такой системе можно применять те закономерности, которые в настоящее время достаточно полно выявлены и количественно интерпретированы в области адсорбции и капиллярной конденсации на твердых “инертных” телах.

В качестве неполярного адсорбтива выбран бензол – стандартное вещество при исследовании углеродных адсорбентов. По полученным изотермам адсорбции бензола (рис. 1) определены некоторые адсорбционно-структурные характеристики ФА (табл. 1). Удельная поверхность по БЭТ

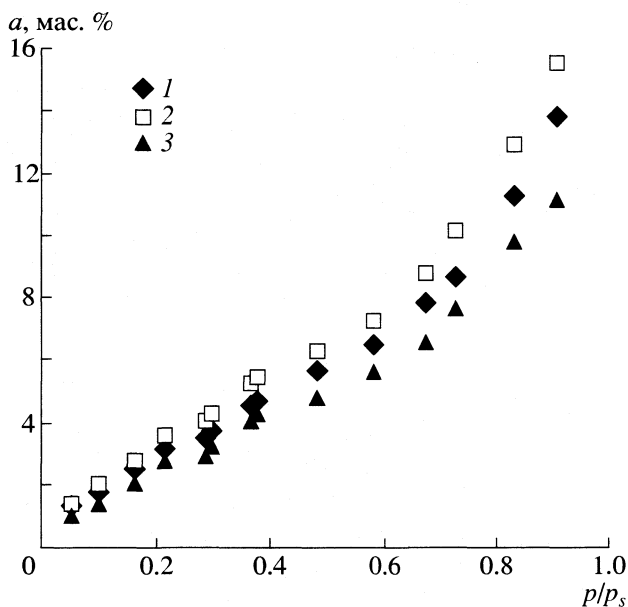


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды на ФА. Обозначения см. рис. 1.

рассчитывалась при значении площади молекулы бензола, равном 0.4 nm^2 .

Как видно из рис. 1, изотермы бензола достаточно пологи, что наблюдается, как правило, для веществ с малой теплотой адсорбции. Тем не менее, в области низких давлений ход изотерм хоть и незначительно, но различается – изотермы 1, 2 более выпуклы по отношению к оси давлений. Изотермы, соответствующие образцам, полученным из шелухи семени подсолнуха (1) и жмыха рапса (2) можно отнести ко II, а из выжимки черной смородины (3) – к III типу классификации Брунауэра, которые, как правило, описывают физическую адсорбцию непористыми или макропористыми твердыми телами. Кроме того, изотерма типа III характерна для систем с очень слабым взаимодействием адсорбент–адсорбат.

Для вычисления чистой теплоты адсорбции ($Q_1 - \lambda$) использовано уравнение $C = \exp(Q_1 - \lambda)/RT$, где C – константа, входящая в уравнение БЭТ и характеризующая энергетику процесса, Q_1 – теплота адсорбции в первом слое, λ – теплота конденсации пара адсорбтива. Как видно из табл. 1, значения чистой теплоты адсорбции значительно ниже теплоты конденсации бензола (31 кДж/моль), что указывает на слабое адсорбционное взаимодействие.

Наряду с адсорбцией бензола исследована адсорбция толуола. Как видно из рис. 1, изотермы адсорбции толуола принципиально не отличаются от изотерм адсорбции бензола. Так как дипольный момент молекулы толуола сравнительно невысокий – $1.3 \times 10^{-30} \text{ Кл м}$, то, очевидно, полярность адсорбтива не оказывает существенного

влияния на характер адсорбционного взаимодействия.

Из-за слабого взаимодействия адсорбент–адсорбат поглощение паров при низких давлениях мало. Однако, как только молекула оказывается адсорбированной, силы взаимодействия адсорбат–адсорбат промотируют дальнейшую адсорбцию, и изотерма становится выпуклой по отношению к оси давлений. При давлениях, близких к давлению насыщенного пара, возможно образование бесконечно большого числа слоев адсорбата, определяемого лишь размером пор. Пористость ФА определяется структурой исходного растительного материала и представлена порами в клетках и капиллярами, имеющими размеры от 1.5–2 нм до нескольких мкм [9].

Анализируя значения параметра C и теплоты адсорбции (табл. 1), а также характер изотерм адсорбции, можно заключить, что изученные ФА относятся к макропористым адсорбентам. При эффективных радиусах пор $\sim 20\text{--}25$ нм и более парциальное давление пара, соответствующее конденсации в порах, приближается к давлению насыщенного пара, и точно измерить их различие становится невозможным, что не позволяет адсорбционным методом определить объем и распределение пор по размерам [6].

Известно [6], что адсорбция как полярных, так и неполярных веществ в той или иной степени зависит от химии поверхности – наличия функциональных групп, их природы и концентрации. Более сильное влияние оказывает на адсорбцию полярных молекул присутствие поверхностных функциональных групп, являющихся активными центрами адсорбции. Из числа низкомолекулярных полярных веществ наибольший интерес представляет вода, молекула которой имеет небольшой размер и высокий дипольный момент, что обуславливает особую чувствительность адсорбции к степени поляризации поверхности [10].

Как видно из рис. 2, изотермы адсорбции воды имеют S-образную форму. Начальный участок изотермы при низких относительных давлениях $p/p_s < 0.1$ характеризуется ярко выраженной зависимостью адсорбции от давления паров воды, медленным подъемом в широкой средней области и более крутым подъемом в области $p/p_s > 0.7$. Адсорбционная способность ФА по воде существенно выше, чем по бензолу и толуолу, что, очевидно, связано со склонностью молекул воды к образованию водородной связи с гидроксильными группами.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции предельных одноатомных спиртов – метилового, этилового и изобутилового. Молекулы этих полярных веществ имеют близкие значения дипольного момента ($5.7\text{--}6.3 \times 10^{-30}$ Кл м), что значительно выше, чем у толуола. Это оказывает су-

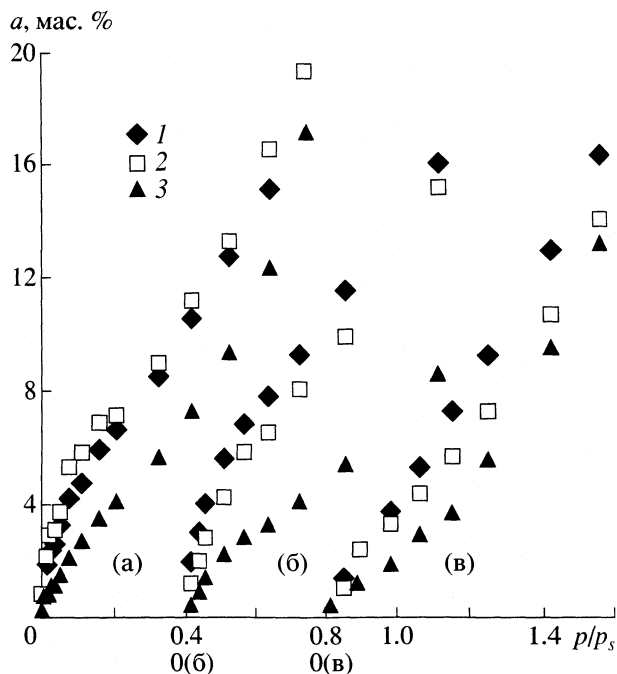


Рис. 3. Изотермы адсорбции метанола (а), этанола (б) и изобутанола (в) на ФА. Обозначения см. рис. 1.

щественное влияние на характер адсорбционного взаимодействия, в связи с чем начальные участки изотерм адсорбции этих спиртов более выпуклы относительно оси давлений в сравнении с изотермами бензола и толуола.

В табл. 2 приведены данные по адсорбции ЛОВ при равных относительных давлениях паров адсорбтива, из сравнения которых следует, что поглощательная способность ФА значительно выше в случае адсорбции высокополярных веществ.

Отмечаемая ранее высокая адсорбционная активность ФА по воде в области низких давлений, объясняется в основном взаимодействием с первичными адсорбционными центрами, к которым за счет водородных связей присоединяются молекулы воды. Подобный механизм адсорбции характерен и для остальных адсорбтивов. Однако, как видно из изотерм адсорбции, для полярных веществ, имеющих высокий дипольный момент и небольшие размеры молекулы (вода, метанол), это проявляется наиболее четко. Следует отме-

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики ФА

Образец	C	$Q_{1-\lambda}$, кДж/моль	s , м ² /г
1	7	5	73
2	7	5	69
3	2	2	81 ± 10

Таблица 2. Адсорбция (ммоль/г) паров ЛОВ и воды на ФА при различных значениях относительного давления (0.1–0.7)

Образец	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7
Бензол					
1	0.19	0.28	0.36	0.56	0.78
2	0.13	0.18	0.29	0.54	0.94
3	0.11	0.20	0.28	0.65	1.33
Толуол					
1	0.12	0.17	0.25	0.38	0.57
2	0.08	0.17	0.22	0.41	0.80
3	0.06	0.11	0.18	0.41	0.96
Вода					
1	0.92	1.61	2.07	3.25	4.61
2	1.09	1.87	2.34	3.60	5.28
3	0.73	1.48	1.82	2.76	3.99
Метанол					
1	1.44	2.03	2.55	3.81	5.38
2	1.73	2.22	2.72	3.98	5.58
3	0.80	1.27	1.69	2.76	4.62
Этанол					
1	1.05	1.59	1.91	2.71	3.44
2	0.86	1.35	1.63	2.35	3.21
3	0.45	0.68	0.85	1.32	1.84
Изобутанол					
1	0.32	0.56	0.82	1.40	2.05
2	0.32	0.48	0.67	1.12	1.72
3	0.17	0.29	0.47	0.92	1.61

тить, что замена водорода в воде на алифатический радикал приводит к снижению адсорбции. Адсорбция спиртов зависит от длины алифатического радикала и снижается при переходе от метанола к изобутанолу.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы об адсорбционной способности ФА и природе их взаимодействия с адсорбатом. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что адсорбционная активность образцов 1 и 2 в отношении всех исследуемых адсорбтивов сопоставима и несколько выше, чем образца 3. Следует, од-

нако, отметить, что в области относительных давлений >0.3 поглощательная способность по бензолу и толуолу образца 3 несколько выше. Вероятно, это связано с более слабым взаимодействием адсорбент–адсорбат, чем адсорбат–адсорбат.

Таким образом, полученные результаты показывают, что способность ФА адсорбировать пары воды, органических растворителей и спиртов обусловлена химической природой поверхности. Поверхностные оксиды и гидроксиды придают ФА лиофильные свойства. Повышенная способность ФА поглощать пары полярных веществ при низких парциальных давлениях может быть использована при очистке лиофобных растворов. Присутствие макропор в структуре ФА делает возможным их применение в качестве адсорбентов и носителей в области медицины и микробиологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (код проекта X98-173).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Low K.S., Lee W., Koo H.* // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. 1999. V. 62. № 4. P. 428.
2. *Namasivayam C., Kadriavelu K.* // Indian J. Chem. Technol. 1998. V. 5. № 5. P. 334.
3. *Галушко Л.Я.* // Химия твердого топлива. 1998. № 3. С. 33.
4. *Лапина В.А., Рубанов А.С., Донцов А.Е., Островский М.А.* // Матер. международ. семинара “Конверсия научных исследований в Беларуси в рамках деятельности МНТЦ”. Минск, 1999. Ч. 2. С. 38.
5. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
6. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306с.
7. *Папков С.П., Файнберг Э.З.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 231 с.
8. *Чудаков М.И.* Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1983. 200 с.
9. *McKay G., Brair H.S.* // Ind. J. Chem. 1989. V. 28A. С. 356.
10. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Тр. Седьмой конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1990. С. 31.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОБРАТИМАЯ АКТИВИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА МЕТАЛЛАХ

© 2003 г. В. Д. Ягодновский, И. И. Михаленко, З. В. Пеху

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.

Экспериментально изучена адсорбция газов на поверхности металлов. Показано, что наряду с обычной наблюдалась обратимая активированная адсорбция для систем H_2 -Rh, CO-Rh, CO-Ni, C_2H_4 -Ni, n - C_6H_{14} -Ni, CO-Ta, H_2 -Ta. Предложена термодинамическая модель обратимой активированной адсорбции газов, основанная на представлении о подвижности адатомов металла, участвующих в формировании новых адсорбционных центров, число которых увеличивается с температурой.

Обратимая адсорбция – экзотермический процесс, поэтому с увеличением температуры количество адсорбата при постоянном равновесном давлении уменьшается, т.е. изобары адсорбции имеют отрицательный наклон. Однако ранее в ряде случаев при изучении адсорбции на металлах таких газов как H_2 , CO, CH_4 , C_2H_4 и n - C_6H_{14} наблюдались более сложные зависимости: активированная адсорбция (положительный наклон изобар) или сочетание обычной и активированной адсорбции, когда изобары адсорбции проходят через минимум [1–5]. В этих экспериментах в качестве адсорбентов использовались массивные металлы в виде фольги Ta и пенометалла (Ni), а также пленки, полученные испарением в вакууме на стенке стеклянного сосуда, и ультрадисперсные порошки (УДП Ni).

В качестве примера рассмотрим результаты, полученные при адсорбции монооксида углерода на УДП никеля [1]. Было найдено, что 20% вещества адсорбировалось прочно, т.е. не удалялось откачкой при температуре опыта. На исходном никелевом образце в интервале 200–260 К изобары обратимой адсорбции имели отрицательный наклон, в диапазоне 260–320 К – положительный, минимум на изобаре наблюдался при ~260 К. После введения на поверхность металла серы при 2.5%-ном покрытии его поверхности форма изобары не изменилась, но минимум сдвинулся к 240 К (рис. 1).

Из изотерм адсорбции низкотемпературного диапазона по наклонам соответствующих изостер были найдены значения изостерической теплоты адсорбции для малой степени покрытия (области Генри) исходного УДП Ni ($q_{st} = 5.4$ кДж/моль) и изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии ($\overline{\Delta S}^{os} = -24.6$ Дж/(моль К)). Для образца, модифицированного серой, эти величины равны соответственно $q_{st} = 11.6$ кДж/моль, $\overline{\Delta S}^{os} =$

-52.7 Дж/(моль К). Изотермы адсорбции высокотемпературного диапазона при малых степенях покрытия можно описать формулой $\Gamma = K''c$, где c – равновесная концентрация, а K'' – константа равновесия эндотермической адсорбции. Величину K'' можно представить в виде

$$K'' = A \exp(Q/RT),$$

где Q – эндотермический тепловой эффект, A – энтропийный фактор. В термохимической системе знаков ($Q < 0$) оценка этих величин дает значения $\ln A = 10$, а $Q = -36.4$ кДж/моль.

В работе [2] были получены изотермы адсорбции CO на пленках Rh и Rh-Cu (30 мас. % Cu) и об-

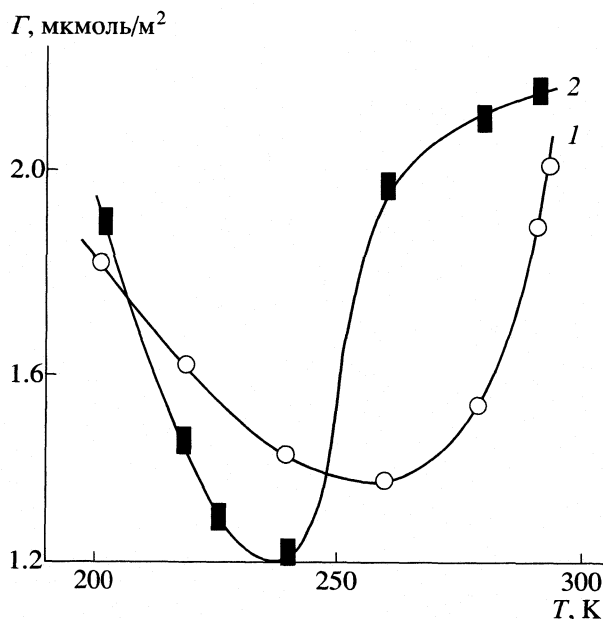


Рис. 1. Изобары адсорбции CO на ультрадисперсном порошке никеля при $p = 1.0 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.; 1 – УДП Ni, 2 – УДП Ni + S (0.025 от монослоя).

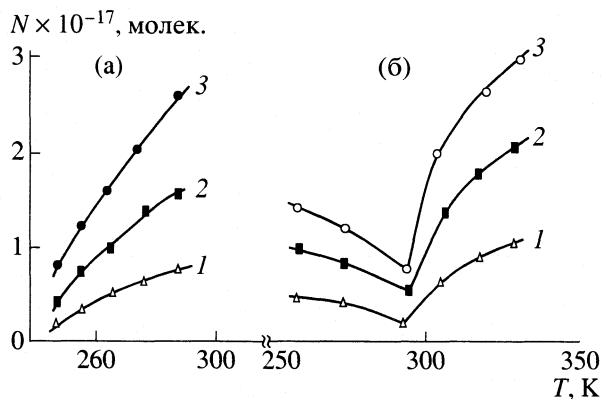


Рис. 2. Изобары адсорбции $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ на двух образцах пенионикеля: а – активированная адсорбция при 0.5×10^{-3} (1), 1.0×10^{-3} (2) и 1.5×10^{-3} мм рт.ст. (3); б – изобары с точкой минимума при равновесных давлениях 2.5×10^{-3} (1), 5×10^{-3} (2) и 7.5×10^{-3} мм рт. ст. (3).

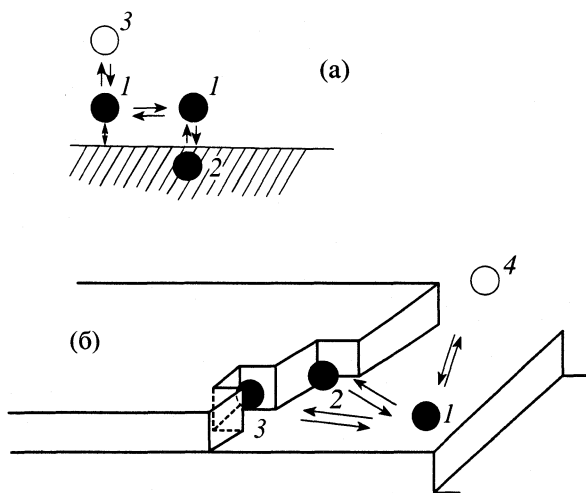


Рис. 3. Модели центров адсорбции первого и второго типов; а – адсорбированная частица на “гладкой” поверхности (1), в приповерхностном слое (2), частица в газовой фазе (3); б – поверхность кристалла с моноатомными ступенями роста и адсорбированной частицей на поверхности ступени (1), в изломе ступени (2), в дефекте ступени (3) и в газовой фазе (4).

наружено, что в интервале 253–333 К адсорбция на родии активированная, а для медно-родиевой пленки на изобарах при 260 К наблюдался слабо выраженный минимум. В [3] была обнаружена активированная адсорбция водорода на пленках родия (250–333 К), а после покрытия 1/3 части поверхности родия медью активированная адсорбция H_2 практически не наблюдалась, доля прочной адсорбции в этих опытах составляла 25%.

Обратимая адсорбция этилена на пленке Ni, изученная при 213–263 К, слабо зависела от температуры и увеличивалась с ростом температуры в диапазоне 263–313 К. После покрытия пленки

никеля серебром до степени покрытия 0.1 активированная обратимая адсорбция не была обнаружена: изобары имели отрицательный наклон [4].

Изучение адсорбции монооксида углерода на танталовой фольге показало, что на исходном образце тантала изобара адсорбции имеет очень резко выраженный минимум при 327 К, после высокотемпературной обработки фольги в водороде в условиях, когда формируется α -фаза состава $\text{H/Ta} \approx 0.07$. После жесткой обработки фольги в СО при 723 К 3/4 поверхности покрывалось прочно адсорбированным слоем, и на изобаре адсорбции наблюдался слабо выраженный минимум при 385 К [5].

В работе [6] было проведено подробное исследование обратимой активированной адсорбции n -гексана с использованием пяти образцов пенионикеля (размеры ячеек-шаров 0.2–2 мм, удельная поверхность ~ 0.5 м²/г [7]). На рис. 2 в качестве примера для двух образцов Ni показаны изобары адсорбции с минимумом и без него.

Изотермы адсорбции газов на металлах во всех описанных выше случаях определяли натеканием через капилляр по методу Н.Н. Кавтарадзе и описанному в [8] в интервале от 200 до 323 К и в диапазоне равновесных давлений от 1×10^{-4} до 2×10^{-2} мм рт.ст.

Цель данной работы – анализ ранее полученных данных на основе термодинамической модели, интерпретирующей появление обратимой активированной адсорбции.

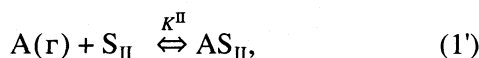
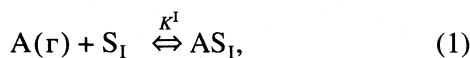
Изложенные результаты свидетельствуют о том, что эффект обратимой активированной адсорбции связан с состоянием поверхности металла (наличие продуктов прочной адсорбции, специально введенных добавок в виде второго металла или неметалла, характер предварительной термообработки, влияющей на структуру поверхности и ее электронное состояние).

В работе [5] обсуждалось первое приближение при анализе активированной адсорбции. Было предположено, что существуют два типа адсорбционных центров: доступных для адсорбции из газовой фазы и недоступных. Возможны два типа недоступных центров: 1) места локализации (дефекты) в приповерхностном слое металла, 2) изломы и вакансии в моноатомных ступенях роста (см рис. 3). Частицы, адсорбированные на центрах первого типа, находятся в равновесии с молекулами газовой фазы и с частицами, локализованными на центрах второго типа. Переход частиц адсорбата из позиций первого типа на центры второго типа сопровождается эндотермическим тепловым эффектом, который по абсолютной величине должен быть больше теплоты адсорбции на центрах второго типа. Данная модель позволяет получить изобары адсорбции с точкой минимума или только с положительным наклоном,

однако, эта модель имеет частный характер, возможно, она применима к адсорбции H_2 (рис. 3а) и CO (рис. 3б), но, по-видимому, не пригодна для этилена и более крупных молекул, поскольку их проникновение в подповерхностный слой металла невозможно, а локализация в изломах ступеней роста маловероятна.

Новая термодинамическая модель основана, как и ранее, на представлении об участии в адсорбции поверхностных центров первого и второго типов различной природы. Число центров типа I не зависит от температуры, они частично покрыты прочно адсорбированными молекулами, не удаляющимися откачкой при температуре опыта; обратимая адсорбция на них происходит так, что количество адсорбата уменьшается с ростом температуры (левые ветви изобар на рис. 1 и 2б до точки минимума). Предполагается, что, напротив, число центров типа II возрастает с температурой и общее количество адсорбата при этом увеличивается (правые ветви изобары на рис. 2б и изобары на рис. 2а). Увеличение числа центров типа II связано с поверхностной подвижностью адатомов металла; на этих центрах, так же как и на центрах I, наряду с обратимо адсорбированными локализируются прочно адсорбированные частицы.

Рассмотрим подробнее эту модель. При дальнейших рассуждениях мы ограничимся областью Генри. Запишем равновесия адсорбата А с центрами I и II (S_I и S_{II})



Константы равновесия K^I и K^{II} имеют размерность $[м^3/моль]$, а для перехода к константам Генри их необходимо умножить на число центров адсорбции первого и второго типов n_1 и n_2 на единице поверхности $[моль/м^2]$;

$$K_1 = K^I n_1, \quad (2)$$

$$K_2 = K^{II} n_2. \quad (3)$$

Общая адсорбция на обоих типах центров в области Генри равна

$$\Gamma = (K_1 + K_2)c, \quad (4)$$

где c – равновесная концентрация адсорбата в газовой фазе.

Согласно [9], константу Генри можно представить в виде

$$K_1 = \exp\{\overline{\Delta S}_1^{os}/R\} \exp\{q_{st,1}/RT\}, \quad (5)$$

где изостерическая теплота адсорбции $q_{st,1}$ и изменение дифференциальной мольной энтропии

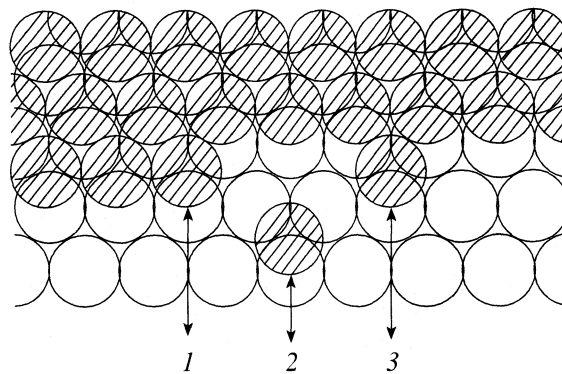


Рис. 4. Схема фрагмента плотноупакованной грани металла с атомом металла в изломе ступени роста (1), на грани металла (2) и у ступени роста (3).

адсорбции $\overline{\Delta S}_1^{os}$ относится к адсорбции на центрах типа S_I . Константу K_2 как функцию температуры можно записать в виде эмпирической зависимости

$$K_2 = A \exp(Q/RT), \quad (6)$$

где A – энтропийный фактор, Q – эндотермический тепловой эффект. Отметим, что из экспериментальных изотерм и изобар адсорбции можно оценить числовые значения $q_{st,1}$, $\overline{\Delta S}_1^{os}$, A и Q . При подстановке (5) и (6) в (4) получаем выражение, состоящее из суммы экспоненциальных функций, математический анализ которых для получения указанных параметров довольно сложен [10]. Более простое приближение состоит в том, что низко- и высокотемпературная ветви изобар обрабатываются по отдельности.

Из анализа данных для системы CO –УДП Ni (рис. 1) следует, что значения параметров, найденных по второму приближению, отличаются от данных более точных расчетов по сумме экспонент не более, чем на 10–12%, поэтому все дальнейшие полуколичественные оценки параметров делали по второму варианту.

Для объяснения причин появления обратимой активированной адсорбции необходимо раскрыть смысл параметров A и Q . Согласно предлагаемой модели, мы принимаем во внимание наличие подвижных и неподвижных адатомов металла при заданной температуре. В условиях равновесия соотношение между числом подвижных n_2 и неподвижных $n_{2,0}$ адатомов равно

$$n_2/n_{2,0} = K_a = \exp(\widetilde{\Delta S}^\circ/R) \exp(-\Delta H^\circ/RT), \quad (7)$$

где K_a – константа равновесия, $\widetilde{\Delta S}^\circ$ – изменение стандартной энтропии при переходе адатома из неподвижного в подвижное состояние, ΔH° – стан-

Таблица 1. Значения параметров обычной и активированной адсорбции на пеноникеле, ультрадисперсном порошке Ni и Rh-пленке

№	Адсорбент	Адсорбат	$-\Delta\bar{S}_1^{\text{os}}$, Дж/(моль К)	$q_{\text{st},1}$, кДж/моль	$\ln A$	$-Q$, кДж/моль	T_{min} , К
1	Ni	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	101.6	14.6	6.4	29.3	289
2	Ni	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	78.5	13.0	13.3	41.8	285
3	Ni	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	92.0	14.2	10.0	25.2	277
4	Ni УДП	CO	36.8	4.6	10.8	36.6	250
5	Rh	H ₂	26.2	2.7	4.5	15.9	295

дартное значение эндотермического теплового эффекта этого перехода.

На рис. 4 показана схема плотноупакованной грани металла из работы [11], в которой наименее прочно связан с гранью адатом в позиции 2. Если энергию связи адатома металла с непосредственным соседом обозначить ϕ , то величина энергии, необходимой для его перехода в подвижное состояние, равна $\alpha\phi$, где $\alpha < 1$, так как этот переход возможен без полного разрыва связи [11]. Поскольку $\Delta H^\circ = \alpha\phi$, то формулу (7) можно записать в виде

$$K_a = \exp\{\widetilde{\Delta S}^\circ/R\}\exp\{-\alpha\phi/RT\}. \quad (7')$$

Константу Генри для адсорбции на центрах S_{II} представим в форме

$$\bar{K}_2 = \exp(\overline{\Delta S}_2^\circ/R)\exp(q_{\text{st},2}/RT) \quad (8)$$

И через нее выразим константу K_2 (3), принимая во внимание формулы (7), (7') и (8)

$$K_2 = \frac{\bar{K}_2}{n_2} n_{2,0} K_a = \exp\left[\frac{1}{R}\left(\overline{\Delta S}_2^\circ + \widetilde{\Delta S}^\circ + R\ln\left(\frac{n_{2,0}}{n_2}\right)\right)\right]\exp\left(\frac{q_{\text{st},2} - \alpha\phi}{RT}\right). \quad (9)$$

Согласно [12],

$$\widetilde{\Delta S}^\circ + R\ln(n_{2,0}/n_2) = \widetilde{\Delta S}, \quad (10)$$

где $\widetilde{\Delta S}$ – изменение энтропии при переходе адатомов из неподвижного состояния в подвижное; $\overline{\Delta S}_2^\circ$ – изменение дифференциальной мольной эн-

тропии при адсорбции на центрах типа S_{II} ; $q_{\text{st},2}$ – историческая теплота адсорбции на этих центрах.

Таким образом, величину K_2 можно представить в виде

$$K_2 = \exp(\overline{\Delta S}_2^\circ + \widetilde{\Delta S}/R)\exp[(q_{\text{st},2} - \alpha\phi)/RT]. \quad (11)$$

При сравнении (11) с эмпирическим выражением (6) получаем

$$\ln A = (\overline{\Delta S}_2^\circ + \widetilde{\Delta S})/R, \quad (12)$$

$$Q = q_{\text{st},2} - \alpha\phi. \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что активированная обратимая адсорбция будет наблюдаться при условии, если

$$q_{\text{st},2} < \alpha\phi. \quad (14)$$

Из условия

$$(\partial\Gamma/\partial T)_c = 0 \quad (15)$$

и выражений (5) и (11) для K_1 и K_2 после их подстановки в (4) находим формулу для температуры минимума на изобарах адсорбции

$$T_{\text{min}} = \frac{\alpha\phi + (q_{1\text{st}} - q_{2\text{st}})}{\overline{\Delta S}_1^\circ - \overline{\Delta S}_2^\circ + \widetilde{\Delta S} + R\ln(\alpha\phi/q_{1\text{st}} - 1)}. \quad (16)$$

Результаты оценочных расчетов адсорбционных характеристик для различных систем адсорбат–металл приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены значения $\ln A$ и Q , полученные из изобар активированной адсорбции, на этих изобарах точка минимума не наблюдалась.

Если предположить, что изостерические теплоты адсорбции на центрах обоих типов мало отличаются друг от друга, то из (13) в этом приближении следует

$$q_{\text{st},2} - Q = q_{\text{st},1} - Q = \alpha\phi. \quad (13')$$

Используя значение ϕ для Ni из [11], равное 68.55 кДж/моль, находим по данным табл. 1, что для пеноникеля параметр α попадает в интервал 0.6–0.8, а для УДП Ni он составляет ~0.7. Согласно [11],

Таблица 2. Параметры изобар активированной адсорбции

Адсорбент	Адсорбат	$\ln A$	$-Q$, кДж/моль
Пеноникель	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	9.8	22.2
Пленка родия	CO	2.09	10.3

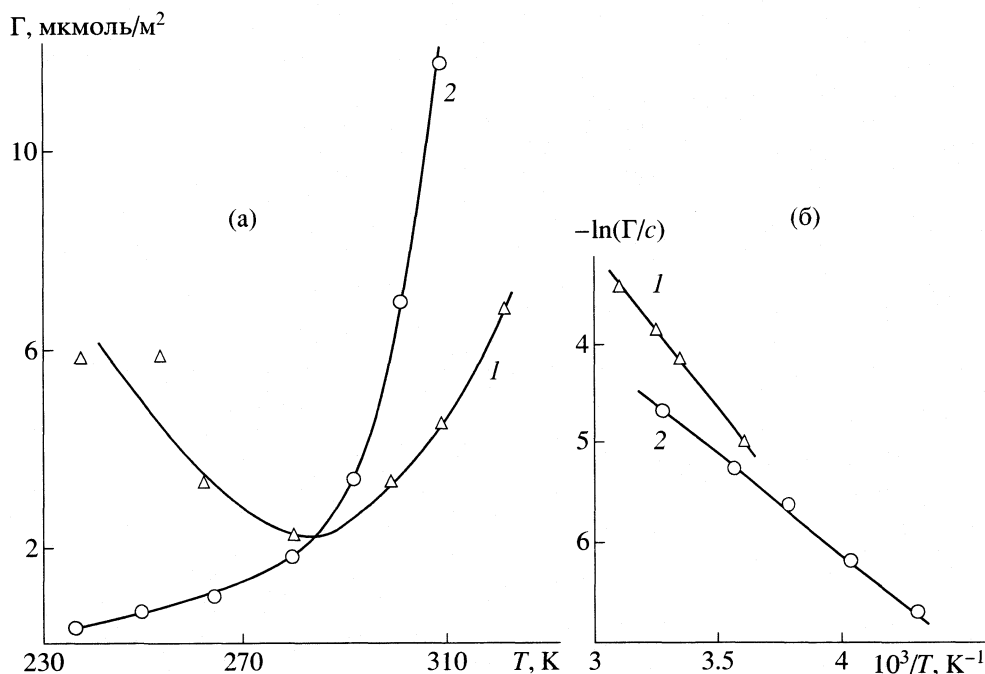


Рис. 5. Изобары адсорбции (а) *n*-гексана на пеноникеле после отжига (1) и закалки (2) и те же изобары в координатах $\ln(\Gamma/c)-T^{-1}$ (б).

$\Phi_{Rh} = 89.2$ кДж/моль, поэтому для пленки Rh значение $\alpha = 0.2$.

Во всех случаях $\alpha < 1$, что свидетельствует в пользу обсуждаемой модели. Однако предположение о равенстве $q_{st,1}$ и $q_{st,2}$ для системы H_2/Rh приводит к слишком малому значению α . Поэтому следует принять, что для этой системы $q_{st,2} > q_{st,1}$.

Сделаем другое предположение: $\overline{\Delta S}_2^{os} = \overline{\Delta S}_1^{os}$. Тогда, используя экспериментальное значение T_{min} , из формулы (16) можно оценить изменение энтропии перехода адатомов металла из неподвижного в подвижное состояние $\widetilde{\Delta S}$. Эту же величину можно получить непосредственно из формулы (12) по экспериментальной зависимости $\ln(\Gamma/c)$ от T^{-1} . Для системы *n*- C_6H_{14} /пено-Ni при $T_{min} = 295$ К и известных значений $q_{st,1}$, $\overline{\Delta S}_1^{os}$ и $\alpha\phi$ было найдено, что $\widetilde{\Delta S} = 162.6$ Дж/(моль К), а из эксперименталь-

ной зависимости $\ln A-T^{-1}$ получена величина $\widetilde{\Delta S} = 152.6$ Дж/(моль К). Расхождение между обеими оценками $\widetilde{\Delta S}$ равно 6.5%, что также свидетельствует в пользу предложенной модели.

Если задавать параметр α в интервале от 0.6 до 0.9, то, используя экспериментальные данные для T_{min} , $q_{st,1}$, ΔS_1^{os} , $\ln A$ и Q (табл. 1), можно по формулам (12) и (16) рассчитывать значения $q_{st,2}$, $\widetilde{\Delta S}$ и $\overline{\Delta S}_1^{os}$. Расчет показал, что величина $q_{st,2}$ возрастает с увеличением α , а остальные параметры ($\widetilde{\Delta S}$ и $\overline{\Delta S}_1^{os}$) не изменяются (табл. 3).

Таблица 4. Расчетные параметры, полученные при $\alpha = 0.8$ для адсорбентов 1-5 (см. табл. 1)

Таблица 3. Расчетные параметры активированной адсорбции на пеноникеле (образец 1 из табл. 1)

α	$q_{st,2}$, кДж/моль	$\widetilde{\Delta S}$, Дж/(моль К)	$-\Delta \overline{S}_2^{os}$, Дж/(моль К)
0.6	11.8	150.8	97.7
0.7	18.7	147.8	95.2
0.9	32.4	148.4	95.2

Адсорбат	Адсорбент	$q_{st,2}$, кДж/моль	$\widetilde{\Delta S}$, Дж/(моль К)	$-\Delta \overline{S}_2^{os}$, Дж/(моль К)
<i>n</i> - C_6H_{14}	1	25.0	148.0	95.2
<i>n</i> - C_6H_{14}	2	12.5	186.0	75.6
<i>n</i> - C_6H_{14}	3	30.0	153.3	70.7
CO	4	18.5	136.0	46.3
H_2	5	55.0	49.2	11.9

Аналогичные данные получаются и для всех остальных систем. Для системы 2 табл. 1 при $\alpha = 0.6$ значение $q_{st,2}$ оказалось близким к нулю, следовательно, целесообразно выбрать $\alpha = 0.8$. Значения расчетных параметров для всех пяти систем при $\alpha = 0.8$ представлены в табл. 4.

Таким образом, расчетные значения $\overline{\Delta S}_2^{\circ s}$ (табл. 4) мало отличаются от значений $\overline{\Delta S}_1^{\circ s}$ (табл. 1).

В ряде случаев на изобарах отсутствует точка минимума (рис. 2а). По-видимому, для данных образцов значения величин $q_{st,2}$ и $\widetilde{\Delta S}$ увеличены по сравнению с приведенными в табл. 4, поэтому значение T_{min} смещается в область более низких температур, не попадающих в изучаемый интервал.

Еще одна проверка предлагаемой модели состоит в том, что после специальной предварительной термообработки адсорбента можно увеличить долю подвижных адатомов металла и оценить влияние такой обработки на адсорбцию газа. Известно, что при $T > T_{пл}/3$ ($T_{пл}$ – температура плавления, $T_{пл}/3$ – температура Таммана) поверхностные атомы металла обладают повышенной подвижностью [13], поэтому при резком охлаждении адсорбента от этой температуры до температуры жидкого азота (77 К) увеличивается число адатомов металла. Была изучена адсорбция *n*-гексана на пеноникеле после медленного (в течение 2 ч) охлаждения образца от 723 до 298 К (состояние 1 – отжиг) и быстрого (за 1 мин) охлаждения от 723 до 77 К (состояние 2 – закалка). На рис. 5 показаны изобары адсорбции для двух состояний.

Видно, что после отжига получается изобара с точкой минимума при $T = 278$ К, а после закалки происходит только активированная адсорбция. Выше 278 К количество адсорбата увеличивается после закалки по сравнению с отжигом. На рис. 5б показаны зависимости $\ln(\Gamma/c)$ от T^{-1} . Для активированной адсорбции получены значения $\ln A$ 6.6 и 3.8; $Q = -28.0$ и -18.0 кДж/моль для отжига и закалки соответственно. Из формулы (13) следует, что $q_{2st}(зак) - q_{2st}(отж) = 10.0$ кДж/моль.

Из этих данных были рассчитаны отношения $A_{отж}/A_{зак} = 16.4$. Если не учитывать возможной зависимости $\widetilde{\Delta S}^{\circ}$ от температуры, то согласно (12),

$$A_{отж}/A_{зак} = (n_{зак}/n_{зак}^{\circ}) : (n_{отж}/n_{отж}^{\circ}),$$

что указывает на увеличение на порядок доли подвижных адатомов металла после закалки адсорбента.

Таким образом, анализ экспериментальных данных для пяти систем адсорбат–адсорбент подтверждает предположение об участии подвижных атомов металла в образовании новых центров адсорбции, на которых происходит активированная адсорбция. Полученные ранее результаты для этих систем, а также для систем H_2 –Ta, CO–Rh, C_2H_4 –Ni и др., показывают, что проявление активированной адсорбции связано с наличием продуктов прочной адсорбции, изменяющих состояние поверхности адсорбента. Это дает основание предположить, что центры второго типа в схеме (1) могут образовываться при взаимодействии подвижных адатомов металла с продуктами прочной адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 590.
2. Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 2031.
3. Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д. // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 817.
4. Кужель Л.М., Черноус О.В., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д. // Там же. 1992. Т. 66. № 10. С. 2783.
5. Ягодновский В.Д., Михаленко И.И., Братчиков И.Г., Алуна Р. // Матер. IV Всеросс. симп. “Актуальные проблемы адсорбционных процессов” М.: ИФХ РАН, 1998. С. 115.
6. Псху З.В., Карева Е.И., Ягодновский В.Д. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1339.
7. Девочкин А.Н., Пестряков А.И., Курина Л.Н., Суханов А.П. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 275.
8. Зубарев Ю.А., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1194.
9. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 340.
10. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Гос. изд. техн-теор. лит-ры, 1953. 583 с.
11. Шимулис В.И., Грязнов В.М. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. № 3. С. 643.
12. Лопаткин А.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1996. Т. 40. № 2. С. 15.
13. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 430 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.12

КИНЕТИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ НА ВОЛОКНАХ И ЗЕРНАХ

© 2003 г. Т. А. Кравченко, Л. Н. Полянский, Д. В. Конев, В. А. Крысанов, В. В. Фертиков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 6.03.2002 г.

Приведено математическое описание процессов поглощения молекулярных окислителей редокс-сорбентами в форме цилиндрических волокон и сферических зерен. Предложена теоретическая модель, удовлетворительно описывающая экспериментальные данные по кинетике восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды медьсодержащим электронообменником ЭИ-21. Методом градиентного спуска найдены кинетические параметры данного процесса. Установлено соотношение внешне- и внутридиффузионных ограничений.

За исключением специальных случаев использование в промышленных сорбционных установках сорбентов в форме цилиндрических волокон и сферических зерен представляется более технологически оправданным по сравнению с плоскими мембранами. В связи с этим возникает необходимость теоретического описания сорбционных процессов на волокнах и зернах, которое в силу более сложной геометрии зачастую не может быть представлено в форме аналитических зависимостей, как для плоских мембран.

Цель настоящей работы – построение математической модели редокс-сорбции для сорбентов в форме цилиндрических волокон и сферических зерен и ее экспериментальная проверка.

ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Модель включает внешне- и внутридиффузионный перенос вещества и скорость его химического превращения на двух подвижных границах [1]. Массоперенос состоит из диффузии реагента к поверхности частицы сорбента (зерно, волокно), а также диффузии по порам внутри частицы через слои конечного и промежуточного продуктов. Каждый слой считается квазигомогенным и характеризуется эффективным коэффициентом диффузии \bar{D}_i . Для обеих стадий химического взаимодействия, описываемых константами скорости k_i , принимается первый порядок по веществу-сорбату и нулевой по сорбенту. Учет внешнего массопереноса осуществляется в рамках нернстовской концепции неподвижного диффузионного слоя толщиной δ с постоянным коэффициентом диффузии D сорбата в нем. Будем полагать, что распределение сорбируемого вещества между твердой и жидкой фазами подчиняется закону Генри с постоянным коэффициентом γ . Количественными характеристиками исследуемой системы являются радиус частицы сорбента r_0 ,

окислительно-восстановительная емкость ε и концентрация сорбата в объеме жидкой фазы c_0 .

Система уравнений диффузии для случая цилиндрических волокон радиусом r_0 с учетом замены границ со стоком вещества на реакционные (активные) слои примет вид

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \bar{D}_i \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial r} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_i'}{\partial t} = \bar{D}_i' \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_i'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{c}_i'}{\partial r} \right) - k_i \bar{c}_i' \quad (i = 1, 2)$$

с граничными условиями, аналогичными (3)–(6) в [1] (штрихом обозначены параметры реакционных слоев). Решением системы (1) в квазистационарном приближении являются концентрационные профили

$$\bar{c}_i = a_i \ln r + b_i, \quad (2)$$

$$\bar{c}_i' = a_i' I_0(\alpha_i r) + b_i' K_0(\alpha_i r),$$

где I_0 и K_0 – модифицированные функции Бесселя, которые в случае малых аргументов переходят в соотношения

$$I_0(\alpha_i r) = 1 + \alpha_i^2 r^2 / 4, \quad (3)$$

$$K_0(\alpha_i r) = -\ln(\alpha_i r).$$

Из граничных условий с учетом общих решений (2) найдем выражения для коэффициентов a_1 и a_2 :

$$a_1 = c_0 \gamma \xi_1 d_{22} / Z_u, \quad (4)$$

$$a_2 = c_0 \gamma (-\xi_1 \xi_2 \ln(\xi_1 / \xi_2) + \xi_1 d_{12} + \xi_2 d_{11}) / Z_u.$$

В (4) $\xi_i = r_i / r_0$ – безразмерная координата реакционного фронта, $d_{ij} = \bar{D}_i / (k_j \delta_j r_0)$ – безразмерные комплексы кинетических констант, $Z_u = (1/\text{Bi} - \ln \xi_2)(-\xi_1 \xi_2 \ln(\xi_1 / \xi_2) + \xi_1 d_{12} + \xi_2 d_{11}) + d_{11} d_{22} -$

– $\xi_1 \ln(\xi_1/\xi_2)d_{22}$, критерий Bi – параметр, отражающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в общую скорость процесса

$$Bi = Dr_0/\bar{D}_2\delta\gamma. \quad (5)$$

При решении системы уравнений для отыскания a_1 и a_2 учитывалось, что толщины реакционных слоев δ'_i много меньше толщин соответствующих диффузионных слоев, т.е. безразмерные координаты реакции и толщины слоев промежуточного и конечного продуктов связаны соотношениями: $\delta_1 = \xi_2 - \xi_1$, $\delta_2 = 1 - \xi_2$. Будем считать, что окислительно-восстановительная емкость сорбента по промежуточному продукту равна половине исходной. Аналогично случаю плоских мембран составим уравнения баланса для двух фронтов реакции

$$\frac{\varepsilon dr_1}{2 dt} = J_1(r_1), \quad (6)$$

$$\frac{\varepsilon dr_2}{2 dt} = -J_1(r_2) + J_2(r_2),$$

где $J_i(r_j) = -\bar{D}_i a_i/r_j$. Система уравнений баланса (6) с учетом выражений для коэффициентов a_1 и a_2 (4) запишется в виде

$$d\xi_1/d\tau = -d_{12}/Z_c, \quad (7)$$

$$d\xi_2/d\tau = -(\xi_1 \ln(\xi_2/\xi_1) + d_{11})/Z_c,$$

где $\tau = 2\bar{D}_2 c_0 \gamma t / \varepsilon r_0^2$ – безразмерное время.

После достижения первой границей центра волокон остается только одна движущая граница, и процесс описывается следующими уравнениями:

$$\xi_1 = 0, \quad (8)$$

$$d\xi_2/d\tau = -[(1/Bi - \ln \xi_2)\xi_2 + d_{22}]^{-1}.$$

Степень завершенности сорбционного процесса для цилиндрического волокна определяется соотношением

$$\alpha = 1 - (\xi_1^2 + \xi_2^2)/2. \quad (9)$$

При малых степенях сорбции величины ξ_1 и ξ_2 близки к единице; система, описывающая скорость движения фронтов реакции, переходит в систему уравнений движения фронтов в частице сорбента в форме редокс-мембраны:

$$d\xi_1/d\tau = -d_{12}/Z_m, \quad (10)$$

$$d\xi_2/d\tau = -(\xi_2 - \xi_1 + d_{11})/Z_m,$$

где $Z_m = (\xi_2 - \xi_1 + d_{11} + d_{12})(1 - \xi_2 + 1/Bi)$.

СФЕРИЧЕСКИЕ ЗЕРНА

Для редокс-сорбента в форме сферических зерен система (1) имеет вид

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \bar{D}_i \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial r} \right), \quad (11)$$

$$\frac{\partial \bar{c}'_i}{\partial t} = \bar{D}'_i \left(\frac{\partial^2 \bar{c}'_i}{\partial r'^2} + \frac{2}{r'} \frac{\partial \bar{c}'_i}{\partial r'} \right) - k_i \bar{c}'_i$$

с граничными условиями, аналогичными (3)–(6) в [1]. Общие решения системы (11) в квазистационарном приближении запишутся как

$$\bar{c}_i = a_i/r + b_i, \quad (12)$$

$$\bar{c}'_i = (a'_i \text{sh } \alpha_i r)/r + (b'_i \text{ch } \alpha_i r)/r, \quad i = 1, 2.$$

Из граничных условий находим выражения для коэффициентов a_1 и a_2 :

$$a_1 = -c_0 \gamma r_0 \xi_2 \xi_1^2 d_{22}/Z_c, \quad (13)$$

$$a_2 = -[c_0 \gamma r_0 \xi_2 (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{12} \xi_1^2 + d_{11} \xi_2^2)]/Z_c,$$

где $Z_c = (1 - \xi_2(1 - 1/Bi))(\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2) - d_{22}(\xi_1^2 - \xi_1 \xi_2 - d_{11} \xi_2)$. Подставляя выражения для коэффициентов в уравнении движения границ, аналогичные (6), получим

$$d\xi_1/d\tau = -d_{12} \xi_2/Z_c, \quad (14)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = -[\xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2]/Z_c.$$

При достижении первой границей центра зерна система (14) преобразуется:

$$\xi_1 = 0, \quad (15)$$

$$d\xi_2/d\tau = -[(1 - \xi_2(1 - 1/Bi))\xi_2 + d_{22}]^{-1}.$$

Степень завершенности сорбционного процесса для сферического зерна определяется соотношением

$$\alpha = 1 - (\xi_1^3 + \xi_2^3)/2. \quad (16)$$

При $\alpha \ll 1$ система уравнений (14) переходит в (10), т.е. для сферического зерна на начальных стадиях характерны те же закономерности, что для цилиндрического волокна и плоской мембраны. Это наглядно иллюстрируется совпадением начальных участков кривых $\xi_i(t)$ на рис. 1 для различных геометрических форм частицы сорбента. Расчет проводился по кинетическим параметрам описанного ниже процесса восстановительной сорбции медьсодержащим электроноинообменником.

Характерным и отличительным преимуществом предлагаемой математической модели является одновременное рассмотрение всех основных стадий диффузионного переноса и редокс-реакции.

МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО
ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения обратной кинетической задачи отыскания параметров процесса на основании экспериментальных данных была сформулирована задача оптимизации. Необходимо минимизировать сумму квадратов отклонений экспериментальных данных от получаемых численным интегрированием уравнений (7) и (14)

$$\Phi(P) = \sum_{n=1}^N [X(t_n, P) - X^{\text{э}}(t_n)]^2 \quad (17)$$

в пространстве параметров $P\{d_{ij}, \bar{D}_2\gamma, Bi\}$ и с учетом ограничений, задаваемых исходя из физического смысла: $d_{12} > d_{22} > 0$, $d_{12} > d_{11} > 0$, $D > 0$, $Bi > 1$. Здесь $X(t_n, P)$ и $X^{\text{э}}(t_n)$ – соответственно вычисленные и экспериментальные значения координат ξ_1 , ξ_2 и степени редокс-сорбции α в точках t_n , N – число известных экспериментальных точек.

Настоящая задача преобразована в последовательность задач безусловной оптимизации с целевыми функциями, использующими квадратичные штрафы [2]. Алгоритм решения каждой из таких задач работал по методу градиентного спуска [3]. Компоненты вектора рассчитывались по первым разностным аппроксимациям производных целевой функции. При расчете $X(t_n, P)$ использовался метод Рунге–Кутты четвертого порядка с автоматическим выбором шага интегрирования по заданной абсолютной погрешности вычислений ($\omega = 10^{-4}$).

Описанный алгоритм служил для реализации быстрого спуска в пространстве параметров до локального минимума целевой функции $\Phi(P)$. С учетом особенностей оптимизационной задачи была разработана процедура поиска глобального минимума. Для найденного алгоритмом градиентного спуска некоторого вектора параметров исследовалась его окрестность с целью выявления возможности дальнейшего спуска, после чего (в случае удачного поиска) градиентный спуск продолжался с вновь обнаруженного вектора начального приближения. Если поиск вектора дальнейшего спуска не давал результатов, текущий вектор параметров считался глобальным минимумом

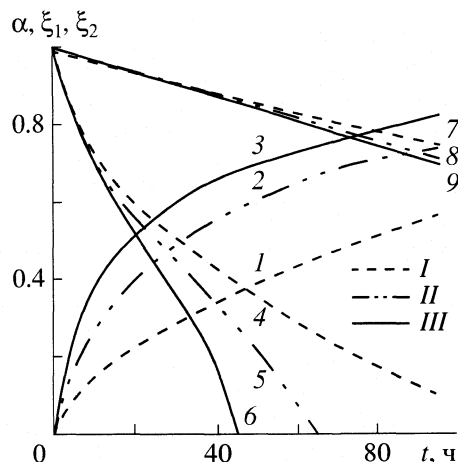


Рис. 1. Кинетические кривые для степени редокс-сорбции α (1–3) и пространственных координат ξ_1 (4–6) и ξ_2 (7–9) в частицах редоксита ЭИ-21 в H^+ -форме различной геометрии: I – плоская мембрана, II – цилиндрическое волокно, III – сферическое зерно. В основу расчета положены данные таблицы.

(рис. 2), и процесс завершился. С целью исследования сходимости алгоритма, процедура запускалась вновь с вектора начального приближения параметров, полученного по способу случайного наброса. Этот вектор выбирался из заранее заданного параллелепипеда с равномерным законом распределения по всем измерениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Апробация математической модели стадийной редокс-сорбции, представленной в данной работе, проводилась на системе медьсодержащий электроноинообменник ЭИ-21 в форме сферических зерен – водный раствор молекулярного кислорода. По описанной выше методике на основании полученных ранее [4, 5] экспериментальных зависимостей степени сорбции α и положения реакционных фронтов Cu^0/Cu_2O (ξ_1) и Cu_2O/CuO (ξ_2) от времени для данной системы была решена обратная кинетическая задача и определены кинетические параметры, значения которых приведены в таблице.

Кинетические параметры восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды медьсодержащим электроноинообменником ЭИ-21 в Na^+ - и H^+ -формах при 293 К

Форма	$D_1\gamma \times 10^{10}, m^2/c$	$D_2\gamma \times 10^{10}, m^2/c$	d_{11}	d_{12}	d_{22}	Bi	$\delta \times 10^5, m$
Na^+	3.26	2.92	0.069	1.581	1.417	208	1.3
H^+	6.40	4.41	0.077	1.609	1.105	93	2.0

Примечание. Для Na^+ - и H^+ -форм значение $\epsilon = 10.3$ и 10.8 мг-экв/см³ соответственно, $r_0 = 4 \times 10^{-4}$ м; $c_0 = 100\% O_2$, $u = 7.7$ с⁻¹.

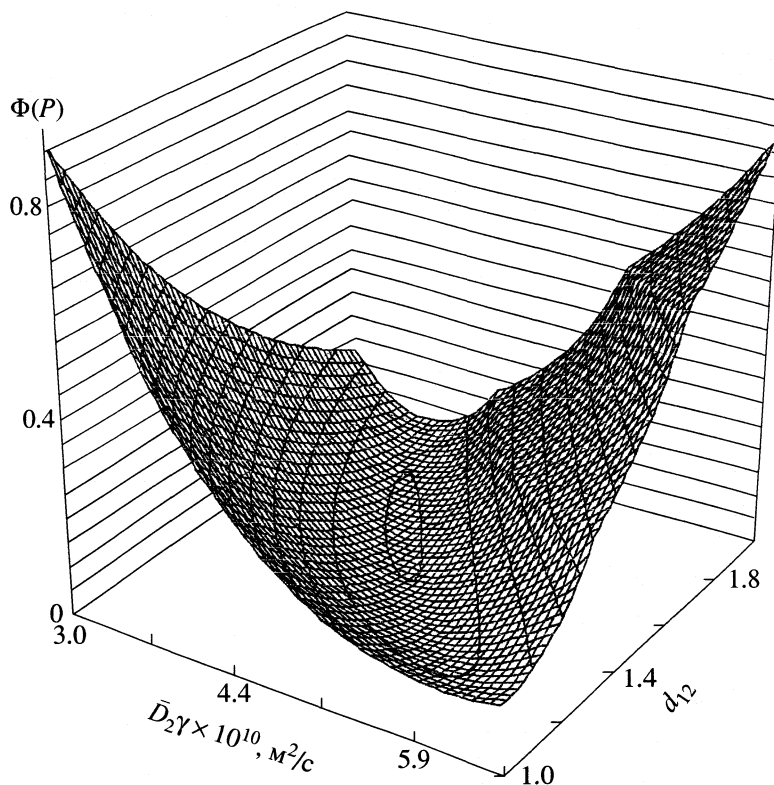


Рис. 2. Положение глобального минимума функции $\Phi(P)$ для медьсодержащего редоксита ЭИ-21 в H^+ -форме, характеризуемого параметрами таблицы.

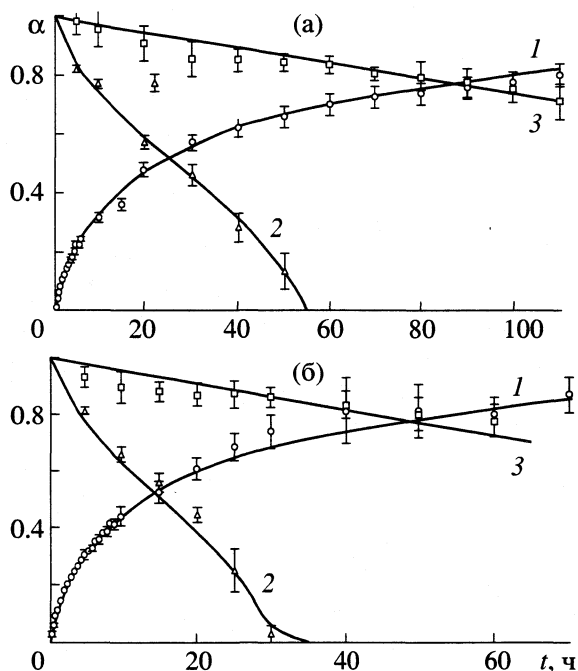


Рис. 3. Зависимости степени сорбции кислорода α (1) и координат реакций ξ_1 (2) и ξ_2 (3) медьсодержащим редокситом ЭИ-21 в Na^+ - (а) и H^+ - (б) формах от времени t . Точки – эксперимент, кривые – расчет по системе уравнений (14), $T = 298$ К, $u = 7.7$ с $^{-1}$, для H^+ -формы $\epsilon = 10.8$ мг-экв/см 3 для Na^+ -формы $\epsilon = 10.3$ мг-экв/см 3 , $r_0 = 4 \times 10^{-4}$ м, $c_0 = 100\%$ O_2 в газовой фазе.

Теоретические кривые $\alpha(t)$ и $\xi_i(t)$, полученные для соответствующих ионных форм ЭИ численным интегрированием системы (14) с найденными параметрами, представлены на рис. 3. Видно, что теоретически полученные кривые совпадают с экспериментальными. Величины критерия Био, составляющие для Na^+ - и H^+ -форм ЭИ-21 при скорости перемешивания 7.7 с $^{-1}$ соответственно 208 и 93, свидетельствуют о практически полном смещении процесса редокс-сорбции в область внутридиффузионного лимитирования [6]. Найденные значения Bi несколько расходятся с рассчитанными для аналогичной системы исходя из смешанно-диффузионной модели одностадийной редокс-сорбции. Завышенный вклад внешнедиффузионного торможения в общую скорость сорбции при достаточно интенсивном перемешивании можно объяснить стадийностью внутридиффузионного переноса, не учтенной в [7] при построении модели.

Принимая для коэффициента диффузии кислорода в воде величину 2×10^{-9} м 2 /с [8] и используя данные таблицы, из соотношения (5) рассчитали значения толщин внешнедиффузионных пленок δ для различных ионных форм ЭИ-21 в одинаковых гидродинамических условиях. Расчет показал, что толщины δ имеют близкие значения для различных ионных форм сорбента. Сходные значения толщин слоев были получены в [9].

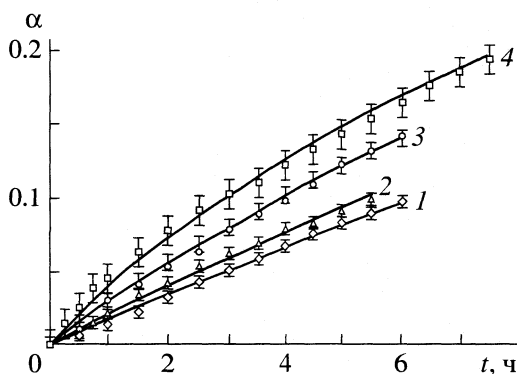


Рис. 4. Зависимости степени сорбции кислорода α медьсодержащим редокситом ЭИ-21 в H^+ -форме от времени t при различных скоростях перемешивания u (1 – 2.0, 2 – 3.3, 3 – 5.8, 4 – 7.7 c^{-1}) и значениях Bi (1 – 9, 2 – 12, 3 – 25, 4 – 93). Точки – эксперимент, кривые – расчет по системе уравнений (14), $T = 298$ К, $\varepsilon = 10.8$ мг-экв/ cm^3 , $r_0 = 4 \times 10^{-4}$ м, $c_0 = 20\%$ O_2 в газовой фазе.

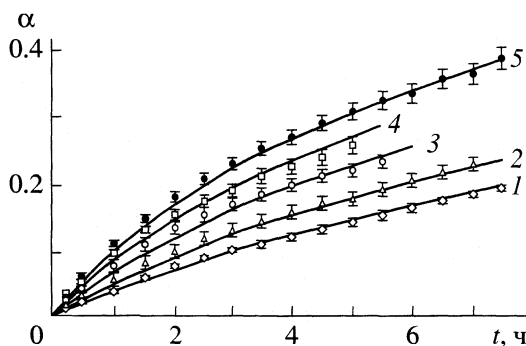


Рис. 5. Зависимости степени сорбции кислорода α медьсодержащим редокситом ЭИ-21 в H^+ -форме от времени t при различном содержании окислителя в газовой фазе (c_0 , %): 1 – 20, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100. Точки – эксперимент, кривые – расчет по системе уравнений (14); $T = 298$ К, $u = 7.7$ c^{-1} , $\varepsilon = 10.8$ мг-экв/ cm^3 , $r_0 = 4 \times 10^{-4}$ м.

Уменьшение скорости перемешивания раствора приводит к росту внешнедиффузионного торможения с увеличением δ и соответственно к замедлению процесса сорбции, что в рамках предлагаемой модели отражается только на снижении Bi при постоянстве остальных параметров таблицы. Этот факт согласуется с экспериментальными зависимостями $\alpha - t$, снятыми при различных скоростях перемешивания раствора, которые вместе с рассчитанными для них теоретическими кривыми представлены на рис. 4. Найденные значения Bi свидетельствуют об относительно невысоком вкладе внешней диффузии в общую скорость процесса. Даже при небольших оборотах мешалки редокс-сорбция протекает в смешаннодиффузионном режиме ($Bi = 9$). Увеличение скорости перемешивания свыше 7.7 c^{-1} не выявило ускорения сорбционного процесса ($Bi > 93$). Скорость окислительно-восстановительной сорбции связана с концентрацией окислителя (восстановителя) в растворе. Применительно к исследуемой системе данная зависимость представлена на рис. 5 кинетическими кривыми $\alpha - t$ при различных концентрациях кислорода в газовой фазе, контактирующей с водой. Удовлетворительное совпадение теоретических кривых с экспериментальными результатами свидетельствует о высокой степени соответствия предлагаемой математической модели реальному процессу редокс-сорбции.

Работа поддержана конкурсным центром фундаментального естествознания Российской Федерации (грант № ЕОО-5.0-42).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Конев Д.В. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Фиакко А., Мак-Кормик Г. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации. М.: Мир, 1972. 240 с.
3. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
4. Александрова З.Ф. Электрохимия окислительно-восстановительных превращений редокситов. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1973. 176 с.
5. Шинкевич Л.А. Кинетическая модель окисления металлсодержащих редокситов молекулярным окислителем в растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1987. 150 с.
6. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
7. Кузьминых В.А., Кравченко Т.А., Калядина Н.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2211.
8. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 112.
9. Попков Ю.М., Николаев Н.И. Исследование кинетики поглощения растворенного в воде кислорода редокс-анионитом. М., 1969. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 13.01.69, № 5651.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:54.061

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭЛЮИРОВАНИЯ
ИЗОМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2003 г. И. Г. Зенкевич

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

E-mail: gc_lab@nonel.chem.lgu.spb.edu

igor@iz6246.spb.edu

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Обсуждены возможности различных способов предсказания последовательностей газохроматографического элюирования изомерных органических соединений, в том числе как по экспериментальным или расчетным значениям физико-химических констант (температур кипения), так и на основании расчетных динамических молекулярных параметров (суммарных колебательных и вращательных внутримолекулярных энергий, оцениваемых методами молекулярной динамики и простейших оценок их колебательных составляющих). Отмечена важность решения этой физико-химической задачи, которая обусловлена тем, что хроматографическая регистрация всех теоретически возможных изомеров какой-либо группы в сочетании с определением последовательности их элюирования эквивалентна однозначной идентификации таких изомеров.

Наиболее универсальной формой представления газохроматографических параметров удерживания в настоящее время считают индексы удерживания (I), обладающие межлабораторной воспроизводимостью [1]. Их применение наиболее актуально для интерпретации данных хромато-спектральных методов идентификации органических соединений (прежде всего хромато-масс-спектрометрии). Вместе с тем, использование I не является безусловно необходимым во всех без исключения случаях. Например, при наличии препаратов сравнения определяемых веществ вполне достаточным критерием является совпадение абсолютных времен удерживания. Широко распространена такая форма визуализации данных, как рисунки хроматограмм, обычно иллюстрирующие разделение искусственных смесей известных веществ и чаще всего используемая в коммерческих каталогах фирм, выпускающих хроматографическое оборудование (см., например, [2]). Однако если провести аналогию с рисунками планарных хроматограмм, ИК- и ЯМР-спектров, то в настоящее время они уже, как правило, не подлежат включению в оригинальные журнальные публикации из-за их невысокой информативности. Можно полагать, что подобный запрет с течением времени будет распространен и на другие хроматограммы.

Одной из частных форм представления хроматографических параметров удерживания является указание последовательностей элюирования изомерных соединений, причем этот случай имеет важное самостоятельное значение. При нали-

чии справочных данных по I изомеров такая информация непосредственно следует из расположенных по возрастанию их значений. В качестве простейшего примера можно рассмотреть m - и p -ксилолы, статистически обработанные (рандомизованные) межлабораторные значения I которых на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых фазах составляют 865 ± 8 и 863 ± 8 соответственно. Если идентификация изомеров основывается на подобных перекрывающихся в пределах стандартных отклонений параметрах (см., например, алгоритм [3]), то ее результат формально следует считать неопределенным (в подобных случаях в хроматографической практике используют составной союз и/или). Однако если капиллярная хроматографическая колонка обеспечивает хотя бы частичное разделение этих изомеров, то их идентификация однозначна во всех случаях, поскольку порядок их элюирования всегда соответствует последовательности “*para*-” < “*meta*-”. То же относится к изомерным 1-метил-3-этил- и 1-метил-4-этилбензолам ($I = 950 \pm 4$ и 951 ± 4 , порядок удерживания которых характеризуется иной последовательностью “*meta*-” < “*para*-”.

Сложность рассматриваемой задачи усугубляется еще и тем фактом, что масс-спектры многих изомерных соединений (Z,E -изомеров непредельных соединений, *цис*- и *транс*-изомеров циклических структур, изомеров положения полизамещенных аренов, диастереомеров и др.) практически тождественны и их идентификация объективно возможна только на основании хроматографиче-

ских параметров удерживания. Если же справочные значения I для них отсутствуют, то результаты вынужденно приходится указывать в форме перечисления “изомер № 1”, “изомер № 2”, . . . и т.д. Преобладающая часть существующих методов расчета I [4] неприменима для дифференциации перечисленных выше типов изомеров. Однако следует отметить, что если на хроматограмме регистрируются сигналы всех теоретически возможных изомеров различных групп органических соединений и существует надежный способ предсказания порядка их элюирования, то этот вариант эквивалентен однозначной идентификации всех таких изомеров [5].

Подобный подход был эффективно использован для идентификации изомерных аддуктов, образующихся в реакции Дильса–Альдера [6] и продуктов радикального хлорирования алкилароматических углеводородов [7]. При этом в качестве критерия ранжирования изомеров по порядку газохроматографического элюирования были выбраны оценки суммарных внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий (E), получаемые методами молекулярной динамики, или только их колебательных составляющих (U), вычисляемых с помощью простейших арифметических соотношений. Такой вывод основан на общих закономерностях зависимости газохроматографических параметров удерживания изомеров от динамических характеристик молекул [8]. Успешное применение этого приема для решения названных частных задач позволяет рекомендовать его и в других случаях, что, однако, требует сравнения с другими способами оценки порядка газохроматографического элюирования изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий методами молекулярной динамики выполнены с помощью программного обеспечения NurelChem 5.1 при тех же значениях параметров, что и в [8]: температура моделирования 300 К, шаг усреднения энергий от 0.0003 до 0.0005 пс, время релаксации 0.1 пс, общее время моделирования (не более 20 пс) выбирали в зависимости от скорости достижения необходимой точности оценок параметров E (не более 1–2 отн. %). Геометрию молекул предварительно оптимизировали методом MM+. Для ускорения достижения требуемой точности оценок E начальный период моделирования (~1 пс), эквивалентный разогреву молекулы до заданной температуры 300 К, исключали и возобновляли вычисления с помощью команды RESTART. Расчет параметров U выполнен с помощью простейшей программы (QBasic).

Условия получения и газохроматографического разделения смесей продуктов радикального

хлорирования алкиларенов указаны в [7]. Статистически обработанные межлабораторные (рандомизованные) значения I органических соединений на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых фазах для остальных обсуждаемых в тексте примеров заимствованы из базы данных автора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В иерархии способов оценки порядка хроматографического элюирования изомерных органических соединений самым простым и не требующим специальных комментариев оказывается упомянутое выше использование справочных значений I , расположенных по возрастанию их значений (критерий 1). Более того, этот же подход применим к любым соединениям (а не только к изомерам) и относится к наиболее эффективным приемам проверки, например, правильности масс-спектрометрической идентификации компонентов сложных смесей, перечисленных в порядке их выхода из хроматографической колонки даже без указания параметров удерживания.

При отсутствии экспериментальных данных по I допустимо применение расчетных значений этих параметров (критерий 2). Однако из всех известных методов их расчета предпочтительнее использование только тех, которые позволяют оценивать стандартные отклонения результатов. Если два расчетных значения $I_1 \pm s_1$ и $I_2 \pm s_2$ перекрываются в пределах погрешностей, т.е. $|I_1 - I_2| < (s_{I_1} + s_{I_2})$, то последовательность элюирования таких соединений следует считать неопределенной. Для статистически обработанных экспериментальных данных это условие оказывается менее жестким, поскольку вместо стандартных отклонений единичных значений $s_I = \sum (\langle I \rangle - I_i)^2 / (n - 1)$, в нем фигурируют стандартные отклонения соответствующих средних величин, зависящие от числа независимых измерений (n), т.е. $s_{\langle I \rangle} = \sum (\langle I \rangle - I_i)^2 / [n(n - 1)]$, и, более того, его можно использовать в форме $|I_1 - I_2| < \max(s_{\langle I_1 \rangle}, s_{\langle I_2 \rangle})$. Это объясняет постоянство относительного порядка элюирования упоминавшихся во введении *мета*- и *пара*-замещенных диалкилбензолов, для которых $|I_1 - I_2| \approx (s_{\langle I_1 \rangle} + s_{\langle I_2 \rangle})$.

В случае недоступности как экспериментальных, так и расчетных значений I наибольшая точность оценки порядка элюирования изомерных соединений достигается при сравнении справочных данных по их температурам кипения $T_{\text{кип}}$ (критерий 3). Обоснованием такого варианта является известная линейная зависимость I от $T_{\text{кип}}$, так что решение задачи фактически сводится к использованию предыдущего критерия:

Таблица 1. Порядок газохроматографического элюирования (n) изомерных алкиларенов C_9H_{12} по температурам кипения

Заместители	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	n	$I_{\text{неполярн.}}$	N
<i>n</i> -Пропил-	159.2	2	945 ± 9	2
Изопропил-	152.4	1	914 ± 6	1
1-Метил-2-этил-*	165.2	6	967 ± 4	6
1-Метил-3-этил**	161.3	3	950 ± 4	3
1-Метил-4-этил**	162	4	951 ± 4	4
1,2,3-Триметил-	176.1	8	1011 ± 4	8
1,2,4-Триметил-	169.4	7	984 ± 10	7
1,3,5-Триметил-*	164.7	5	963 ± 13	5

Обозначения: N – последовательность возрастания I , звездочками обозначены трудноразделимые пары изомеров.

$$I = aT_{\text{кип}} + b. \quad (1)$$

При обсуждении любых соотношений, применяемых для оценки I , для предотвращения получения некорректных результатов необходимо максимально более точно указывать их химические области определения, т.е. классы, группы или иные таксономические категории органических соединений, в пределах которых рассматриваемые соотношения обеспечивают наибольшую точность аппроксимации. Наиболее объективным критерием представляется сравнение средних ошибок аппроксимации I с их средней межлабораторной воспроизводимостью (~ 5 – 10 ед. инд. для стандартных неполярных фаз). В частности, для соотношения (1) такой химической областью определения являются только группы изомерных соединений, поскольку для более широких таксономических групп – гомологических рядов – соответствующие зависимости $I(T_{\text{кип}})$ нелинейны:

$$\lg I = a \lg T_{\text{кип}} + bA + c, \quad (2)$$

Таблица 2. Предсказание порядка газохроматографического элюирования изомерных дихлорэтиленов (I) по экспериментальным значениям $T_{\text{кип.}}$ и диметилловых эфиров бензолдикарбоновых кислот (II) по расчетным величинам $T_{\text{кип.}}$ (ACD)

Изомер	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$I_{\text{неполярн}}$
$C_2H_2Cl_2$ (I)		
1,1-Дихлорэтилен	31.7	498 ± 17 (1)
1,2-Дихлорэтилен (<i>E</i>)	47.7	551 ± 14 (2)
1,2-Дихлорэтилен (<i>Z</i>)	60.4	596 ± 11 (3)
$C_{10}H_{10}O_4$ (II)		
Диметилфталат	282.7 ± 8	1413 ± 11 (1)
Диметилизофталат	285.0 ± 8	1479 ± 6 (2)
Диметилтерефталат	285.0 ± 8	1473 ± 10 (3)

Примечание. В скобках указан № по порядку элюирования.

где A – параметр, характеризующий положение соединения в соответствующей группе.

Иными словами, уравнения вида (1) применимы для корреляции $I(T_{\text{кип}})$ и, соответственно, для предсказания порядка элюирования, например, изомерных октенов, изомеров C_8H_{16} (алкенов и циклоалканов), но не для характеристики всех возможных соединений этих рядов.

Для более конкретной характеристики рассматриваемого критерия, в табл. 1 приведены значения $T_{\text{кип}}$ и I восьми изомерных алкилзамещенных бензолов C_9H_{12} с целью сопоставления реального и предсказанного по значениям $T_{\text{кип}}$ порядков их элюирования, которые полностью совпадают. Для двух пар изомеров (отмечены) величины I в пределах их стандартных отклонений перекрываются, но даже и в этих случаях незначительные (~ 0.5 К) различия в температурах кипения однозначно определяют последовательность параметров удерживания. Такой вывод можно подтвердить соответствующим уравнением линейной регрессии вида (1), имеющим вид $I = (4.07 \pm 0.09)T_{\text{кип}} + (293.8 \pm 15.1)$ при $\rho = 0.998$ и $S_0 = 1.7$, т.е. средняя ошибка аппроксимации $I(T_{\text{кип}})$ составляет всего 1–2 ед. инд.

Число примеров практически важных применений этого критерия крайне велико. Так, например, симбатное изменение I и $T_{\text{кип}}$ характеризует изомерные дихлорэтилены $C_2H_2Cl_2$ (табл. 2). Другим способом предсказать или определить последовательность их элюирования невозможно, поскольку их масс-спектры практически идентичны.

Аналогично, из изомерных *Z*- и *E*-диметилловых эфиров 2-бутендиовой кислоты (малеат и фумарат, соответственно) с $I = 982 \pm 4$ и 993 ± 2 , компоненту с меньшим I должна быть приписана структура *E*-изомера, имеющего меньшую $T_{\text{кип}}$ (193°C) по сравнению с *Z*-изомером (205°C) (известны примеры противоположного отнесения этой пары веществ).

Так же как и в случае I , при отсутствии экспериментальных данных по $T_{\text{кип}}$ можно использовать теоретические оценки этих констант (критерий 4), которые, как и I , должны рассматриваться в сочетании со своими стандартными отклонениями. По этому признаку достаточно удобным представляется программное обеспечение ACD, в котором предусмотрено указание доверительных интервалов (для вероятности $\alpha = 0.95$) получаемых оценок $T_{\text{кип}}$. Поскольку такие интервалы могут достигать 5–10 К и более, что эквивалентно вариациям I в 20–50 ед., то такой способ следует рекомендовать только для характеристики порядка элюирования относительно небольшого числа изомеров, значительно отличающихся по физико-химическим свойствам. Например, для диметилловых эфиров трех изомерных бензолдикарбоновых кислот (экспериментальное значение 282°C известно только для диметилфталата [9]) предсказанный порядок элюирования удовлетворительно согласуется с наблюдаемым (табл. 2). Следовательно, в соответствии с полученными оценками, *мета*- и *пара*-изомеры имеют близкие параметры удерживания, что и наблюдается в действительности.

Однако рассмотренный способ отнесения так же не может считаться универсальным, так как по мере усложнения структуры органических соединений справочные значения $T_{\text{кип}}$ могут либо отсутствовать, либо становятся менее надежными. Так, уже для (3-метилбутил)бензола $T_{\text{кип}}$ по данным справочника [9] равна 198.9°C, а экспериментальная величина, включенная в справочную базу программного обеспечения ACD–193°C. Для (1-этилпропил)бензола соответствующие значения составляют 191 и 187.5°C. Такой разброс данных для конкретных соединений может превышать различия этих констант для разных изомеров, что приводит к неоднозначности получаемых оценок. Из этого следует существование объективной необходимости предсказания последовательности элюирования изомеров на основании иных (молекулярных) параметров, не связанных с закономерным экспериментальным разбросом физико-химических констант характеризуемых веществ.

Известны многочисленные способы расчета I с использованием корреляционных уравнений, связывающих эти константы с различными молекулярными топологическими параметрами – индексами связности различных порядков (${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$, и т.д.), индексами Винера (W) и др. [4]. Однако, как показала специальная сравнительная проверка таких корреляционных уравнений [10], их точность недостаточна для однозначного предсказания порядка хроматографического элюирования изомеров. Более того, в разных группах изомеров наибольшая точность оценок достигается при использовании различных молекулярных параметров, причем их априорный выбор наилучших из

них невозможен [10]. Следовательно, такие параметры пригодны лишь для грубой оценки параметров удерживания, но не для предсказания порядка элюирования.

Более надежное решение рассматриваемой задачи предполагает получение оценок внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий (E) методами молекулярной динамики (с указанием соответствующих доверительных интервалов). В пределах групп изомеров установлена линейная связь I с величинами E [8]:

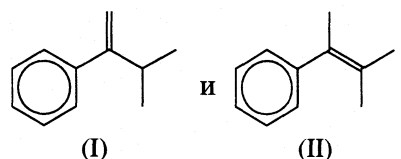
$$I = aE + b \quad (a < 0). \quad (3)$$

Однако точность таких соотношений (коэффициенты корреляции $\rho > 0.7$) также недостаточна для однозначной характеристики последовательностей элюирования. Более надежными оказываются аналогичные соотношения в дифференциальной форме (4), т.е. разности I , характеризующие реальные или гипотетические превращения $A \rightarrow B$, лучше коррелируют с соответствующими разностями ΔE ($\rho > 0.9$), чем их абсолютные значения:

$$\Delta I = a\Delta E + b \quad (a < 0). \quad (4)$$

Важно то, что химические области определения соотношений (4) принципиально отличаются от уравнений (3): они справедливы не для групп изомеров, а для любых совокупностей соединений, характеризующихся однотипными преобразованиями структуры молекул $A \rightarrow B$. Коэффициенты a в (3), (4) всегда отрицательны, следовательно во всех случаях порядок элюирования соответствует убыванию величин E или ΔE (критерий 5). В качестве примера можно рассмотреть уже упоминавшиеся диметилловые эфиры бензолдикарбоновых кислот (табл. 3), для которых применение оценок E для предсказания порядка удерживания изомеров приводит к тем же выводам, что и использование расчетных значений $T_{\text{кип}}$ (см. выше).

Другим примером является характеристика аномального удерживания изомерных 3-метил-2-фенил-1-бутена (I) и 3-метил-2-фенил-1-бутена (II):



Этот случай интересен отсутствием структурной аналогии порядка элюирования таких изомеров с более простыми соединениями. Так, в ряду алифатических алкенов известно, что изомеры с наиболее замещенными двойными связями имеют наибольшие $T_{\text{кип}}$ и, следовательно, I (2,3-диметил-1-бутен – 564 ± 3 ; 2,3-диметил-2-бутен – 630 ± 4). В рассматриваемом же случае изомер I характеризуется большим значением I по сравнению с II,

Таблица 3. Предсказание порядка газохроматографического элюирования изомерных диметилвых эфиров бензолдихлоркарбоновых кислот по расчетным значениям внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий (E)

Изомер	E , ккал/моль	№ по убыванию E	$I_{\text{неполярн.}}$
Диметилфталат	57.3 ± 1.0	1	1413 ± 11 (1)
Диметилизофталат	53.5 ± 1.2	2.3	1479 ± 6 (3)
Диметилтерефталат	53.6 ± 1.2	2.3	1473 ± 10 (2)

Обозначения см. табл. 2.

причем такой вывод подтверждается сравнением расчетных $T_{\text{кип}}$ этих соединений (критерий 4). Этот факт подтверждается двумя независимыми критериями (по убыванию E и по возрастанию $T_{\text{кип}}$), которые не противоречат друг другу (табл. 4).

Поскольку внутримолекулярные колебательные энергии существенно превышают вращательные, то вместо полных энергий E можно использовать простейшие оценки только их колебательных составляющих (U) [8]:

$$U = \sum_i k_i \left(\frac{M}{m_i(M - m_i)} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где M – молекулярная масса, m_i и $(M - m_i)$ – массы фрагментов молекулы, находящихся при i -й связи, k_i – размерный коэффициент пропорциональности, учитывающий неодинаковые силовые константы разных связей, суммирование проводится по всем связям в молекуле; выражение под корнем представляет собой величину, обратную приведенной массе фрагментов при i -й связи. Для простых связей C–C или C–X (X – гетероатом) можно принять $k_i \equiv 1$.

По аналогии с полными энергиями, в корреляционных соотношениях с I параметры U могут быть использованы как в абсолютной, так и в дифференциальной форме:

$$I = aU + b \quad (a < 0), \quad (6)$$

$$\Delta I = a\Delta U + b \quad (a < 0). \quad (7)$$

Химические области определения этих соотношений так же различаются, как и уравнений (3), (4). Значения коэффициентов a в (6) и (7), как и в соотношениях (3) и (4), отрицательны, следовательно, порядок элюирования изомеров соответствует убыванию не только величин E или ΔE , но и U или ΔU , что и означает возможность его

Таблица 4. Предсказание порядка газохроматографического элюирования изомерных метилфенилбутенов (I, II) по совокупности расчетных значений E и $T_{\text{кип}}$.

Изомер	E , ккал/моль	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$ (ACD)	$I_{\text{неполярн.}}$
(I)	59.0 ± 1.1	199.0 ± 7	1110 ± 18
(II)	59.9 ± 1.2	191.7 ± 7	1094 ± 3

предсказания на основании перечисленных молекулярных параметров (критерий 6). В качестве примера эффективности последнего из них для предсказания порядка хроматографического элюирования можно привести данные для набора хлорсодержащих соединений разных классов (табл. 5), из которых дополнительно следует, что значения ΔI и ΔU для всех групп изомеров связаны единым корреляционным уравнением $\Delta I = (-963 \pm 129)\Delta U + (11 \pm 11) \text{ с } \rho = -0.942$ и $S_0 = 15.9$.

В табл. 6 сопоставлены значения I , $T_{\text{кип}}$ и параметров U девяти изомерных дихлорбутанов $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$. Их порядок элюирования соответствует последовательности увеличения $T_{\text{кип}}$ за исключением единственной неопределенности, связанной с существованием двух диастереомеров (*мезо*- и *раи*-) 2,3-дихлорбутана. Они, естественно, имеют различные температуры кипения, но для этого соединения известно только одно значение I , которое невозможно соотнести с конкретным изомером. При сравнении же порядка увеличения I с ранжированными значениями параметра U при достаточно высоком абсолютном значении коэффициента корреляции зависимости $I = aU + b$ ($\rho = -0.966$) выявляется еще одна пара несоответствующих порядковых номеров (№ 7 и 8). Причины такого несоответствия связаны с неэквивалентностью химических областей определения соотношений (3), (6) и (4), (7).

Наибольшая точность уравнений $I(U)$ и, следовательно, предсказания порядка элюирования, достигается не в пределах групп всех возможных изомеров, а только для совокупностей соединений, образующихся в результате однотипных преобразований структуры некоторых общих предшественников. В соответствии с этим критерием, группа дихлорбутанов должна быть подразделена на две подгруппы: соединения с неразветвленным (формально – продукты хлорирования n -бутана) и с разветвленным углеродным скелетом (производные изобутана). Если порядки элюирования изомеров предсказывать в каждой из этих подгрупп по отдельности, достоверность оценок возрастает и они становятся однозначными.

Во всех приведенных выше примерах для контроля правильности получаемых выводов о порядке хроматографического элюирования изомер-

Таблица 5. Зависимость разностей индексов удерживания (ΔI) от вариаций параметра ΔU для нескольких групп изомерных хлорсодержащих соединений

Изомерные соединения	I	U , усл. ед	$-\Delta I^*$	ΔU^*
1,2-Дихлорэтан	632 ± 9	0.624		
1,1-Дихлорэтан	568 ± 7	0.702	64	0.078
1-Хлорпропан	531 ± 5	0.749		
2-Хлорпропан	496 ± 5	0.802	35	0.053
1-Бром-2-хлорметилбензол	1244	0.493		
1-Бромметил-2-хлорбензол	1237	0.470	7	0.023
1-Хлорбутан	637 ± 5	0.930		
2-Метил-1-хлорпропан	604 ± 4	0.988	33	0.058
2-Хлорбутан	601 ± 3	1.004	36	0.074
2-Метил-2-хлорпропан	540 ± 4	1.031	93	0.101
1,3-Дихлорпропан	760 ± 12	0.789		
1,2-Дихлорпропан	688 ± 11	0.876	72	0.087
1,1-Дихлорпропан	668 ^a	0.901	92	0.112
2,2-Дихлорпропан	605 ± 7	0.963	155	0.179

* Разности ΔI и ΔU приведены относительно изомеров с максимальными параметрами удерживания.

Таблица 6. Предсказание порядка хлороматографического элюирования (n) изомерных дихлорбутанов по значениям параметра U

Изомер $C_4H_8Cl_2$	$T_{кип.}, ^\circ C$	№ по возрастанию $T_{кип.}$	$I_{неполярн.}$	n	U , усл. ед.	№ в подгруппе изомеров
Дихлорпроизводные <i>n</i> -бутана						
1,1-Дихлор-	113.8	(5 или 4)	755 ± 6	4	1.072	(3 или 2), 2, 3
1,2-Дихлор-	124	6	785 ± 3	6	1.067	4, 4, 4
1,3-Дихлор-	133.5	7	808 ± 6	7	1.034	5, 5, 5
1,4-Дихлор-	153.9	9	874 ± 5	9	0.939	6, 6, 6
2,2-Дихлор-	104	1	724 ± 5	1	1.160	1, 1, 1
2,3-Дихлор-(<i>мезо</i> -, <i>рац</i> -)	113.1; 117.1	(4 или 5)	761 ± 8	5	1.126	(2 или 3), 3, 2
Дихлорпроизводные 2-метилпропана						
1,1-Дихлор-	104.5	2	727 ± 5	2	1.136	1, 1, 1
1,2-Дихлор-	106.1	3	733 ± 6	3	1.131	2, 2, 2
1,3-Дихлор-	134.6	8	820 ± 4	8	1.038	3, 3, 3

ров были приведены справочные значения I на стандартных неполярных фазах. Достаточно логично полагать, что наибольшую ценность обсуждаемые способы решения рассматриваемой задачи имеют для ранее не охарактеризованных групп изомеров, индексы удерживания которых *a priori* не только не известны, но могут быть определены только после предварительного сопоставления регистрируемых на хроматограммах сигналов с конкретными соединениями. Последний из рассматриваемых примеров иллюстрирует реальную задачу идентификации изомерных соединений без привлечения методов расчета I , а лишь на основании предсказания порядка их элюирова-

ния. В подобных сложных случаях наиболее рационально использование не какого-либо одного способа ранжирования параметров удерживания, а всей их совокупности. Более того, для повышения однозначности ответов желательно привлечение всей доступной дополнительной информации [5].

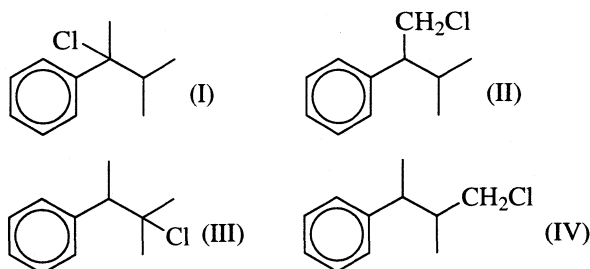
При радикальном фотохимическом хлорировании 2-метил-3-фенилбутана ($I = 1068 \pm 2$, капиллярная колонка с OV-101) хлором (0.5 М раствор Cl_2 в CCl_4) зарегистрировано образование пяти монохлорпроизводных с $I = 1262 \pm 2$, 1279 ± 2 , 1296 ± 1 , 1311 ± 2 и 1316 ± 2 и относительными ко-

Таблица 7. Результаты предсказания порядка элюирования (n) продуктов хлорирования 2-метил-3-фенилбутана на основании различных критериев

Изомер	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (ACD)	E , ккал/моль	U , усл. ед	№	n
(I)	234.1 ± 9	66.6 ± 1.1	1.321	1 (42%)	1
(II)	238.3 ± 9	62.1 ± 1.0	1.219	3 (5%)	3
(III)	232.4 ± 9	64.3 ± 1.1	1.297	2 (33%)	2
(IV)	240.1 ± 9	62.9 ± 1.3	1.194	4 ($24 \times 10\%$)	4

Обозначения: № – номер по относительному содержанию (см. текст), (IV) – два диастереомера.

личествами (%): 42 ± 5 , 33 ± 5 , 5 ± 2 , 10 ± 2 и 10 ± 3 соответственно. Теоретически для такого субстрата возможно образование четырех структурных изомеров, содержащих один атом углерода в молекуле, но один из них – (1,2-диметил-3-хлорпропил)бензол (IV) – существует в виде пары диастереомеров. Традиционно рекомендуемый способ решения подобных задач – хромато-масс-спектрометрия – в данном случае приводит к неинтерпретируемым результатам, поскольку соединения класса (хлоралкил)аренов крайне фрагментарно охарактеризованы как газохроматографически I , так и масс-спектрами [7].



Однако, по аналогии со всеми рассмотренными выше примерами, предсказание порядка хроматографического элюирования изомеров эквивалентно их однозначной идентификации. Для получения наиболее достоверных выводов такие заключения сделаны на основании расчетных значений $T_{\text{кип}}$ (критерий 4), динамических молекулярных параметров E (критерий 5), оценок колебательной составляющей внутримолекулярных энергий U (критерий 6) и, в качестве дополнительного критерия, из рассмотрения относительных интенсивностей хроматографических сигналов. Полученная сводка данных приведена в табл. 7. При этом последовательности элюирования, предсказанные различными способами, не всегда совпадают между собой, но их сочетание позволяет прийти к однозначным заключениям.

Отдельных комментариев заслуживает вспомогательный критерий, отражающий относительные количества образующихся изомеров, которые зависят как от различных констант скоростей замещения атомов водорода при первичных, вторичных и третичных атомах углерода хлором ($k_{\text{трет}} < k_{\text{втор}} > k_{\text{перв}}$) [11], так и от числа атомов во-

дорода каждого типа в молекуле субстрата. Конкретно в случае 2-метил-3-фенилбутана можно полагать, что основным продуктом окажется изомер (I), образующийся при замещении третичного атома водорода в бензильном положении, и несколько в меньших количествах – изомер (III). Главным признаком двух диастереомеров (IV) следует считать их близкое содержание в смеси, что наблюдается для двух последних по порядку элюирования компонентов с $I = 1311 \pm 2$ и 1316 ± 2 (в среднем по 10% каждого) и использовано для подтверждения правильности их идентификации.

Таким образом, существует несколько независимых способов предсказания порядка хроматографического элюирования изомерных органических соединений, сочетания которых позволяют даже в сложных случаях получать однозначные решения задач интерпретации хроматограмм.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Encyclopedia of Chromatography / Ed. by J. Gazes. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. 927 p.
2. Restek Innovation. Product Catalogue. // Restek Corp. 1996. 504 p.
3. Milman B.L., Konopelko L.A. // Fresenius' J. Anal. Chem. 2000. V. 367. P. 621.
4. Kaliszan R. Quantitative Structure – Chromatographic Retention Relationships. N.Y.: Wiley and Sons, 1987. 303 p.
5. Зенкевич И.Г. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 915.
6. Зенкевич И.Г. // Журн. орган. химии. 1998. Т. 34. Вып. 10. С. 1463.
7. Зенкевич И.Г. // Там же. 2001. Т. 37. Вып. 2. С. 283.
8. Зенкевич И.Г. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 905.
9. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 519 с.
10. Зенкевич И.Г., Мариничев А.Н. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 5. С. 893.
11. Днепровский А.С., Елисеенков Е.В. // Росс. хим. журн. 1999. Т. 43. № 1. С. 57.

УДК 541.182.021

ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСТИРОЛА ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

© 2003 г. Д. А. Антоненков, И. В. Егорова, А. М. Абызов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

e-mail: abyzov@svs.ru

Поступила в редакцию 08.02.2002 г.

В результате растворения в воде комплекса фуллерена C₆₀ с поливинилпирролидоном (ПВП) получены устойчивые суспензии фуллерена, стабилизированные поливинилпирролидоном. Методом динамического светорассеяния определено распределение частиц по размерам. Отмечено, что при погружении в такие суспензии пластин предварительно нитрованного или сульфированного полистирола на последних наблюдается осаждение частиц суспензии, имеющих наименьший размер. Полученные образцы изучены методами спектроскопии пропускания в УФ- и видимой областях, а также атомно-силовой микроскопии.

Углеродные пленки находят широкое применение в качестве покрытий, обеспечивающих биосовместимость полимеров медицинского назначения. Обычно с этой целью применяют покрытия, содержащие графит. Хотя биологические свойства фуллерена еще недостаточно изучены, перспективы их применения в медицине несомненны [1]. Кроме того, если бы удалось получить пленки фуллеренов таким простым методом, как осаждение из коллоидного раствора, его применение не ограничилось бы созданием покрытий на полимерах медицинского назначения.

Имеется ряд работ, в которых проводится самоорганизация молекул C₆₀ из раствора на поверхности неорганических подложек, модифицированных группами, образующими с молекулами фуллерена ковалентную связь [2, 3]. Однако, ароматические углеводороды, в которых растворяется C₆₀, растворяют также и большинство полимеров, в том числе и полистирол (ПС). Кроме того, самоорганизация из раствора приводит к образованию лишь монослоя молекул C₆₀, с насыщением активных центров.

В ряде работ [4, 5] приводятся данные о получении водорастворимых комплексов C₆₀ с поливинилпирролидоном (ПВП) путем механохимического взаимодействия компонентов комплекса, взятых в соотношении 1 : 100. Мы сочли, что уменьшение количества ПВП приведет к образованию агрегатов молекул фуллерена, окруженных молекулами ПВП, т.е. водной суспензии C₆₀, стабилизированной ПВП. Частицы такой суспензии, адсорбируясь на специально подготовленной поверхности подложки, создадут тонкую пленку C₆₀. В данной работе путем осаждения наночастиц фуллерена из коллоидного раствора на по-

верхности подложек из ПС получены наноструктурированные пленки C₆₀.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовали ПС в виде пластин толщиной 4 мм, для исследования методами ИК-спектроскопии многократного нарушения полного внутреннего отражения (МНПВО) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также листовой, толщиной 0.4 мм (для съемки спектров пропускания в УФ- и видимой области).

Для активации поверхности ПС пластины предварительно обрабатывали либо в нитрующей смеси, либо в концентрированной серной кислоте. Нитрующая смесь представляла из себя

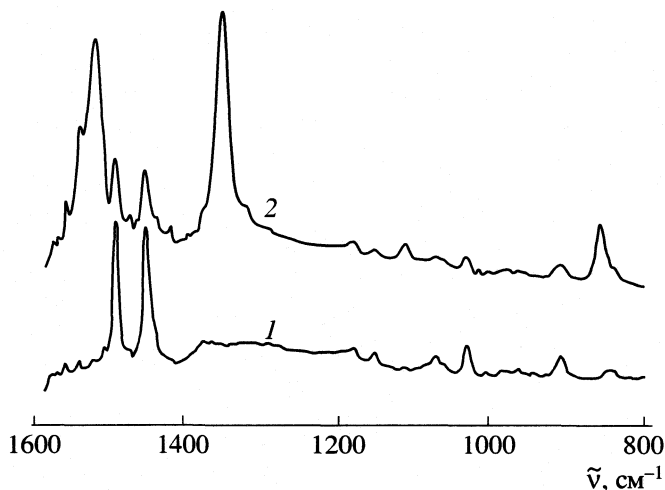


Рис. 1. ИК МНПВО-спектры ПС исходного (1) и нитрованного в течение 1 ч в смеси KNO₃ + H₂SO₄ при 20°C (2).

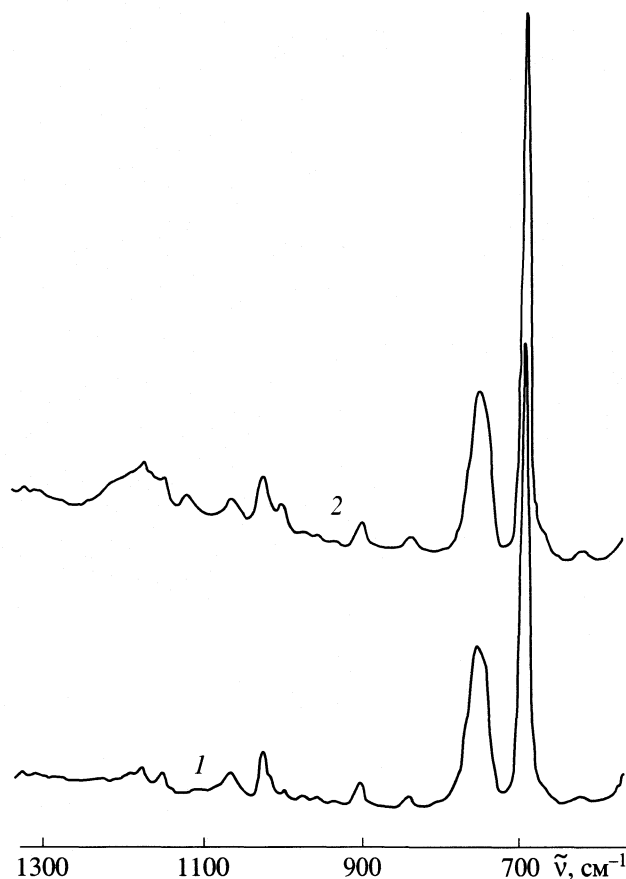


Рис. 2. ИК МНПВО спектры ПС исходного (1) и сульфированного в течение 15 мин в концентрированной H_2SO_4 при $80^\circ C$ (2).

смесь KNO_3 и концентрированной серной кислоты, взятых в массовом отношении 1 : 9. Нитрование проводилось при температуре $\sim 20^\circ C$ в течение 1 ч; сульфирование – при $80^\circ C$ в течение 15 мин. И в том и другом случае пластины затем дважды промывались бидистиллированной водой и сушились.

Функциональные группы, полученные в поверхностном слое ПС, идентифицировались по данным фурье-спектроскопии ИК МНПВО, полученных на спектрометре "Brucker IFS-88" с приставкой МНПВО на призме KRS-5 (глубина анализа ≈ 1 мкм).

Коллоидный раствор фуллерена готовился следующим образом: фуллерен (99.5% C_{60}) совместно с ПВП (молекулярная масса 12000), взятые в массовом отношении 1 : 10, растирались в агатовой ступке до образования монотонно окрашенной массы. Время растирания составляло от 30 мин до 1 ч. Полученный комплекс C_{60} -ПВП растворялся в бидистиллированной воде, взятой в количестве, необходимом для получения концентрации фуллерена 2.5 мкг/см³. Полученная суспензия была устойчива в течение нескольких дней. Распреде-

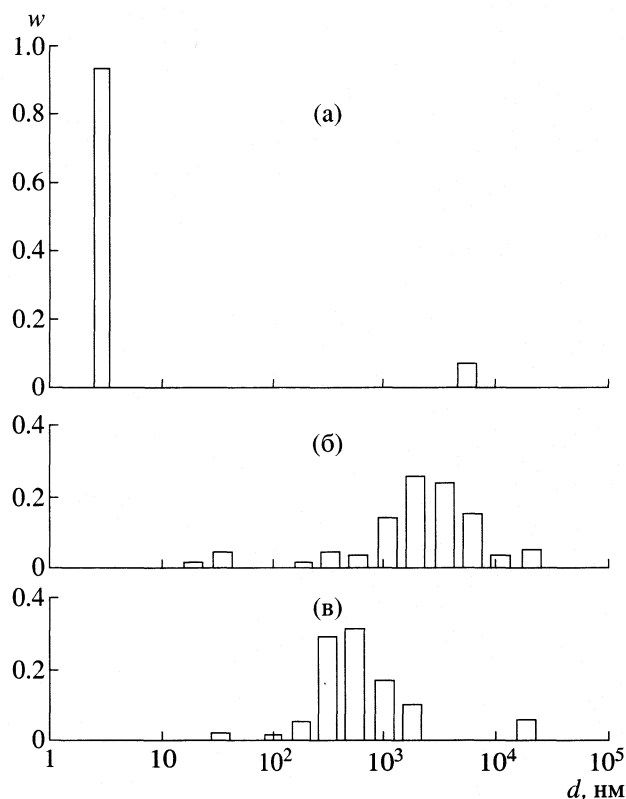


Рис. 3. Распределение по размерам частиц: а – водный раствор ПВП (25 мкг/см³), б – водная суспензия C_{60} (2.5 мкг/см³) – ПВП (25 мкг/см³), в – та же суспензия C_{60} -ПВП после обработки ультразвуком; d – гидродинамический диаметр частиц, w – относительное количество частиц.

ление частиц суспензии по размерам определяли методом динамического рассеяния света на приборе "Coulter N4". Нанесение наночастиц C_{60} на поверхность подложек ПС производилось погружением последних в суспензию C_{60} -ПВП. Время осаждения варьировалось от 1 до 72 ч.

Оптические спектры пропускания подложек с пленками снимали на спектрофотометре СФ-46. Поверхностную концентрацию c_s осажденного фуллерена определяли фотометрически, по интенсивности полос при 280 и 340 нм $I = I_0 \exp(-\xi c_s)$, где I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего света соответственно. Коэффициент экстинкции ξ пленки фуллерена приняли равным коэффициенту поглощения C_{60} в толуольных калибровочных растворах известной объемной концентрации c_v ($I = I_0 \exp(-\xi c_v l)$, где l – толщина кюветы). Эквивалентную (среднемассовую) толщину пленок C_{60} рассчитывали по плотности фуллерена $\rho = 1.65$ г/см³ ($h = c_s/\rho$). Для $\lambda = 340$ нм нами получено значение $\xi_{340} = 0.061$ см²/мкг (расчет из спектров поглощения пленок C_{60} , приведенных в [6], дает $\xi_{340} = 0.075$ см²/мкг); согласно [5] коэффици-

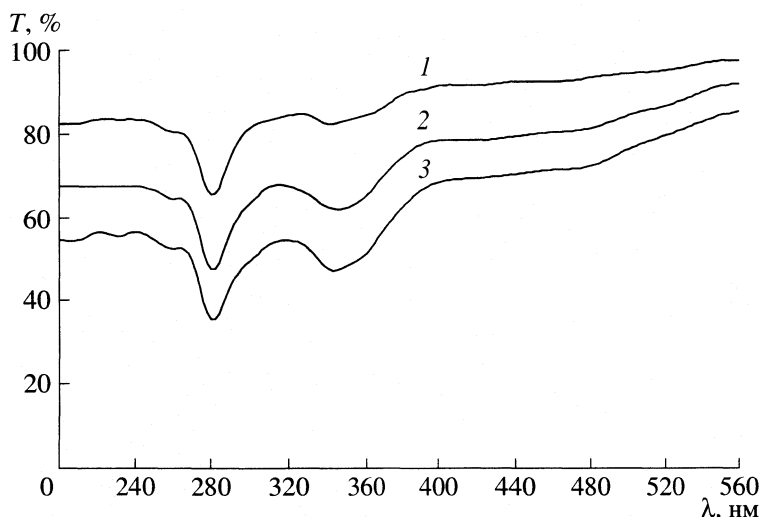


Рис. 4. Оптические спектры пропускания предварительно нитрованных образцов ПС, находившихся в суспензии C₆₀-ПВП в течение 1 (1), 16 (2) и 64 (3) ч.

ент экстинкции водного раствора C₆₀-ПВП равен 0.068 см²/мкг.

В случае осаждения фуллерена на нитрованную поверхность ПС оптические спектры пропускания пленок C₆₀ снимали, используя в качестве образца сравнения ПС, прошедший обработку в нитрующей смеси (поскольку полоса поглощения C₆₀ при 280 нм перекрывается с полосой поглощения нитрогрупп). Сульфирование ПС, как и следовало ожидать, не изменяло прозрачность ПС в УФ-области.

Рельеф поверхности нанесенных слоев исследовали методом АСМ на микроскопе NT-MDT. Для проверки на устойчивость полученные пленки C₆₀ выдерживали в бидистиллированной воде при 45°C, изменения фиксировали по оптическому спектру пропускания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры ИК МНПВО нитрованного и сульфированного образцов ПС отображены на рис. 1 и 2 соответственно. В спектре нитрованного образца наблюдаются типичные для нитрогрупп полосы поглощения при 1348, 1520 и 857 см⁻¹ [7]. Спектр сульфированного ПС имеет пики поглощения при 1006, 1126 и ~1200 см⁻¹, характерные для сульфогрупп [7].

На рис. 3а показано распределение по размерам частиц в растворе ПВП с концентрацией 25 мкг/см³, полученное по данным спектроскопии динамического рассеяния света. Распределение имеет максимум в районе 3 нм. Данное значение совпадает с расчетным размером глобулы одной молекулы ПВП – $(M/\rho L)^{1/3}$, где $M = 12 \times 10^3$ г/моль – молярная масса, $\rho \approx 1$ г/см³ – плотность твердого ПВП, L – число Авогадро. Это соответствует тому, что

ПВП образует в воде истинный раствор. Для смеси C₆₀-ПВП в водной среде отсутствуют частицы молекулярного размера как фуллерена (диаметр молекулы C₆₀ составляет 0.714 нм [8]), так и ПВП (рис. 3б, 3в), и наблюдаются частицы размером более 10 нм. Таким образом, коллоидные частицы включают в себя молекулы C₆₀ и ПВП. Обработка ультразвуком (22 кГц, 10 мин) приводит к дроблению крупных агрегатов – средний размер частиц уменьшается с 3 мкм до 300 нм.

На рис. 4 приведены спектры пропускания предварительно нитрованных пластинок ПС, находившихся в коллоидном растворе C₆₀ в течение 1 (1), 16 (2) и 64 ч (3). Из этих данных видно, что увеличение времени осаждения с 1 до 16 ч приводит к значительному изменению количества осажденного C₆₀ (эквивалентная толщина пленки C₆₀ возрастает в 2 раза – с 7 до 15 нм). Дальнейшее увеличение времени осаждения с 16 до 64 ч не приводит к значительному увеличению количества осажденного фуллерена – эквивалентная толщина возрастает лишь на 40% – с 15 до 21 нм. Этому можно дать по крайней мере два объяснения: либо происходит образование монослоя коллоидных частиц с насыщением активных центров поверхности, после чего дальнейший рост пленки становится невозможным, либо в коллоидном растворе исчезают наиболее мелкие частицы, обладающие максимальной способностью к адсорбции. В случае осаждения фуллерена на сульфированный ПС наблюдается аналогичная картина: после 4 ч осаждения рост пленки значительно замедляется.

Результаты АСМ предварительно сульфированного образца ПС, находившегося в коллоидном растворе C₆₀ в течение 18 ч показаны на рис. 5 (в виде распределения частиц по радиусу и высоте) и

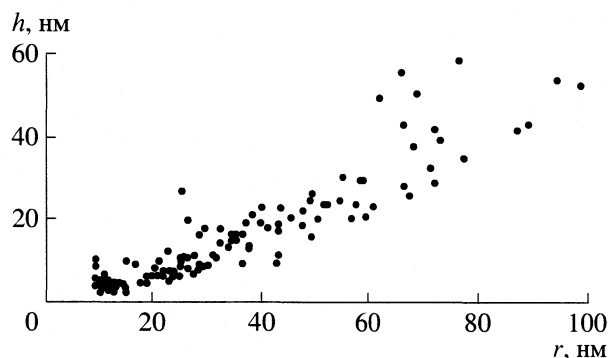


Рис. 5. Распределение по радиусу (r) и высоте (h) частиц, осажденных на сульфированную пластину ПС из суспензии C_{60} -ПВП (по данным АСМ). Средние значения и среднеквадратичные отклонения: $\bar{r} = (36 \pm 22)$ нм, $\bar{h} = (17 \pm 14)$ нм

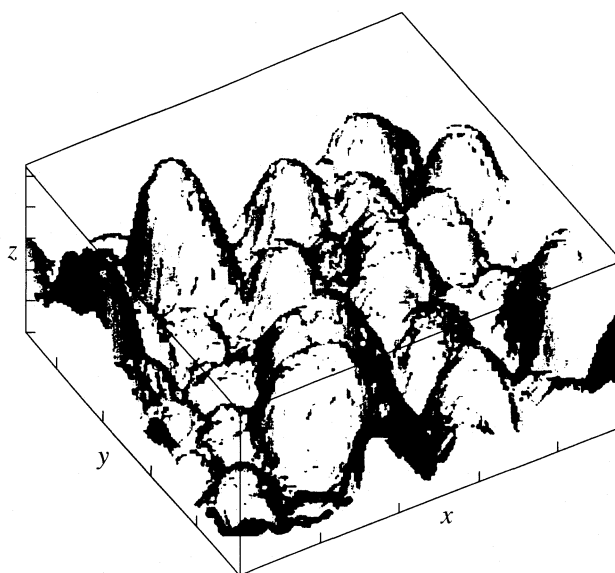


Рис. 6. Трехмерная картина АСМ частиц, осажденных на сульфированную пластину ПС из суспензии C_{60} -ПВП; цена деления шкалы по осям x и y – 100, z – 10 нм.

рис. 6 (трехмерная картина АСМ). Толщина h эквивалентной сплошной пленки C_{60} , определенная по данным УФ-спектроскопии, составляет 30 нм. По данным АСМ средний радиус \bar{r} частиц на поверхности ПС составляет 36 нм, а средняя высота частиц $\bar{h} = 22$ нм. Из близости значений h , \bar{r} и \bar{h} следует, что наночастицы фуллерена лежат на подложке в один слой, т.е. пленка не является сплошной. Можно также сделать вывод, что отмеченное выше снижение скорости осаждения связано с насыщением активных поверхностных групп, а не истощением раствора. Примечательно, что размер адсорбированных на поверхности частиц (10–100 нм) гораздо меньше среднего размера агрегатов, наблюдаемых в коллоидном растворе.

Устойчивость пленок фуллерена в водной среде показана на примере образцов, прошедших стадии предварительного сульфирования и осаж-

дения C_{60} в течение 4 ч. На рис. 7 изображены УФ-спектры пропускания образцов ПС не обработанного (1) и обработанного водой при 45°C в течение 3 (2) и 15 ч (3). Из этих спектров видно, что за первых 3 ч происходит некоторое снижение количества фуллерена, но за следующие 12 ч сколько ни будь значительной десорбции фуллерена с поверхности ПС не происходит.

Таким образом, на активированной путем нитрования или сульфирования поверхности полистирола из водного коллоидного раствора фуллерена, стабилизированного поливинилпирролидоном, осажены наночастицы фуллерена C_{60} . Размер адсорбированных наночастиц (10–100 нм) существенно ниже среднего размера частиц суспензии

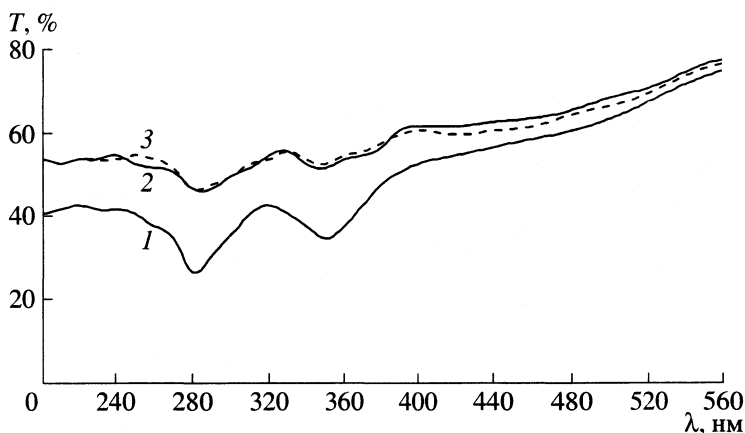


Рис. 7. Оптические спектры пропускания пленки C_{60} , осажденной на сульфированный ПС; 1 – образец до тестирования в H_2O , 2 – после 3 ч выдержки в H_2O , 3 – после 15 ч выдержки в H_2O .

C₆₀-ПВП. Десорбция нанесенных наночастиц в водной среде незначительна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piotrovsky L.B.* // The 4th Biennial International Workshop in Russia: Fullerenes and Atomic Clusters. St. Petersburg. 1999. P. 16.
2. *Chen K., Coldwell W.B., Mirkin C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 1193.
3. *Chura J.A.* // Ibid. 1993. V. 115. P. 4383.
4. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1998. Т. 40. №11. С. 1854.
5. *Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 517.
6. *Kratchmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Chem. Phys. Let. 1990. V. 170. P. 167.
7. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. 238 с.
8. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.

УДК 541.14

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НАПЫЛЕННЫМИ СЛОЯМИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

© 2003 г. А. Б. Соловьева*, С. Л. Котова*, П. С. Тимашев**, С. А. Завьялов**, Н. Н. Глаголев*, Г. В. Встовский*

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

**Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 06.02.2002 г.

Показано, что при фотовозбуждении молекул тетрафенилпорфирина (ТФП) в полимолекулярных слоях, образующихся при вакуумном напылении его на кварцевую подложку, происходит генерация синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ в газовую среду. Предполагается, что генерация может быть обусловлена предшествующей передачей возбуждения ТФП на адсорбированный молекулярный кислород $^3\text{O}_2$. Проанализирован темп генерации $^1\text{O}_2$ в зависимости от поверхностной концентрации порфирина N_{tot} в широком диапазоне ее изменения ($N_{\text{tot}} \sim 10^{-11} - 10^{-9}$ моль/см 2). Исследована структура напыленных слоев в указанных пределах изменения N_{tot} при использовании методов просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Предполагается, что наблюдаемые концентрационные зависимости темпа генерации (линейный рост при малых N_{tot} и падение при $N_{\text{tot}} > 10^{-9}$ моль/см 2) обусловлены зависимостями констант скорости, определяющих процессы переноса электронно-колебательного возбуждения во фрагментах напыленных слоев порфирина, находящихся в контакте с газовой средой, от особенностей структуры этих слоев. На основе данных атомно-силовой микроскопии сделан вывод, что параметры структуры, характеризующие степень коррелированности активных фрагментов на нанометровых масштабах, зависят от поверхностной концентрации порфирина.

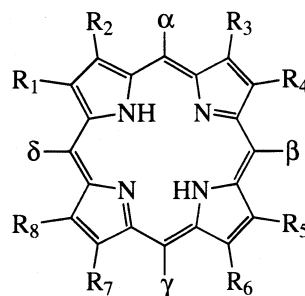
Интерес к исследованию молекулярных ансамблей фотосенсибилизаторов, нанесенных на различные подложки, связан с возможной функциональной активностью формирующихся при этом наноструктур, тем более, что современные методы сканирующей зондовой (атомно-силовой, туннельной, магнитной) микроскопии могут давать прямую информацию о структурной организации таких систем. Так, в [1] использование метода сканирующей туннельной микроскопии позволило выявить особенности супрамолекулярной агрегации на поверхности (111) золота молекул замещенного тетрафенилпорфирина, содержащих иницирующие такую агрегацию цианобензильные заместители. Отметим также, что интерес к фотогенерации синглетного кислорода в различные среды связывается в последнее время с возможностью инициирования реакций фотосенсибилизированного окисления биологически активных субстратов и с проблемой фотодинамической терапии в медицине.

В данной работе исследовались полимолекулярные слои тетрафенилпорфирина, сформированные при вакуумном напылении на различные подложки. Такие слои оказались функционально активными для генерации в газовую среду синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотосенсибилизированном возбуждении адсорбированного молеку-

лярного кислорода $^3\text{O}_2$, причем темп генерации $^1\text{O}_2$ зависел от структуры напыленных слоев. Выводы о структуре слоев порфирина на разных пространственных масштабах были получены при использовании электронной и атомно-силовой микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотогенерацию синглетного кислорода в газовую фазу изучали в присутствии тетрафенилпорфирина (ТФП) и других порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС). Обобщенная структурная формула порфина и его гомологов (в том числе ТФП) представлена.



Заместители в этих молекулах приведены в табл. 1.

Порфирины напыляли на кварцевые пластины (площадь 20 см²), используя вакуумный пост ВУП-4. Поверхность пластин предварительно отшлифовывали по 14 классу чистоты, отжигали в пламени бунзеновской горелки. В отсутствие нанесенного фотосенсибилизатора она не генерировала синглетный кислород. Поверхностную концентрацию порфирина определяли по интенсивности полосы Core в электронных спектрах растворов ТФП в хлороформе, полученных после смывания с поверхности кварцевых пластин напыленного порфирина. Минимальная величина регистрируемых концентраций составляла 5×10^{-12} моль/см². Ее можно принять как оценку точности определения поверхностной концентрации порфирина. Диапазон концентраций ПФС составлял 10^{-11} – 10^{-9} моль/см².

Кинетику процесса генерации синглетного кислорода исследовали в цельнопаянной стеклянной установке [2], концентрацию ¹O₂ определяли методом полупроводниковых сенсоров. Рабочее давление триплетного кислорода составляло 0.1 Торр. В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРШ-500 со светофильтром БС-8. Эффективность генерации синглетного кислорода оценивали по стационарной концентрации *c_s* синглетного кислорода в объеме установки при постоянном фотовозбуждении системы. Все данные представляли в виде приведенных величин концентрации $c_s^{rel} = c_s/c_{s0}$, причем за *c_{s0}* принимали максимальную концентрацию синглетного кислорода, достигаемую при 20°C. Для оценки величины *c_{s0}* использовали реакцию разложения эндопероксида 9,10-дифенилантрацена, в результате которой образуется контролируемое количество ¹O₂ [3]. Оценки дали *c_{s0}* ~ 10^{-13} моль/см³ (~ 10^{11} частиц/см³).

Электронно-микроскопические данные получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000 EX-II. Образцы для элек-

тронной микроскопии напыляли на монокристаллический NaCl (одновременно с напылением на кварц для анализа генерации синглетного кислорода), после чего с них снимали угольные реплики для просвечивающей электронной микроскопии. Рельефы поверхности напыленных слоев порфирина исследовали на пластинках слюды с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 (фирма NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактной моде в диапазоне поверхностных концентраций порфирина $N_{tot} = 10^{-11}$ – 10^{-9} моль/см². Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord UV-VIS.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетика генерации синглетного кислорода. На рис. 1 представлена зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от общей поверхностной концентрации ТФП, имеющая экстремум в диапазоне концентраций $N_{tot} \sim (4-12) \times 10^{-11}$ моль/см². Известно [3], что процесс генерации синглетного кислорода в газовую фазу при фотосенсибилизированном возбуждении ³O₂ включает в себя несколько стадий. Приповерхностный слой напыленного порфирина в условиях эксперимента находится в стационарном состоянии фотовозбуждения с электронно-колебательными переходами между взаимодействующими молекулярно-кристаллическими подсистемами (см. ниже) сформированных порфириновых слоев. Молекулы порфирина в исходном синглетном состоянии ¹П при поглощении фотонов переходят в возбужденные состояния ¹П*. В условиях реализующихся электронно-колебательных переходов в молекулярно-кристаллических фрагментах становятся возможными процессы интеркомбинационной конверсии с образованием возбужденных молекул порфирина в триплетном спиновом состоянии ³П*. Именно через указанные возбужденные

Таблица 1. Заместители в молекулах порфина и его гомологов

Порфирин	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	α	β, δ, γ
Порфин	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Тетрафенилпорфирин	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	Ph
Тetra-(<i>n</i> -метоксифенил)порфирин	H	H	H	H	H	H	H	H	PhOM	PhOM
Тetra-(<i>n</i> -аминофенил)порфирин	H	H	H	H	H	H	H	H	NH ₂ Ph	NH ₂ Ph
α- <i>n</i> -Аминофенил-β, δ, γ-трифенилпорфирин	H	H	H	H	H	H	H	H	NH ₂ Ph	Ph
α- <i>n</i> -Стеароиламидофенил-β, γ, δ-трифенилпорфирин	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₁₇ H ₃₅ CONH ₂ Ph	H
Дейтеропорфирин IX	M	H	M	H	M	P	P	M	–	Ph
Копропорфирин III	M	P	M	P	M	P	P	M	–	H

Обозначения: М – метил, Р – остаток пропионовой кислоты – (–CH₂–CH₂–COOH), Ph – фенил.

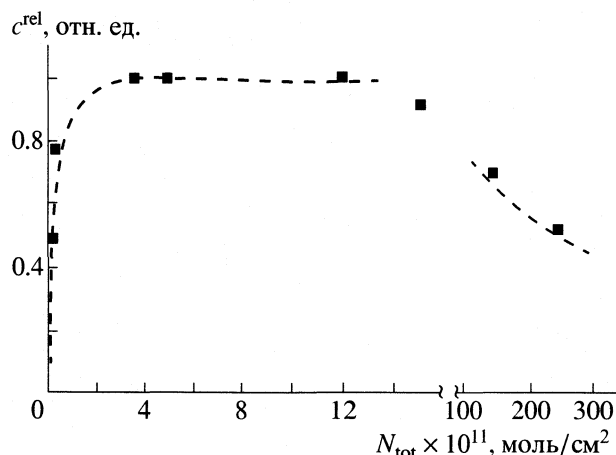
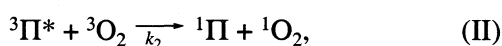


Рис. 1. Эффективность генерации синглетного кислорода напыленными слоями ТФП при различных средних поверхностных концентрациях порфирина.

состояния может реализоваться процесс фотосенсибилизации молекул $^3\text{O}_2$, координирующихся вблизи порфириновых макроциклов. В этом случае образующиеся при передаче энергии молекулы кислорода в возбужденном синглетном состоянии $^1\text{O}_2$ также координированы вблизи молекул порфирина. Следовательно, генерация синглетного кислорода в газовую фазу возможна лишь в том случае, если характерное время десорбции молекул $^1\text{O}_2$ не будет превосходить времени их дезактивации в координированном состоянии. В рамках формальной кинетической схемы, которую мы введем для качественного анализа происходящих процессов, исключим из рассмотрения ряд описанных промежуточных стадий, и процесс генерации $^1\text{O}_2$ в газовую фазу под воздействием кванта света $h\nu$ будем эффективно представлять следующей системой уравнений:



Здесь k_1 , k_2 , k_3 и k_4 – соответственно константы скорости процессов (I)–(IV): формирования молекул порфирина в триплетном спиновом состоянии $^3\text{П}^*$, генерации молекул $^1\text{O}_2$ в газовую фазу, дезактивации молекул порфирина в состоянии $^3\text{П}^*$, дезактивации молекул $^1\text{O}_2$ на поверхностных центрах, в объеме камеры и на стенках камеры. Ясно, что химические превращения (I)–(III) рассматриваемой схемы происходят на поверхности порфиринового слоя, и скорость соответствующих химических процессов должна определяться концентрациями кислорода и порфирина в актив-

ных фрагментах слоя. Однако для упрощения последующего анализа будем записывать соответствующие уравнения формальной кинетики для концентраций c_S и c_T молекул кислорода в синглетном и триплетном состояниях в газовой фазе, полагая, что необходимое равновесие между адсорбированными формами кислорода и соответствующими формами кислорода в газовой фазе достигается достаточно быстро. Поэтому все константы, в представленную ниже систему уравнений формальной кинетики, следует понимать как эффективные величины. Эта система в стационарном случае имеет вид:

$$dN^*/dt = k_1 w N - k_2 c_T N^* - k_3 N^* = 0,$$

$$dc_S/dt = k_2 c_T N^* - k_4 c_S, \quad (1)$$

$$N_0 = N + N^*,$$

$$c_0 = c_T + c_S.$$

Здесь w – параметр, характеризующий энергопоглощение напыленного слоя в условиях фотовозбуждения (определяется произведением величин падающего светового потока, коэффициента экстинкции и эффективной толщины поглощающего слоя); N и N^* – поверхностные концентрации эффективно участвующих в фотогенерации синглетного кислорода молекул порфирина в состояниях $^1\text{П}$ и $^3\text{П}^*$ соответственно; N_0 – суммарная поверхностная концентрация молекул ТФП, принимающих участие в фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода; c_0 – общая концентрация кислорода в газовой фазе.

Искомое решение данной системы уравнений (1) для стационарной концентрации c_S синглетной формы кислорода в газовой фазе имеет вид:

$$c_S = k_1 k_2 w N_0 c_0 / [k_3 k_4 + k_1 w (k_4 + k_2 N_0) + k_2 k_4 c_0]. \quad (2)$$

В условиях представленного эксперимента $c_S/c_T \sim 10^{-4}$, что означает выполнение неравенства:

$$k_1 k_2 w N_0 / [k_3 k_4 + k_1 w (k_4 + k_2 N_0) + k_2 k_4 c_0] \ll 1. \quad (3)$$

При сопоставлении полученного выражения (2) с экспериментально наблюдаемой зависимостью $c_S = c_S(N_{\text{tot}})$ необходимо учесть эффективную зависимость констант скорости k_1 , k_2 , k_3 и k_4 от N_0 . Естественно полагать $N_0 = \theta N_{\text{tot}}$, где θ – доля молекул порфирина, участвующих в процессах фотосенсибилизации. Перед обсуждением этих зависимостей представим экспериментальные результаты по анализу структуры полимолекулярных слоев порфирина, сформированных при вакуумном напылении порфирина на кварцевой подложке.

Анализ структуры напыленных слоев порфирина. При малых концентрациях напыленного ТФП ($N_{\text{tot}} < 10^{-9}$ моль/см²) на поверхности слюды и кварца формируются “островки” порфиринов, при этом количество и размеры “островков” раз-

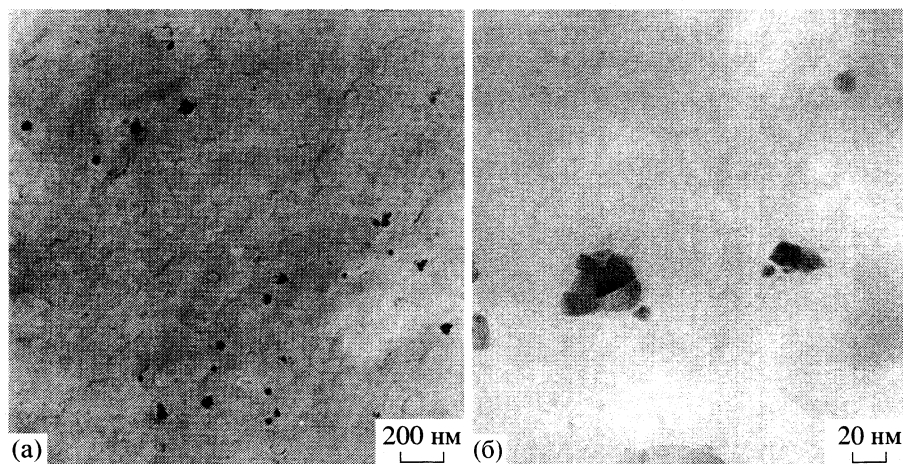


Рис. 2. Типичные электронные микрофотографии образцов напыленного ТФП при поверхностной концентрации 4.1×10^{-11} моль/см²; увеличение 5×10^4 (а) и 5×10^5 (б).

личны при разных поверхностных концентрациях. Как следует из данных просвечивающей электронной микроскопии при $N_{\text{tot}} = 1.8 \times 10^{-11}$ моль/см² ТФП образует частицы с линейными размерами 15–50 нм, расстояния между которыми во много раз превышают размеры самих частиц. При увеличении поверхностной концентрации до 4.1×10^{-11} моль/см² растут как размеры частиц порфирина (30–100 нм), так и их количество на единицу площади. При дальнейшем увеличении N_{tot} до 1.5×10^{-10} моль/см² происходит преимущественно увеличение линейных размеров “островков” до 100–150 нм. На рис. 2 приведены типичные изображения “островков” при $N_{\text{tot}} = 4.1 \times 10^{-11}$ моль/см². Видно, что формирующиеся частицы неоднородны как по своей внутренней структуре, так и по высоте над уровнем подложки. При увеличении концентрации N_{tot} свыше 10^{-9} моль/см² формировались сплошные слои порфиринов.

Предположения о кристаллической структуре порфириновых “макроостровков” были сделаны на основе анализа соответствующих дифрактограмм (рис. 3), полученных с помощью электронного микроскопа в режиме микродифракции. Хорошо различимы кристаллические рефлексы, расположенные на концентрических окружностях, и аморфное гало. При малых N_{tot} , когда напыленный слой состоит преимущественно из малых островков, островки – зародыши больших агрегатов – имеют кристаллическую структуру. По мере увеличения размеров островков (с ростом общей поверхностной концентрации порфирина) растет доля аморфной составляющей. (Уменьшается число кристаллических рефлексов, расположенных на концентрических окружностях, и растет аморфное монотонное гало.) При возрастании размера островков до максимального кристаллическая составляющая проявляется менее отчетливо. Вероятно, рост островков прекращается,

когда кристаллические зародыши покрываются сверху аморфным слоем порфирина. Таким образом, с повышением поверхностной концентрации N_{tot} общая степень кристаллическости напыленного слоя падает, соответственно степень аморфизации растет.

Сделанные заключения о морфологии напыленных слоев ТФП подтверждаются данными атомно-силовой микроскопии. Соответствующие результаты представлены на рис. 4, где приведены типичные рельефы поверхности напыленного ТФП, расположенные в порядке увеличения поверхностных концентраций N_{tot} . Формирование слоя ТФП на подложке начинается с возникновения сравнительно небольших частиц высотой до 5 нм (рис. 4а). При увеличении поверхностной кон-

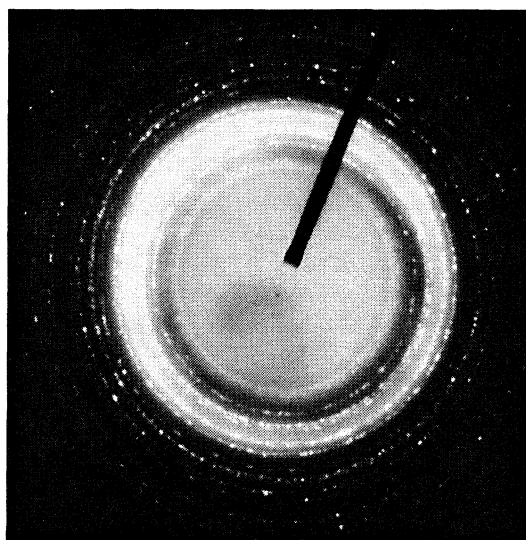


Рис. 3. Дифрактограмма отдельного островка в слое напыленного ТФП.

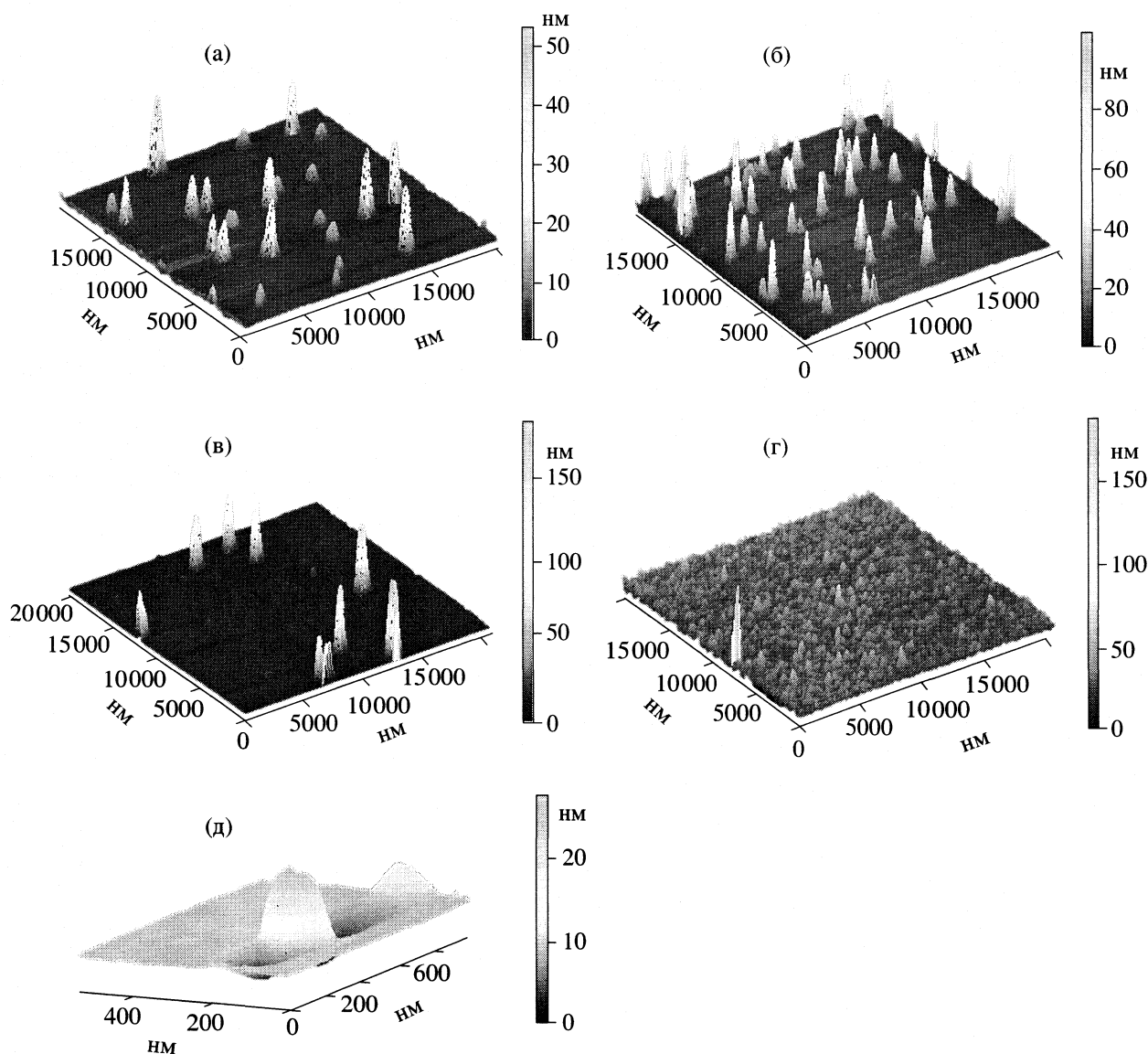


Рис. 4. Типичные рельефы поверхности напыленного ТФП. Размеры участков 20×20 мкм. Поверхностные концентрации: а – 2.0×10^{-11} , б – 3.5×10^{-11} , в – 5.2×10^{-11} , г – 1.3×10^{-9} моль/см², д – отдельный островок напыленного ТФП при $N_{\text{tot}} = 1.5 \times 10^{-12}$ моль/см².

центрации порфирина до $N_{\text{tot}} = 2.0 \times 10^{-11}$ моль/см² высота отдельных агрегатов молекул порфирина достигает ~ 80 нм при диаметре 10–50 нм (рис. 4б), что соответствует электронно-микроскопическим данным. При дальнейшем увеличении N_{tot} преимущественно растет число “зародышевых” новых малых островков, формирующихся на дефектах поверхности слюды, тогда как рост частиц по высоте практически прекращается (рис. 4в). На рис. 4д приведено увеличенное изображение участка поверхности, полученное при $N_{\text{tot}} = 1.5 \times 10^{-12}$ моль/см², содержащее отдельную крупную частицу порфирина. На рельефе хорошо видно, что частица неоднородна по высоте. При возрастании поверхностной концентрации до $N_{\text{tot}} \sim 10^{-9}$ моль/см² возникают

“мостики” между отдельными агрегатами молекул ТФП, что приводит к образованию сплошного напыленного слоя (рис. 4г).

Данные атомно-силовой микроскопии были обработаны с помощью специальной программы фликкер-шумовой параметризации хаотических поверхностей [4–6]. В качестве параметров для количественного описания поверхности использовали среднюю высоту шероховатости поверхности h , длину корреляции L_1 по наиболее резким типам поверхностных нерегулярностей (скачкам), а также безразмерный параметр (показатель n) фурье-спектров на фликкер-шумовом участке, характеризующий скорость потери корреляцион-

ных связей в последовательности “всплесков” и скорость “забывания” информации о значении поверхностных шероховатостей. В табл. 2 приведены величины перечисленных фликкер-шумовых параметров. На рис. 5 представлены корреляции средней высоты напыленного слоя и корреляционной длины со средней поверхностной концентрацией напыленного слоя:

$$h = 3 \times 10^8 N_{\text{tot}} + 0.9543 \quad (R^2 = 0.9783),$$

$$L_1 = -3 \times 10^8 N_{\text{tot}} + 1.0193 \quad (R^2 = 1).$$

Отметим, что исследованные электронно-микроскопические изображения, в том числе для высоких поверхностных концентраций N_{tot} в области “сплошности” напыленного слоя, полученные (как и данные рентгеновского дифракционного анализа) для порфириновых слоев, напыленных на NaCl, находятся в хорошем соответствии с данными атомно-силовой микроскопии по морфологии слоев ТФП, напыленных на слюду, на масштабах в десятки и сотни нанометров. Другими словами, структура напыленных порфириновых слоев на субнано- и микроскопических масштабах в большей мере определяется взаимодействием молекул порфирина, а подложка (кварц или слюда) влияет на параметры структуры слоя в меньшей степени. Этот вывод крайне важен для последующего анализа, поскольку фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в газовую фазу была исследована при формировании напыленных слоев ТФП на кварце. В силу указанного мы будем полагать, что при возрастании N_{tot} характер изменения фликкер-шумовых параметров структуры слоев порфиринов, напыленных на слюде, близок к наблюдаемому для соответствующих параметров слоев, высаженных на кварц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры L_1 , n и h , характеризующие на нанометровых масштабах структурную организацию молекулярных кристаллов порфирина, формирующихся на кварцевой подложке, зависят от поверхностной концентрации N_{tot} порфирина (табл. 2). В частности, фиксируемые с ростом N_{tot} в области “сплошности” пленок уменьшение корреляционной длины L_1 , равно как и возрастание параметра n указывают на потерю корреляционных взаимосвязей в структуре слоев при повышении поверхностной концентрации осаждаемого порфирина. Это обстоятельство может стать причиной экспериментально наблюдаемого (рис. 1) падения темпа генерации синглетного кислорода в области высоких поверхностных концентраций ($N_{\text{tot}} > 10^{-10} - 10^{-9}$ моль/см²).

Выше уже отмечалось, что образование молекул ¹O₂ с последующей их десорбцией происходит

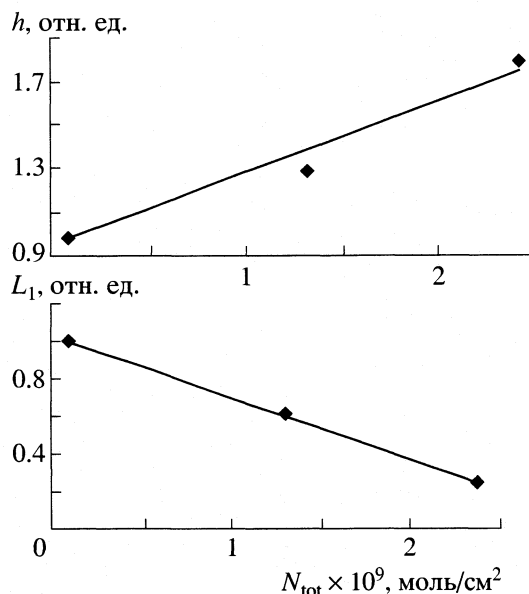


Рис. 5. Корреляция относительного изменения фликкер-шумовых параметров (см. табл. 2) со средней поверхностной концентрацией напыленного порфирина.

в условиях постоянного возбуждения напыленных порфириновых слоев, имеющих кристаллическую структуру. Экспериментальные данные полученные с использованием сканирующей атомно-силовой и туннельной микроскопии, подтвердили ранее выдвигавшиеся гипотезы [7, 8] о достаточной протяженности (с точки зрения характерных атомных размеров переходных комплексов, образующихся в элементарном акте) области твердофазных поверхностей (от нанометров до сотых или десятых долей микрона), охватываемой структурными перестройками при хемосорбции простых газов, и относительном замещении (до ~10⁻¹¹ с и более) соответствующих электронно-конформационных перестроек. На это указывают прямые исследования динамики диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода на платине методом сканирующей туннельной микроскопии [9]. О возможностях динамических перестроек структуры твердотельных фрагментов в указанных масштабах свидетельствуют также данные о поведении кристаллических частичек свинца наноразмеров (от 4 до 10 нм), полученные методом

Таблица 2. Количественные параметры напыленных слоев ТФП, охарактеризованных методом фликкер-шумовой спектроскопии [4–6]

$N_{\text{tot}} \times 10^{11}$, моль/см ²	L_1 , мкм	n	h , мкм
5.2	0.332	2.85	0.0182
130	0.190	2.86	0.0236
240	0.0623	3.32	0.0361

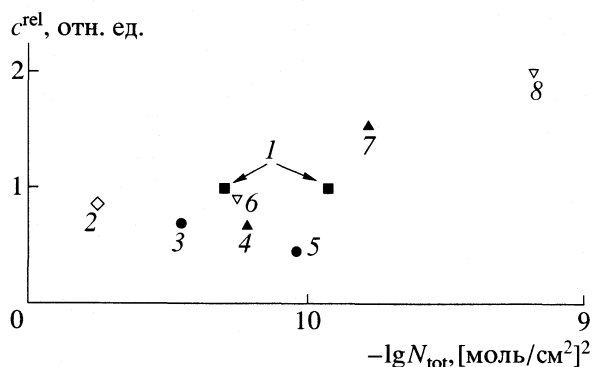


Рис. 6. Сравнительная диаграмма эффективности генерации синглетного кислорода различными порфиринами: 1 – мезо-тетрафенилпорфирин, 2 – мезо-тетра-(*n*-метоксифенил)порфирин, 3 – мезо-(α -*n*-моноаминофенил- β , δ , γ -трифенил)порфирин, 4 – (α -*n*-стеариламидофенил)- β , δ , γ -трифенил)порфирин, 5 – диметиловый эфир дейтеропорфирина, 6 – 1,3,5,8-тетраметил-2,4-дивинил-6,7[(2'-бензилоксикарбонил)этил]-7(6)-[2'-(*m*-карборан-9"-ил)оксикарбонил]этилпорфирин (КП1), 7 – 1,3,5,8-тетраметил-6,7-ди[2N(*o*-карборан-3-ил)карбамоилэтил]порфирин (КП2), 8 – 1,3,5,8-тетраметил-6,7-ди[2-*m*-карборан-9-ил)метоксикарбонилэтил]порфирин (КП3).

высокорастворяющей электронной микроскопии [10].

Применительно к рассматриваемой нами проблеме это означает, что особенности структуры сформированных молекулярно-кристаллических слоев порфирина на нанометровых масштабах, определяющие процессы переноса электронно-колебательного возбуждения в приповерхностных слоях (выявляемые при фликкер-шумовом анализе данных атомно-силовой микроскопии) могут влиять на темп генерации $^1\text{O}_2$ в вакуум при фотоактивации приповерхностных слоев кристаллов порфирина. В частности, можно полагать, что с уменьшением степени коррелированности фрагментов кристаллической структуры поверхностных слоев, определяемой уменьшением L_1 и возрастанием n , должны уменьшаться эффективные константы k_1 и k_2 при увеличении k_3 и k_4 . Такие предположения, означающие введение эффективных зависимостей $k_i = k(N_0)$ (поскольку параметры L_1 и n известным образом изменяются с ростом N_{tot} , см. табл. 2), позволяют естественным образом понять представленные на рис. 1 концентрационные зависимости $c_S = c_S(N_{\text{tot}})$ для стационарной концентрации $^1\text{O}_2$ (линейное возрастание величины c_S при малых N_{tot} , достижение экстремального значения и падение при больших малых N_{tot}) и оценить входящие в (2) комбинации некоторых параметров. Корреляция фликкер-шумовых параметров с величиной поверхностной концентрации (рис. 5), количественно выражающая степень хаотизации напыленного слоя, полностью отвечает тенденции снижения темпа генерации

синглетного кислорода. Здесь мы не ставим себе задачи количественного сопоставления экспериментальных и возможных модельных описаний зависимости, представленной на рис. 1, поскольку пока существует большая неопределенность в величине параметра θ и в соотношениях вводимых констант скорости, и ограничились лишь качественным анализом кинетики процесса генерации синглетного кислорода.

В заключение отметим, что процессы фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении напыленных слоев оказались зависящими от химической структуры порфириновых молекул. Это демонстрируется на рис. 6, где представлены стационарные концентрации синглетного кислорода в газовой фазе в условиях фотовозбуждения напыленных слоев разных порфиринов при поверхностных концентрациях $N_{\text{tot}} \sim 10^{-11}$ – 10^{-9} моль/см 2 , соответствующих области максимума генерации $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении ТФП. Приведенные величины стационарных концентраций отнесены к соответствующему значению концентрации синглетного кислорода при фотовозбуждении ТФП. Из рис. 6 следует, что различия в эффективности генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении разных порфиринов может отличаться на порядок: наименьшая активность проявляется при фотовозбуждении дейтеропорфирина, наибольшая – КП3 и КП2 [11]. Внешняя парадоксальность данного результата состоит в том, что формирующие “наиболее активные” напыленные слои дикарборанилпорфирины КП3 и КП2 получены при введении карборановых заместителей в молекулы дейтеропорфирина, которые не только формируют “наименее активные” при фотогенерации $^1\text{O}_2$ слои, но и демонстрируют наименьшую фотосенсибилизирующую активность (из всех исследованных нами порфиринов) при генерации синглетного кислорода в гомогенных процессах.

Мы связываем разрешение этого парадокса с особенностями структурной организации порфириновых слоев на нанометровом и субмикронном уровне при “упаковке” осаждающихся на подложке молекул порфиринов при используемых режимах напыления. Отметим, что достаточно существенные (до 45 град) вариации угла наклона подложки при напылении порфириновых молекул практически не оказывали влияния на эффективность формирующихся слоев в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода. Это означает, что при использованных режимах напыления можно было делать вывод о реализации квазиравновесных условий формирования структуры пленок на различных пространственных масштабах, когда определяющую роль играли стерические факторы и межмолекулярные взаимодействия. Очевидно, что достаточно объемные карборанильные заместители порфи-

ринов, особенно у молекул КП2 и КП3, в состав которых входят по два таких заместителя, обуславливали формирование менее плотной и "более организованной", менее "хаотизированной" структуры напыленных пленок в условиях медленного, квазиравновесного осаждения, когда больший свободный объем обеспечивал возможности более равновесной подстройки попадающих на поверхность порфириновых молекул в структуру формирующегося слоя.

Последующий анализ позволит не только скорректировать предположения относительно зависимости фотосенсибилизирующей активности напыленных слоев порфиринов, но и сделать более обоснованные заключения о кинетике фотоактивационных процессов в твердофазных системах. Выявление закономерности генерации синглетного кислорода в газовую фазу при фотовозбуждении напыленных слоев порфиринов разного типа позволяет осуществлять целенаправленный поиск наиболее эффективных сенсibiliзирующих порфиринсодержащих систем для процессов жидкофазного окисления органических веществ.

Авторы признательны С.Ф. Тимашеву за обсуждение работы и полезные замечания и А.А. Тимофееву за помощь в проведении элеткронно-микроскопических исследований.

Работа выполнялась при поддержке Международного Научно-технического центра (грант № 1592).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yokoyama T., Yokoyama S., Kamikado T. et al. // Nature. 2001. V. 413. P. 619.
2. Solovieva A.B., Kotova S.L., Zav'iyalov S.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 1. P. S 592.
3. Turro N.J., Ming-Fea Chow, Rigaudy J. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 24. P. 7218.
4. Встовский Г.В., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1963.
5. Летникова А.Ф., Встовский Г.В., Тимашев С.Ф. // Там же. 2001. Т. 75. № 10. С. 1898.
6. Letnikova A.F., Vstovksy G.V., Timashev S.F. // Materials Science (Medziagotyra) (Kaunas). 2001. V. 7. № 5. P. 98.
7. Тимашев С.Ф. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 246. № 4. С. 898.
8. Киселев В.Ф., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1927.
9. Zambelli T., Barth J.V., Wintterlin J., Ertl G. // Nature. 1997. V. 390. P. 495.
10. Ben-David T., Lereah Y., Deutscher G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 2585.
11. Тимашев П.С. Магистерская диссертация. М.: МГАТХ, 2001.

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ЦИСТЕИНА ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКУЮ АМИНОКИСЛОТУ

© 2003 г. Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. И. Юденко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 09.01.2002 г.

Методом ограниченного объема исследована кинетика сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 в H^+ -форме. Установлено, что для сорбции этой аминокислоты на сульфокатионите характерен внутридиффузионный тип кинетики. Рассчитанные на основании экспериментальных данных эффективные коэффициенты диффузии использованы при расчете параметров эффективности ионообменного процесса, проводимого в динамических условиях. На основании полученных выходных кривых сорбции чистого цистеина и цистеина в присутствии ароматической аминокислоты сделан вывод об увеличении степени использования ионита при сорбции цистеина из смеси. Показана возможность разделения цистеина и ароматической аминокислоты в динамических условиях.

При решении задач, связанных с разделением, очисткой и выделением биологически активных веществ широко применяют сульфокатиониты. Сорбция аминокислот ионообменниками имеет специфический характер, что обусловлено размерами и строением аминокислот, а также поведением их в водных растворах. Представленные в литературе сведения [1–3] указывают на исключительную роль дополнительного взаимодействия, проявляющегося в избирательности ионного обмена. Показано, что максимальная сорбция аминокислот ионитами достигается в области существования цвиттер-иона, и избирательность ионного обмена возрастает при переходе к более сложным по структуре цвиттер-литам [2, 4, 5]. Представляет интерес рассмотреть закономерности сорбции цистеина, имеющего в боковом радикале дополнительную тиольную группу, которая придает ему ряд характерных свойств, в динамических условиях, обычном режиме проведения реальных ионообменных процессов.

Ранее были изучены равновесные характеристики ионного обмена тирозина, фенилаланина и цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 в H^+ -форме [6, 7]. Показано, что коэффициенты избирательности ионного обмена убывают в ряду $Tyr > Phe > Cys$. Задача настоящей работы – изучение особенностей динамики сорбции цистеина на КУ-2-8 в H^+ -форме в присутствии ароматической аминокислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение динамики сорбции цистеина сульфокатионитом КУ-2-8 в H^+ -форме проводили на колонке с диаметром 0.7 см при скорости пропуска раствора 1.3 мл/мин. Объем слоя ионита со-

ставлял 5 мл, радиус зерен катионита 0.5–0.63 мм. Через колонку пропускали раствор гидрохлорида цистеина с концентрацией 0.01 моль/л и растворы гидрохлорида цистеина с той же концентрацией с добавлением фенилаланина или тирозина до концентрации их в исходном растворе 0.001 моль/л (рН растворов 3.2–3.4). Объем пропущенного раствора составлял 500.0 мл. Концентрацию цистеина определяли методом окислительно-восстановительного титрования раствором KIO_3 [8], концентрацию ионов H^+ -методом потенциометрического титрования, концентрацию Cl^- -аргентометрическим титрованием по методу Мора [9]. Содержание фенилаланина и тирозина в растворе определяли спектрофотометрически ($\lambda_{Phe} = 257$ нм, $\lambda_{Tyr} = 275$ нм [10]). Выходные кривые построены на основании результатов пяти экспериментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания, расчета и оптимизации динамического режима работы ионообменной колонки необходимо выбрать модель, адекватно описывающую динамику сорбции. Для этого необходимо определить лимитирующую стадию процесса сорбции. С этой целью была исследована кинетика сорбции цистеина сульфокатионитом КУ-2-8. Изучение кинетики сорбции аминокислоты проводили методом ограниченного объема [1], где контроль осуществляли по уменьшению содержания аминокислоты в фазе раствора. Экспериментальные данные представляли в виде зависимости степени завершенности процесса (F), представляющей собой отношение количества сорбированной аминокислоты в момент времени τ к количеству аминокислоты в фазе ионита в момент времени τ_∞ (в равновесии), от времени сорбции τ (рис. 1). Показано, что скорость протекания сорбции цис-

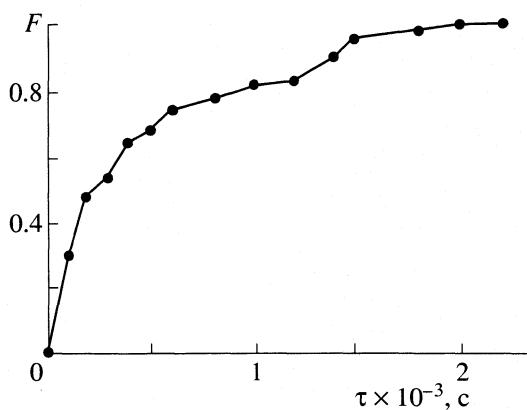


Рис. 1. Зависимость степени достижения равновесия цистеина от времени сорбции аминокислоты сульфокатионитом КУ-2-8.

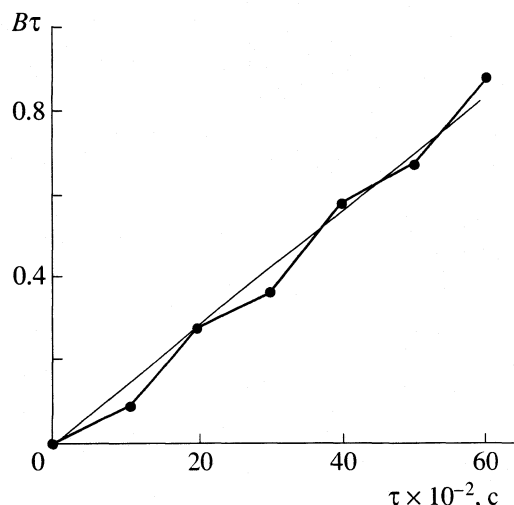


Рис. 2. Зависимость $B\tau$ от времени сорбции цистеина, $y = 0.0014x$, $R^2 = 0.9887$.

теина значительно выше, чем скорость поглощения тирозина и фенилаланина, кинетика сорбции которых была изучена ранее [11].

Лимитирующую стадию процесса сорбции определяли традиционными методами [1, 12]. Экспериментальные данные представляли в виде функциональной зависимости $B\tau$ от τ , F от $\tau^{1/2}$ и использовали свидетельствует по данным [1] о внутридиффузионном типе кинетики сорбции аминокислоты.

Количественно кинетику сорбции аминокислоты оценивали величинами эффективных коэффициентов диффузии ($\bar{D}_{эф}$), которые рассчитывали по аппроксимационному уравнению Знаменского с усреднением по всей экспериментальной кривой [13]:

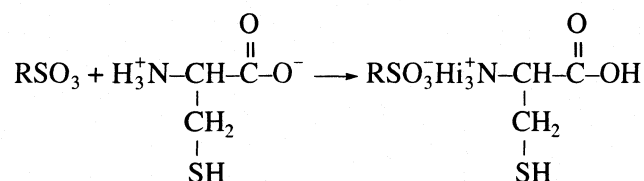
$$B\tau = -2F \lg(1-F), \quad B = \pi^2 \bar{D}_{эф} / r^2,$$

r – радиус зерна ионита, см; $\bar{D}_{эф}$ – коэффициент внутренней диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

В таблице представлены величины эффективных коэффициентов диффузии аминокислот при разных степенях заполнения. Для цистеина значение $\bar{D}_{эф}$ выше, чем для фенилаланина и тирозина. Это можно объяснить тем, что ион цистеина в гидратированном состоянии имеет меньший размер.

Получены выходные кривые сорбции чистого цистеина и цистеина в присутствии ароматической аминокислоты (тирозина или фенилаланина) (рис. 3). Установлено, что в первом случае динамическая обменная емкость до “проскока” по цистеину составляет 1.70 ммоль/г абсолютно сухого сорбента (а. с. с.), полная динамическая обменная емкость 2.24 ммоль/г а. с. с. При этом степень использования ионита равна 75.9%. Во фракциях, отобранных до “проскока” цистеина, определены концентрации ионов H^+ и Cl^- . Обнаружено, что

ионы H^+ и Cl^- присутствуют в фильтрате в концентрациях, соответствующих исходной концентрации раствора гидрохлорида цистеина. При pH 3.3–3.4 цистеин находится в растворе преимущественно в виде цвиттер-иона (95%). Можно предположить следующий механизм протекания процесса сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 в H-форме:



Ароматические аминокислоты, присутствующие в растворе преимущественно в виде цвиттер-ионов (81% Phe, 91% Tyr), имеют в данной системе размытый фронт сорбции (рис. 4). Наличие в растворе ароматической аминокислоты существенно изменяет ход процесса сорбции цистеина. По-

Эффективные коэффициенты диффузий аминокислот, $\text{см}^2/\text{с}$

F	$\bar{D}_{эф} \times 10^9$ [6]		F	$\bar{D}_{эф} \times 10^6$	F	$\bar{D}_{эф} \times 10^6$
	Phe	Tyr				
0.20	0.30	0.17	0.30	0.23	0.78	0.33
0.30	0.34	0.18	0.48	0.35	0.81	0.30
0.55	0.55	0.25	0.54	0.31	0.83	0.27
0.80	0.68	0.39	0.64	0.36	0.90	0.33
0.95	0.84	0.77	0.68	0.34	0.95	0.42
			0.74	0.37	0.98	0.47

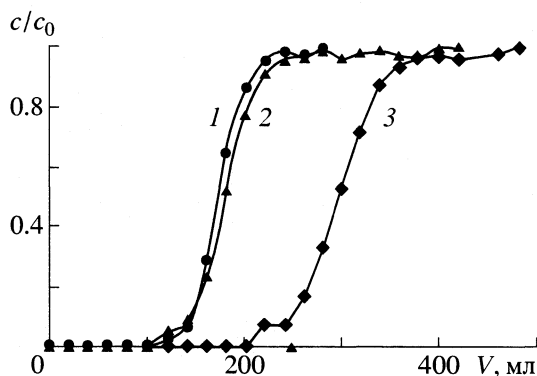


Рис. 3. Выходные кривые сорбции цистеина из растворов Cys + Tyr (1), Cys + Phe (2), Cys (3).

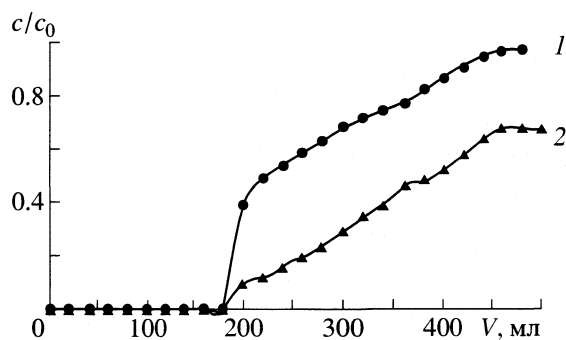


Рис. 4. Выходные кривые сорбции фенилаланина из раствора Cys + Phe (1) и тирозина из раствора Cys + Tyr (2).

казано, что в этом случае “проскок” цистеина наблюдается раньше, т.е. снижается динамическая обменная емкость до “проскока” (в 2 раза). В то же время фронт сорбции значительно обостряется. Этот эффект проявляется ярче при сорбции цистеина из раствора, содержащего тирозин. Таким образом, степень использования ионита увеличивается до 81.6% (в случае присутствия в растворе фенилаланина) и 95.4% (в случае тирозина).

Согласно экспериментальным данным, “проскок” ароматических аминокислот наблюдается значительно позже, когда концентрация цистеина в фильтрате соответствует исходной концентрации аминокислоты. Проведение процесса сорбции в данных условиях позволяет получить раствор, не содержащий ароматической аминокислоты, с концентрацией цистеина в 2 раза меньшей, чем концентрация его в исходном растворе.

Полученные закономерности сорбции цистеина в присутствии ароматических аминокислот могут быть объяснены большей избирательностью сорбции тирозина и фенилаланина по сравнению с цистеином, которая обусловлена более значительным увеличением энергии Гиббса набухания, давления набухания и уменьшением парциального молярного объема воды для ионита, сорбирующего аминокислоту [6], а также более высокими эффективными коэффициентами диффузии цистеина, свидетельствующими о большей скорости протекания процесса сорбции.

Одним из важных параметров эффективности ионообменного процесса, проводимого в динамических условиях, является степень использования ионита, представляющая собой отношение емкости до проскока к полной емкости и зависящая главным образом от остроты фронта сорбции [12]. Образование резкой границы зон ионов характеризуется для гранульных сорбентов безразмерным критерием λ :

$$\lambda = 3(1 - \varepsilon)\bar{D}_{\text{эф}}kL/r^2v,$$

где ε – доля свободного объема в слое сорбента, $\bar{D}_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии ионов в ионите, r – радиус зерен ионита; v – линейная скорость раствора в колонке над слоем сорбента; k – коэффициент объемного распределения ионов между фазами ионита и раствора; L – высота слоя сорбента в колонке [14].

Было показано [14], что для достижения резких границ зон ионов и полного насыщения ионита сорбируемыми ионами необходимо осуществлять процессы при больших значениях λ . Для сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 в описанных условиях характерно значение $\lambda = 0.06$, что свидетельствует о нерегулярном режиме протекания процесса сорбции. Выходные кривые сорбции в нерегулярном режиме резко асимметричны, и за конечные промежутки времени достигается лишь малая степень насыщения сорбента (0.53), хотя видимые признаки свидетельствуют об окончании процесса.

Таким образом, для сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 в H^+ -форме характерен внутридиффузионный тип кинетики. Установлено, что присутствие в растворе ароматической аминокислоты существенно изменяет ход процесса сорбции цистеина: снижается динамическая обменная емкость до “проскока”, обостряется фронт сорбции и увеличивается степень использования ионита. Рассчитанная на основании экспериментальных данных величина безразмерного критерия λ свидетельствует о нерегулярном режиме протекания сорбции цистеина. На основании полученных результатов сделан вывод о возможности выделения цистеина из раствора, содержащего ароматическую кислоту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических ионов. Л.: Наука, 1969. 336 с.

2. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л., 1986. 225 с.
3. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
4. Seno M., Yamabe T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1961. V. 34. № 7. P. 1021.
5. Самсонов Г.В., Кlich С.Ф., Елькин Г.Э., Кильфин Г.И. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 1. С. 101.
6. Крысанова Т.А. Равновесие и кинетика сорбции ароматических аминокислот сульфокатионитом КУ-2-8: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2000. 154 с.
7. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1292.
8. Эшворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1968. С. 267, 270.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 197.
10. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Коренман Н.Я., Ловчиновская Е.В. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 4. С. 446.
11. Матвеева М.В., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1997. Вып. 22. С. 178.
12. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
13. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск, 2000. 204 с.
14. Самсонов Г.В. // Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 126–136.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 530.1

ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПРОСТОГО ДВУМЕРНОГО ГАЗА

© 2003 г. М. В. Вигдорович

Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 15.02.2002 г.

Вычислены вязкость и теплопроводность двумерного газа в модели частых соударений. Получены их соотношения с соответствующими трехмерными величинами и проанализированы числовые значения.

Представления о совокупности частиц на поверхности раздела фаз как о двумерной газоподобной системе традиционно используются при описании разного рода физико-химических процессов [1–4]. Как следует из кинетической теории [5, 6], свойства газа в значительной мере связаны размерностью пространства, определяющей число степеней свободы частиц. При этом коэффициенты переноса (коэффициенты вязкости и теплопроводности, а также взаимной диффузии и термодиффузии в случае смеси газов) в двумерной системе должны принимать существенно отличные значения по сравнению с соответствующими коэффициентами в трехмерном пространстве.

Для вывода вышеуказанных коэффициентов переноса рассмотрим кинетическое уравнение Больцмана с учетом столкновений частиц:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}_a} = \frac{1}{\varepsilon} \sum_b I_{ab}(f_a, f_b),$$

где индексы a и b нумеруют сорта частиц, ε – малый параметр, означающий частые столкновения частиц. Интеграл столкновений Больцмана $I_{ab}(f_a, f_b)$ в случае упругих соударений частиц может быть записан в виде

$$I(f_a, f_b) = \iint d\mathbf{p}_b v_{ab} d\sigma_{ab} \{f'_a f'_b - f_a f_b\},$$

штрихи здесь и далее относятся к величинам, характеризующим частицы газа после соударения, $v_{ab} = |\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b|$, $d\sigma_{ab}$ – дифференциальный диаметр рассеяния (аналог дифференциального сечения рассеяния в трехмерном случае). Функция распределения f_a в методе Чепмена–Энскога записывается в виде

$$f_a = f_a^{(0)} + \varepsilon f_a^{(1)} + \varepsilon^2 f_a^{(2)} + \dots, \quad (1)$$

где малый параметр ε определяет частые столкновения частиц. Цепочка уравнений для последо-

вательного определения $f_a^{(0)}$, $f_a^{(1)}$, $f_a^{(2)}$ и так далее имеет вид:

$$0 = \sum_b I_{ab}(f_a, f_b), \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a^{(0)}}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a^{(0)}}{\partial \mathbf{p}_a} = \\ = \sum_b [I_{ab}(f_a^{(0)}, f_b^{(1)}) + I_{ab}(f_a^{(1)}, f_b^{(0)})], \end{aligned} \quad (2b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a^{(1)}}{\partial \mathbf{p}_a} = \\ = \sum_b [I_{ab}(f_a^{(0)}, f_b^{(2)}) + I_{ab}(f_a^{(2)}, f_b^{(0)}) + I_{ab}(f_a^{(1)}, f_b^{(1)})], \end{aligned} \quad (2c)$$

и т.д.

Функция распределения по импульсам нулевого приближения $f_a^{(0)}$, получаемая в результате решения уравнения (2a), известна как двумерное распределение Максвелла:

$$f_a^{(0)} = \frac{n_a}{2\pi m_a kT} \exp\left[-\frac{(\mathbf{p}_a - m_a \mathbf{v}_0)^2}{2m_a kT}\right]. \quad (3)$$

Выполнение равенств

$$\int f_a d\mathbf{p}_a = n_a, \quad \sum_a m_a \int \mathbf{v}_a f_a d\mathbf{p}_a = \rho \mathbf{v}_0,$$

$$\sum_a \frac{1}{2} m_a \int (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0)^2 f_a d\mathbf{p}_a = nkT$$

наделяет величины n_a , \mathbf{v}_0 и T смыслом числовой плотности частиц, средней массовой скорости и температуры соответственно. Поскольку эти соотношения справедливы для $f_a = f_a^{(0)}$, то для сле-

дующих членов разложения (1) аналогичные выражения дадут 0 ($s = 1, 2, \dots$):

$$\int d\mathbf{p}_a f_a^{(s)} = 0, \quad \sum_a m_a \int \mathbf{v}_a f_a^{(s)} d\mathbf{p}_a = 0, \quad (4)$$

$$\sum_a \frac{1}{2} m_a \int (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0)^2 f_a^{(s)} d\mathbf{p}_a = 0.$$

Для определения коэффициентов переноса в первом приближении следует решать уравнение (2b) совместно с дополнительными условиями (4). Вычислим таким образом коэффициенты вязкости и теплопроводности.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Рассмотрим газ, состоящий из частиц одного сорта. Записывая искомую функцию первого приближения в виде $f^{(1)} = f^{(0)}\phi$ и подставляя решение нулевого приближения (3) в левую часть уравнения (2b), с учетом уравнений непрерывности, движения газа и переноса тепла в эйлеровском приближении (т.е. без учета диффузии, вязкости и теплопроводности)

$$\partial n / \partial t + \text{div}(n\mathbf{v}_0) = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial t} + \left(\mathbf{v}_0, \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v}_0 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m},$$

где $p = nkT$ – давление, $\rho = nm$ – плотность,

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + T \text{div} \mathbf{v}_0 = 0$$

получим уравнение (индекс “a” для простоты опущен):

$$f^{(0)} \left\{ \mathbf{V} \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \left[\frac{mV^2}{2kT} - 2 \right] + \frac{m}{kT} \left(V_i V_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} V^2 \right) \frac{\partial v_{0i}}{\partial r_k} \right\} =$$

$$= \iint d\mathbf{p}_1 |\mathbf{V} - \mathbf{V}_1| d\sigma f^{(0)}(\mathbf{V}) f^{(0)}(\mathbf{V}_1) \times$$

$$\times \{ \phi(\mathbf{V}') + \phi(\mathbf{V}'_1) - \phi(\mathbf{V}) - \phi(\mathbf{V}_1) \}, \quad (5)$$

где $\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$, с дополнительными условиями

$$\int d\mathbf{p} f^{(0)} \phi = 0, \quad \int d\mathbf{p} f^{(0)} \phi \mathbf{v} = 0, \quad (6)$$

$$\int d\mathbf{p} f^{(0)} \phi (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 = 0.$$

Уравнение (5) обладает всеми свойствами, необходимыми для существования решения, и в си-

лу линейности уравнения такое решение можно искать в виде

$$\phi(\mathbf{V}) = -\frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{V} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} A \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) -$$

$$-\frac{\partial v_{0i}}{\partial r_k} \left(V_i V_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} V^2 \right) \frac{m}{2kT} B \left(\frac{mV^2}{2kT} \right), \quad (7)$$

где A и B – скалярные функции, которые определим, пользуясь представлением в виде рядов по ортогональным полиномам Сонина–Лагерра¹

$$A(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A(n) L_n^1(x), \quad B(x) = \sum_{n=0}^{\infty} B(n) L_n^2(x). \quad (8)$$

Порядок полиномов Сонина–Лагерра, по которым производится разложение, выбирается из технических соображений удобства, которые становятся понятны при проведении дальнейших вычислений (в трехмерном случае из тех же соображений удобно представить функцию $A(x)$ в виде разложения по полиномам $L_n^{3/2}(x)$, а функцию $B(x)$ – по полиномам $L_n^{5/2}(x)$). Кроме того, из (6) и условия ортонормированности полиномов следует равенство нулю нулевого коэффициента разложения функции $A(x)$ в (8) (т.е. $A(0) = 0$).

Подставляя представление решения (7) в (5) и учитывая разложения (8), получаем бесконечные системы уравнений для коэффициентов $A(n)$ и $B(n)$. В простейшем приближении, учитывающем в разложениях (8) только по одному полиному ($L_1^1(x)$ для $A(x)$ и $L_0^2(x)$ для $B(x)$), можно получить следующие выражения для коэффициентов $A(1)$ и $B(0)$:

$$A(1) = -\frac{64}{15(2\pi)^{1/2} n} \frac{1}{Q^{(2)}}, \quad (9)$$

$$B(0) = \frac{321}{45n} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{1/2} \frac{1}{Q^{(2)}},$$

где $Q^{(l)} \equiv \int d\sigma (1 - \cos^l \chi)$, $d\sigma$ – дифференциальный диаметр рассеяния одинаковых частиц в элемент плоского угла $d\chi$ при их столкновении, χ – угол отклонения частиц при рассеянии [7]. Вывод выражений (9) приведен в приложениях А и Б.

¹ Полиномы Сонина–Лагерра определяются соотношением $L_n^r(x) = \sum_{m=0}^n (-x)^m \frac{n! \Gamma(n+r+1)}{m! \Gamma(m+r+1) \Gamma(n-m+1)}$, так что $L_0^1(x) = 1$, $L_1^1(x) = 2-x$, $L_0^2(x) = 1$, $L_1^2(x) = 3-x$. Условие ортонормированности полиномов: $\int_0^\infty dx \exp(-x) x^r L_n^r(x) L_m^r(x) = \delta_{nm} n! \Gamma(n+r+1)$.

Решение (7) уравнения первого приближения позволяет определить зависимость теплового потока и тензора давлений от градиента температуры и пространственных производных средней массовой скорости соответственно. Именно, тепловой поток равен

$$\mathbf{q} = \int d\mathbf{p} \frac{mV^2}{2} f^{(0)} \phi \mathbf{V} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}},$$

где коэффициент теплопроводности λ с учетом разложения по полиномам Сонина–Лагерра равен

$$\lambda = -A(1)nk \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} = \frac{64}{15(2\pi)^{1/2}} k \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{Q^{(2)}}. \quad (10)$$

Тензор давлений с точностью до первого приближения имеет вид

$$P_{ik} = \int d\mathbf{p} m V_i V_k f^{(0)} (1 + \phi) = \delta_{ik} p - \sigma_{ik},$$

где $p = nkT$, а для тензора вязких натяжений имеем

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= \frac{\partial v_{0j}}{\partial r_l} \int d\mathbf{p} f^{(0)} \frac{m^2}{2kT} V_i V_k \left(V_j V_l - \frac{1}{2} \delta_{jl} V^2 \right) \times \\ &\times B \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) = 2\eta \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial r_k} + \frac{\partial v_{0k}}{\partial r_i} - \delta_{ik} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \right), \end{aligned}$$

где коэффициент вязкости η с учетом разложения по полиномам Сонина–Лагерра равен

$$\eta = \frac{nkT}{4} B(0) = \frac{8}{45} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{Q^{(2)}}. \quad (11)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Произведем некоторые сравнительные оценки. Для определенности воспользуемся моделью газа из непроницаемых шариков. Дифференциальный диаметр рассеяния в двумерном случае описывается формулой

$$d\sigma = (a_1 + a_2) \sin(\chi/2) d\chi,$$

так что величина $Q^{(2)}$ в (9) равна

$$Q^{(1)} = (8/3)(a_1 + a_2), \quad Q^{(2)} = (64/15)(a_1 + a_2).$$

Коэффициент теплопроводности (10), вычисленный в приближении одного полинома, равен при этом

$$\lambda = (k/2a)(kT/\pi m)^{1/2}, \quad (12)$$

а коэффициент вязкости (11)

$$\eta = (1/48a)(mkT/\pi)^{1/2}. \quad (13)$$

Размерность коэффициентов вязкости и теплопроводности зависит от размерности пространства. Сравнение их с аналогичными коэффициентами, вычисленными для газа в трехмерном прост-

ранстве в [6] и отмеченными ниже символом “тильда”, дает следующие результаты:

$$\lambda/\tilde{\lambda} \approx 1.7a, \quad \eta/\tilde{\eta} \approx 0.3a. \quad (14)$$

Приведенные соотношения не зависят ни от температуры, ни от массы частиц, и определяются только размерами последних.

Оценка абсолютных значений теплопроводности и вязкости для двумерного газа из молекул гелия ($a = 0.122$ нм [8], $T = 273$ К) по (12) и (13) дает значения $\lambda \approx 1.2 \times 10^{-11}$ Вт/К и $\eta \approx 1.1 \times 10^{-15}$ Н с/м. Их сопоставление с табличными значениями [8] для трехмерного газа позволяет установить соотношения, аналогичные (14):

$$\lambda/\tilde{\lambda} \approx 1.39a, \quad \eta/\tilde{\eta} \approx 0.46a. \quad (15)$$

Поскольку невозможно напрямую сравнить соответствующие коэффициенты для двумерного и трехмерного газов в силу их разных размерностей, соотношения (14) и (15) и демонстрируют, в известном смысле, различие между свойствами двумерного и трехмерного газа гелия с точки зрения классической кинетической теории²

В заключение выполним оценку сходимости рядов по полиномам Сонина–Лагерра в двумерном случае на примере вязкости простого газа. Для этого, используя уравнение, вычислим η в приближении двух полиномов Сонина–Лагерра (приложение В):

$$B^{[2]}(0) = B^{[1]}(0)(1 + 1/218),$$

т.е. пренебрежение вторым полиномом вносит ошибку около 0.5%. Данная погрешность ниже, чем аналогичный результат в трехмерном случае, составляющий 1.5% [6].

ПРИЛОЖЕНИЯ

А) Вычисление коэффициента разложения $A(1)$.

Получим уравнение для определения коэффициентов $A(n)$. Из (5) с учетом (7) и (8) имеем:

$$\begin{aligned} f^{(0)} \left[\frac{mV^2}{2kT} - 2 \right] \mathbf{V} &= - \iint d\mathbf{p}_1 |\mathbf{V} - \mathbf{V}_1| d\sigma f^{(0)}(\mathbf{V}) \times \\ &\times f^{(0)}(\mathbf{V}_1) \sum_{n=0}^{\infty} A(n) \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \left[\mathbf{V}' L_n^1 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) + \right. \quad (A1) \end{aligned}$$

² Следует также иметь в виду, что при вычислении коэффициента теплопроводности используется полином L_1' , который в используемых наборах базисных функций в двумерном и трехмерном пространствах различается (в отличие от константы L_0'). То же относится и к вычислению коэффициента вязкости в приближениях выше, чем нулевое.

$$+ \mathbf{V}'_1 L_n^1 \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) - \mathbf{V} L_n^1 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_1 L_n^1 \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) \Big].$$

Умножив это уравнение на $\frac{m}{2kT} L_s^1 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) \mathbf{V}$ и проинтегрировав по $d\mathbf{p}$, получим

$$2n\delta_{s1} = \sum_{r=1}^{\infty} \alpha_{sr} A(r),$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_{sr} = & \iiint d\mathbf{p} d\mathbf{p}'_1 |\mathbf{V} - \mathbf{V}_1| d\sigma f^{(0)}(\mathbf{V}) \times \\ & \times f^{(0)}(\mathbf{V}_1) L_s^1 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \left[\mathbf{V} \mathbf{V}'_1 L_r^1 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) + \right. \\ & \left. + \mathbf{V} \mathbf{V}'_1 L_r^1 \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) - V^2 L_r^1 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) - \mathbf{V} \mathbf{V}_1 L_r^1 \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

Ограничиваясь единственным полиномом $L_1^1(x)$ в разложении (8) для $A(x)$, получаем следующее приближенное решение уравнения (A1):

$$A(1) = 2n/\alpha_{11}, \quad (\text{A3})$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_{11} = & \frac{n^2}{\pi^2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{9/2} \iiint d\mathbf{V} d\mathbf{V}_1 |\mathbf{V} - \mathbf{V}_1| d\sigma \times \\ & \times \exp \left(-\frac{m(V^2 + V_1^2)}{2kT} \right) \left(2 - \frac{mV^2}{2kT} \right) \times \\ & \times [-\mathbf{V} \mathbf{V}'_1 V^2 - \mathbf{V} \mathbf{V}'_1 V_1^2 + V^4 + \mathbf{V} \mathbf{V}_1 V_1^2]. \end{aligned}$$

Переходя к переменным центра инерции в соответствии с формулами перехода:

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \frac{1}{2}(\mathbf{v} + \mathbf{w}), \quad \mathbf{V}_1 = \frac{1}{2}(-\mathbf{v} + \mathbf{w}), \\ \mathbf{V}' &= \frac{1}{2}(\mathbf{v}\mathbf{n} + \mathbf{w}), \quad \mathbf{V}'_1 = \frac{1}{2}(-\mathbf{v}\mathbf{n} + \mathbf{w}), \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

$$d\mathbf{V} d\mathbf{V}_1 = \frac{1}{4} d\mathbf{v} d\mathbf{w},$$

и усредняя по углам вектора \mathbf{w} , имеем

$$\alpha_{11} = -\frac{15(2\pi)^{1/2}}{32} n^2 Q^{(2)}.$$

Подставляя в (A3), окончательно получаем

$$A(1) = -\frac{64}{15(2\pi)^{1/2} n} \frac{1}{Q^{(2)}}.$$

Б) Вычисление коэффициента разложения $B(0)$.

Получим уравнение для определения коэффициентов $B(n)$. Из (5) с учетом (7) и (8) имеем

$$\begin{aligned} f^{(0)} \frac{m}{kT} \left(V_i V_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} V^2 \right) = & - \iint d\mathbf{p}'_1 |\mathbf{V} - \mathbf{V}_1| d\sigma f^{(0)}(\mathbf{V}) \times \\ & \times f^{(0)}(\mathbf{V}_1) \frac{m}{2kT} \left[B \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) \left(V'_i V'_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} V^2 \right) + \right. \\ & + B \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) \left(V_{1i} V_{1k} - \frac{1}{2} \delta_{ik} V_1^2 \right) - \\ & - B \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) \left(V_i V_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} V^2 \right) - \\ & \left. - B \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) \left(V_{1i} V_{1k} - \frac{1}{2} \delta_{ik} V_1^2 \right) \right]. \end{aligned}$$

Умножив это уравнение на $\frac{m}{2kT} V_i V_k L_s^2 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right)$ и проинтегрировав по $d\mathbf{p}$, получим

$$\frac{4}{3} n \delta_{s0} = \sum_{r=1}^{\infty} \beta_{sr} B(r), \quad (\text{B1})$$

где

$$\begin{aligned} \beta_{sr} = & -\frac{n^2}{\pi^2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^4 \iiint d\mathbf{V} d\mathbf{V}_1 |\mathbf{V} - \mathbf{V}_1| d\sigma \times \\ & \times \exp \left[-\frac{m(V^2 + V_1^2)}{2kT} \right] V_i V_k L_s^2 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) \times \\ & \times \left[L_r^2 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) \left(V'_i V'_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} V^2 \right) + \right. \\ & + L_r^2 \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) \left(V_{1i} V_{1k} - \frac{1}{2} \delta_{ik} V_1^2 \right) - \\ & - L_r^2 \left(\frac{mV^2}{2kT} \right) \left(V_i V_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} V^2 \right) - \\ & \left. - L_r^2 \left(\frac{mV_1^2}{2kT} \right) \left(V_{1i} V_{1k} - \frac{1}{2} \delta_{ik} V_1^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

Таким образом, в приближении одного – нулевого – полинома получаем

$$B(0) = (4/3)n/\beta_{00}, \quad (\text{B3})$$

где

$$\begin{aligned} \beta_{00} = & -\frac{n^2}{\pi^2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^4 \iiint d\mathbf{V} d\mathbf{V}_1 |\mathbf{V} - \mathbf{V}_1| d\sigma \times \\ & \times \exp \left[-\frac{m(V^2 + V_1^2)}{2kT} \right] \times \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

$$\times [(\mathbf{V}\mathbf{V}')^2 + (\mathbf{V}\mathbf{V}'_1)^2 - V^4 - (\mathbf{V}\mathbf{V}'_1)^2].$$

Переходя в (Б4) к переменным центра инерции (А4) и усредняя по углам вектора \mathbf{w} , имеем

$$\beta_{00} = \frac{15}{8} n^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} Q^{(2)}.$$

Подставляя в (Б3), окончательно получаем

$$B(0) = \frac{321}{45n} \left(\frac{m}{\pi k T} \right)^{1/2} \frac{1}{Q^{(2)}}.$$

В) Вычисление коэффициента разложения $B(0)$ в приближении двух полиномов.

Из уравнения (Б1) в приближении двух полиномов имеем

$$B(0) = \frac{4}{3} \frac{n}{\beta_{00}} \left[1 + \frac{\beta_{01} \beta_{10}}{\beta_{00} \beta_{11} - \beta_{01} \beta_{10}} \right].$$

Вычислим с помощью (Б2) недостающие матричные элементы β_{sr} :

$$\beta_{10} = \beta_{01} = -\frac{15}{32} n^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} Q^{(2)},$$

$$\beta_{11} = \frac{3285}{128} n^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} Q^{(2)}.$$

В итоге получим

$$B(0) = \frac{4}{3} \frac{n}{\beta_{00}} \left[1 + \frac{1}{218} \right].$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муллер В.М., Дерягин Б.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 645.
2. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф. // Там же. 1978. Т. 239. № 3. С. 643.
3. Вигдорович М.В., Вигдорович В.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1.
4. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993.
5. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 512 с.
6. Силин В.П. Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1971.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1988.
8. Физическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. Т. 1. 1988. С. 424.

**ПРОЧЕЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 539.193

СИЛОВОЕ ПОЛЕ ДЛЯ ПЛОСКИХ КОЛЕБАНИЙ ПОРФИНА

© 2003 г. **К. В. Березин, О. Д. Татаренко, В. В. Нечаев**

Саратовский государственный университет

e-mail: berezin@optics.sgu.ru

Поступила в редакцию 20.02.2002 г.

Методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G** выполнен расчет частот нормальных колебаний порфина и его пяти изотопомеров. Проведено масштабирование силовых постоянных для плоских колебаний в независимых естественных координатах. Введены координаты симметрии и получено силовое поле для плоских колебаний молекулы порфина в независимых координатах симметрии. На основании анализа специальных матриц и распределения потенциальной энергии выполнено полное соотнесение частот плоских колебаний порфина и его четырех изотопомеров.

Производные свободного основания порфина и их металлокомплексы в качестве простетических групп входят в состав многих природных белков (цитохромы, гемоглобин, цитохромоксидаза, реакционные центры фотосинтеза и др.) [1]. Колебательная спектроскопия позволяет исследовать тонкие структурные перестройки в металлокомплексах порфиринов при изменении спинового состояния центрального иона [2], а также изучать роль аминокислотных остатков окружения в функционировании активных центров сложных белков [3, 4]. Относительно большие размеры молекул порфиринов биологического происхождения и несимметричные замещения атомов водорода в тетрапиррольном макроцикле приводят к высокой плотности колебательных уровней, что осложняет задачу расшифровки колебательных спектров. Авторы [5] отмечают, что надежное решение этой задачи требует теоретического и экспериментального исследования ряда молекул данного класса с последовательным усложнением структуры и обязательным использованием изотопозамещенных молекул.

Свободное основание порфина можно рассматривать в качестве исходного соединения в гомологическом ряду порфиринов и их металлокомплексов, поэтому детальная интерпретация колебательных спектров порфина существенна для понимания спектров его производных биологического происхождения. Теоретическому и экспериментальному изучению колебательных состояний порфина были посвящены работы [6–8], в которых удалось интерпретировать большую часть плоских колебаний. Наиболее точные и полные отнесения линий в ИК- и КР-спектрах порфина были сделаны в [9–11] на основании прямого квантовомеханического расчета силового поля в приближении гибридного функционала плотности B3LYP [12–14] в базисе 6-31G* с последующим масштабированием по методике [15], а также анализа спектров ИК [16] и КР в изотопозамещенных молекулах $-d_2$, $-d_4$, $-d_8$, $-d_{12}$, $^{15}N_4$.

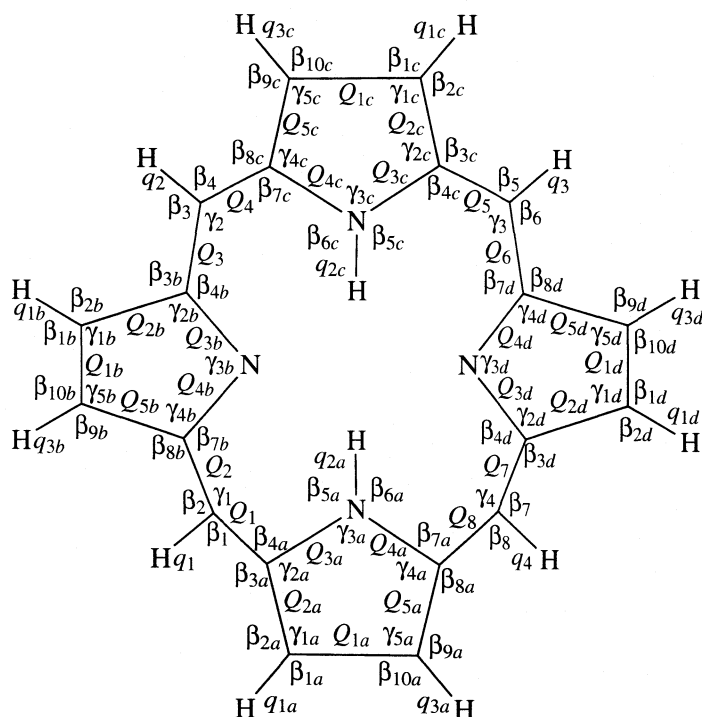
Целью настоящей работы было проведение квантовомеханического расчета силового поля порфина в приближении (DFT/B3LYP) с использованием более широкого базисного набора гауссовых функций 6-31G** [17], нахождение масштабирующих множителей Пулаи в естественных независимых колебательных координатах, приведение результирующей матрицы силовых постоянных по симметрии и получение собственных векторов колебательной задачи в координатах симметрии, которые могут быть использованы для дальнейшего анализа тонкоструктурных вибронных и РКР-спектров.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для описания плоских колебаний молекулы порфина использованы следующие естественные координаты: Q и q – изменение длин связей C–C, C–N и C–H, N–H соответственно; γ – изменение внутренних углов колец; $\Delta = (\beta_1 - \beta_2)/\sqrt{2}$ – изменение внешних углов колец [18]. Полный набор естественных координат для описания плоских колебаний порфина показан на рисунке. Этот набор естественных координат является зависимым. С помощью программы [19] было исключено 15 зависимых координат. Таким образом, число независимых естественных координат соответствует числу плоских колебаний порфина $2N - 3 = 73$, где N – число атомов.

Молекула порфина принадлежит к точечной группе симметрии D_{2h} , и ее плоские колебания распределены по типам симметрии следующим образом $19A_g + 18B_{1g} + 18B_{3u} + 18B_{2u}$. С использованием методов теории групп [18] были составлены 88 координат симметрии и с помощью программы [19] определены 73 независимые координаты симметрии.

Независимые координаты симметрии для плоских колебаний молекулы порфина представлены в табл. 1.



Полный набор естественных координат, описывающий плоские колебания молекулы порфина.

В нашем распоряжении имелось два экспериментальных отнесения и для плоских колебаний молекулы порфина, и для его изотопомеров $-d_2$, $-d_4$, $-d_8$, $-d_{12}$, которые представлены в [7] (отнесение I) и [11, 16] (отнесение II). Для выяснения того, какое из этих отнесений приводит к минимальной ошибке при масштабировании исходного квантовомеханического силового поля, они приведены в соответствие следующим образом. Из отнесений исключены частоты, разница между которыми при сравнительном анализе составила более 20 см^{-1} , а также частоты, которые определены в одном отнесении и не определены в другом.

В результате получено два набора, содержащих одинаковое количество опытных частот (224): первый соответствовал отнесению I, а второй – отнесению II. По этим наборам опытных частот было проведено масштабирование квантовомеханического силового поля в независимых естественных координатах. Естественные координаты разделены на 6 квазиэквивалентных по масштабированию совокупностей, каждой из которых ставился в соответствие один масштабирующий множитель. Масштабирующие множители и квазиэквивалентные совокупности для указанных выше двух наборов опытных частот приведены ниже:

Масштабирующие множители для отнесения I	0.9351	0.9101	0.8625	0.9925	0.9480	0.9863
Масштабирующие множители для отнесения II	0.9364	0.9154	0.8725	0.9939	0.9444	0.9873
Совокупности естественных координат	Q	$q(\text{CH})$	$q(\text{NH})$	γ	$\Delta_{\text{пирр}}$	$\Delta_{\text{мет}}$

Соотнесение частот плоских колебаний порфина и четырех его изотопомеров проведено на основании анализа специальных матриц [20] и распределения потенциальной энергии по координатам симметрии. Следует отметить, что полученное соотнесение частот очень хорошо согласуется с принятым в [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения масштабирующих множителей для наборов опытных частот, соответствующих отнесениям I и II, имеют близкие значения (см. выше).

Максимальная разница составляет 0.01 для совокупности естественных координат, описывающих валентные N–H колебания. При этом среднее абсолютное отклонение опытных и вычисленных частот для I составило 5.83, а для II – 4.55 см^{-1} . После подстановки в расчет исключенных из этих отнесений частот, среднее абсолютное отклонение для I стало равно 12.19, а для II – 5.42 см^{-1} . Значительное возрастание среднего абсолютного отклонения для отнесения I вызвано тем, что в нем имеются частоты, значения которых не предсказывает выполненный расчет. Для

Таблица 1. Независимые координаты симметрии плоских колебаний молекулы порфина

Симметрия A_{1g}	Симметрия B_{1g}
$S_1 = (Q_{1a} + Q_{1c})/\sqrt{2}$	$S_{20} = (Q_{2a} + Q_{2c} - Q_{5c} - Q_{5a})/2$
$S_2 = (Q_{1b} + Q_{1d})/\sqrt{2}$	$S_{21} = (Q_{2b} + Q_{2d} - Q_{5b} - Q_{5d})/2$
$S_3 = (Q_{2a} + Q_{2c} + Q_{5c} + Q_{5a})/2$	$S_{22} = (Q_{3a} + Q_{3c} - Q_{4c} - Q_{4a})/2$
$S_4 = (Q_{2b} + Q_{2d} + Q_{5b} + Q_{5d})/2$	$S_{21} = (Q_{3b} + Q_{3d} - Q_{4b} - Q_{4d})/2$
$S_5 = (Q_{3a} + Q_{3c} + Q_{4c} + Q_{4a})/2$	$S_{24} = (Q_1 + Q_5 - Q_4 - Q_8)/2$
$S_6 = (Q_{3b} + Q_{3d} + Q_{4b} + Q_{4d})/2$	$S_{25} = (Q_2 + Q_6 - Q_3 - Q_7)/2$
$S_7 = (Q_1 + Q_5 + Q_4 + Q_8)/2$	$S_{26} = (Q_{1a} + Q_{1c} - Q_{3c} - Q_{3a})/2$
$S_8 = (Q_2 + Q_6 + Q_3 + Q_7)/2$	$S_{27} = (q_{1b} + q_{1d} - q_{3b} - q_{3d})/2$
$S_9 = (q_{1a} + q_{1c} + q_{3c} + q_{3a})/2$	$S_{28} = (q_1 + q_3 - q_2 - q_4)/2$
$S_{10} = (q_{1b} + q_{1d} + q_{3b} + q_{3d})/2$	$S_{29} = (\gamma_{1a} + \gamma_{1c} - \gamma_{5c} - \gamma_{5a})/2$
$S_{11} = (q_{2a} + q_{2c})/\sqrt{2}$	$S_{30} = (\gamma_{1b} + \gamma_{1d} - \gamma_{5d} - \gamma_{5b})/2$
$S_{12} = (q_1 + q_3 + q_2 + q_4)/2$	$S_{31} = (\gamma_1 + \gamma_3 - \gamma_2 - \gamma_4)/2$
$S_{13} = (\gamma_{2a} + \gamma_{2c} + \gamma_{4c} + \gamma_{4a})/2$	$S_{32} = (\Delta_{1a} + \Delta_{1c} + \Delta_{9c} + \Delta_{9a})/2$
$S_{14} = (\gamma_{2b} + \gamma_{2d} + \gamma_{4b} + \gamma_{4d})/2$	$S_{33} = (\Delta_{1b} + \Delta_{1d} + \Delta_{9b} + \Delta_{9d})/2$
$S_{15} = (\Delta_{1a} + \Delta_{1c} - \Delta_{9c} - \Delta_{9a})/2$	$S_{34} = (\Delta_{5a} + \Delta_{5c})/\sqrt{2}$
$S_{16} = (\Delta_{1b} + \Delta_{1d} - \Delta_{9b} - \Delta_{9d})/2$	$S_{35} = (\Delta_{3a} + \Delta_{3c} + \Delta_{7c} + \Delta_{7a})/2$
$S_{15} = (\Delta_{3a} + \Delta_{3c} - \Delta_{7c} - \Delta_{7a})/2$	$S_{36} = (\Delta_{3b} + \Delta_{3d} + \Delta_{7b} + \Delta_{7d})/2$
$S_{16} = (\Delta_{3b} + \Delta_{3d} - \Delta_{7b} - \Delta_{7d})/2$	$S_{37} = (\Delta_1 + \Delta_5 + \Delta_3 + \Delta_7)/2$
$S_{19} = (\Delta_1 + \Delta_5 - \Delta_3 - \Delta_7)/2$	
Симметрия B_{3u}	Симметрия B_{2u}
$S_{38} = (Q_{1a} - Q_{1c})/\sqrt{2}$	$S_{56} = (Q_{1b} - Q_{1d})/\sqrt{2}$
$S_{39} = (Q_{2a} - Q_{2c} - Q_{5c} + Q_{5a})/2$	$S_{57} = (Q_{2a} - Q_{2c} + Q_{5c} - Q_{5a})/2$
$S_{40} = (Q_{2b} - Q_{2d} - Q_{5b} + Q_{5d})/2$	$S_{58} = (Q_{2b} - Q_{2d} + Q_{5b} - Q_{5d})/2$
$S_{41} = (Q_{3a} - Q_{3c} - Q_{4c} + Q_{4a})/2$	$S_{59} = (Q_{3a} - Q_{3c} + Q_{4c} - Q_{4a})/2$
$S_{42} = (Q_{3b} - Q_{3d} - Q_{4b} + Q_{4d})/2$	$S_{60} = (Q_{3b} - Q_{3d} + Q_{4b} - Q_{4d})/2$
$S_{43} = (Q_1 - Q_5 - Q_4 + Q_8)/2$	$S_{61} = (Q_1 - Q_5 + Q_4 - Q_8)/2$
$S_{44} = (Q_2 - Q_6 - Q_3 + Q_7)/2$	$S_{62} = (Q_2 - Q_6 + Q_3 - Q_7)/2$
$S_{45} = (q_{1a} - q_{1c} - q_{3c} + q_{3a})/2$	$S_{63} = (q_{1a} - q_{1c} + q_{3c} - q_{3a})/2$
$S_{46} = (q_{1b} - q_{1d} - q_{3b} + q_{3d})/2$	$S_{64} = (q_{1b} - q_{1d} + q_{3b} - q_{3d})/2$
$S_{47} = (q_{2a} - q_{2c})/\sqrt{2}$	$S_{65} = (q_1 - q_3 + q_2 - q_4)/2$
$S_{48} = (q_1 - q_3 - q_2 + q_4)/2$	$S_{66} = (\gamma_{1a} - \gamma_{1c} + \gamma_{5c} - \gamma_{5a})/2$
$S_{49} = (\gamma_{1b} - \gamma_{1d} - \gamma_{5b} - \gamma_{5d})/2$	$S_{67} = (\gamma_{2b} - \gamma_{2d} + \gamma_{4b} - \gamma_{4d})/2$
$S_{50} = (\gamma_{2a} + \gamma_{2c} - \gamma_{4c} + \gamma_{4a})/2$	$S_{68} = (\Delta_{1a} - \Delta_{1c} - \Delta_{9c} + \Delta_{9a})/2$
$S_{51} = (\Delta_{1a} - \Delta_{1c} + \Delta_{9c} - \Delta_{9a})/2$	$S_{69} = (\Delta_{1b} - \Delta_{1d} - \Delta_{9b} + \Delta_{9d})/2$
$S_{52} = (\Delta_{1b} - \Delta_{1d} + \Delta_{9b} - \Delta_{9d})/2$	$S_{70} = (\Delta_{5a} - \Delta_{5c})/\sqrt{2}$
$S_{53} = (\Delta_{3a} - \Delta_{3c} + \Delta_{7c} - \Delta_{7a})/2$	$S_{71} = (\Delta_{3a} - \Delta_{3c} - \Delta_{7c} + \Delta_{7a})/2$
$S_{54} = (\Delta_{3b} - \Delta_{3d} + \Delta_{7b} - \Delta_{7d})/2$	$S_{72} = (\Delta_{3b} - \Delta_{3d} - \Delta_{7b} + \Delta_{7d})/2$
$S_{55} = (\Delta_1 - \Delta_5 + \Delta_3 - \Delta_7)/2$	$S_{73} = (\Delta_1 - \Delta_5 - \Delta_3 + \Delta_7)/2$

Таблица 2. Силовые константы для плоских колебаний молекулы порфина (10^6 см^{-2}) в независимых координатах симметрии

Симметрия A_g							
13.273	0.213	1.443	-0.090	-0.864	0.031	-0.171	0.440
0.172	0.003	-0.149	-0.061	-2.027	0.281	0.297	0.008
0.567	0.418	0.011	13.838	-0.003	1.661	-0.173	-0.840
0.256	-0.477	0.003	0.222	0.069	-0.065	-0.063	-1.058
0.001	0.199	0.344	0.473	0.046	9.098	0.163	0.684
-0.044	0.937	-0.129	0.076	0.002	-0.210	-0.021	0.669
0.128	-0.196	-0.002	0.507	0.261	0.005	8.460	-0.111
-0.007	-0.195	0.462	0.004	0.105	0.158	-0.011	0.111
-1.964	-0.006	-0.224	0.138	0.462	0.012	12.595	0.102
0.422	-0.527	-0.063	-0.006	0.623	0.051	1.076	-0.265
-0.014	0.004	-1.145	-0.496	0.034	13.496	-0.157	1.246
-0.006	-0.138	-0.479	0.073	-0.286	3.830	0.012	0.099
-0.241	-0.967	-0.101	11.504	0.972	0.024	0.002	0.026
0.115	-0.738	0.279	0.016	0.016	0.138	0.414	0.315
11.393	0.006	0.025	-0.150	0.110	-0.240	1.124	0.006
0.026	0.471	0.189	-0.294	9.025	0.001	-0.009	0.010
0.116	0.005	-0.016	0.000	0.005	0.010	0.010	8.937
0.008	0.012	0.002	-0.153	0.000	0.004	0.009	0.006
-0.010	10.644	-0.001	0.195	-0.189	0.003	-0.012	-0.243
0.208	-0.010	8.726	0.004	0.004	-0.012	-0.012	-0.240
-0.263	0.014	6.192	-0.310	-0.218	-0.013	-0.136	-0.144
-0.096	7.794	0.003	0.255	0.358	0.066	-0.106	0.714
0.001	0.048	-0.001	-0.005	0.693	0.004	0.049	0.007
2.470	1.047	-0.095	2.478	0.094	0.904		
Симметрия B_{1g}							
10.607	-0.065	0.776	-0.154	0.994	-0.074	-0.034	0.000
0.013	2.063	-0.045	0.220	-0.165	0.002	-0.190	0.228
0.037	0.029	9.833	0.006	1.261	-0.018	-0.966	0.002
-0.090	-0.018	-0.065	2.375	-0.293	0.000	-0.124	0.129
0.034	0.265	0.040	9.761	-0.175	1.187	-0.312	-0.009
0.005	-0.011	-0.106	0.049	-0.265	-0.004	-0.002	0.133
-0.549	-0.074	0.079	9.437	0.367	-1.745	0.006	0.017
-0.007	-0.053	0.120	-0.107	-0.004	-0.028	0.050	0.083
-0.667	0.085	11.463	1.034	0.002	-0.004	0.110	0.474
-0.101	0.485	0.009	0.002	-0.116	-0.094	-0.018	0.297
11.014	0.002	-0.003	0.107	0.097	-0.499	0.549	0.002
-0.005	-0.113	-0.050	0.081	-0.281	9.008	0.000	0.009
-0.352	0.003	-0.007	-0.004	0.000	0.010	-0.016	-0.003
0.010	8.916	-0.011	0.001	-0.389	0.002	0.000	0.013
-0.001	-0.001	-0.016	0.009	8.722	0.004	-0.010	-0.231
-0.011	0.010	-0.003	-0.060	0.081	0.015	3.862	-0.051
0.176	-0.037	0.001	-0.215	0.110	0.037	0.031	3.917
-0.205	0.000	-0.040	0.107	0.017	0.088	0.037	2.126
-0.005	0.011	-0.376	0.026	0.098	0.002	0.748	0.000
-0.025	-0.006	0.007	-0.004	0.727	0.003	0.004	-0.011
-0.005	0.652	0.226	-0.207	-0.001	1.131	-0.096	-0.079
1.363	-0.071	0.896					

Таблица 2. Окончание

Симметрия B_{3u}							
12.932	1.609	0.003	-0.754	0.353	-0.750	0.633	0.169
0.000	0.005	-0.052	-0.013	-1.767	0.292	0.003	0.414
-0.173	0.004	8.822	0.023	0.488	-0.672	1.134	-0.676
0.077	0.002	-0.173	-0.013	0.023	0.773	-0.193	0.002
0.594	-0.056	0.011	9.799	-0.001	1.298	-0.066	-0.796
-0.003	-0.090	0.019	-0.065	2.352	0.040	0.001	-0.121
0.127	0.240	0.036	13.098	0.061	1.152	-0.611	-0.071
-0.005	0.330	0.114	0.034	0.698	-0.007	-0.006	-1.635
0.295	0.034	9.015	1.022	-2.361	-0.001	0.014	0.077
0.022	0.146	0.048	0.006	-0.028	-0.127	-0.578	0.087
10.777	1.544	0.015	0.000	-0.065	0.196	-0.132	-0.666
0.017	-0.005	-0.609	0.069	0.300	10.221	0.006	-0.006
0.017	0.140	-0.383	-0.005	0.008	-0.005	0.371	-0.030
-0.273	9.025	0.000	-0.012	0.009	-0.003	0.120	-0.016
0.000	0.009	-0.003	0.010	8.916	0.000	-0.011	-0.389
-0.001	0.000	0.013	0.002	-0.016	0.010	10.360	-0.007
0.015	0.026	0.007	0.000	-0.026	-0.025	-0.009	8.724
-0.045	-0.040	-0.012	0.010	-0.267	0.157	0.017	3.903
0.032	0.000	-0.039	0.088	0.067	0.034	5.984	-0.216
0.001	0.294	-0.027	-0.093	0.713	0.000	0.042	-0.005
-0.005	0.727	0.013	-0.015	-0.005	2.801	-0.585	-0.098
1.519	-0.068	0.900					
Симметрия B_{2u}							
14.240	0.005	1.311	-0.121	-0.444	0.409	-0.413	-0.003
0.149	-0.057	0.000	-1.966	-0.001	0.311	0.024	0.121
0.433	-0.001	10.607	-0.064	0.873	0.136	0.874	-0.025
-0.032	-0.001	0.057	2.059	-0.087	-0.164	0.003	-0.096
0.150	-0.130	0.028	7.822	0.226	0.972	-0.392	0.739
0.002	0.079	-0.003	-0.030	0.543	-0.003	-0.175	-0.103
0.153	0.494	-0.010	9.592	0.162	1.495	-0.436	-0.013
-0.013	-0.048	-0.060	-0.168	-0.003	0.012	0.148	-0.603
-0.004	0.083	11.812	-0.318	1.000	0.004	-0.057	0.138
0.086	0.082	0.005	-0.039	0.176	-0.459	-1.359	-0.050
11.239	0.917	0.009	0.001	0.146	0.423	-0.093	0.008
0.015	-0.019	-0.049	0.367	0.303	11.104	-0.001	0.024
0.195	0.076	-0.749	0.006	0.018	0.002	-0.146	-0.463
-0.299	9.008	0.000	0.008	-0.351	0.001	-0.004	0.000
0.010	-0.018	-0.005	0.010	8.936	0.012	-0.001	0.138
0.000	0.004	-0.009	0.011	0.003	-0.010	8.724	0.037
-0.047	-0.011	-0.012	-0.008	-0.134	-0.295	0.011	3.858
-0.072	-0.036	0.003	-0.150	0.057	-0.110	0.030	5.949
-0.001	-0.222	-0.088	0.126	0.176	0.097	0.748	0.000
-0.025	-0.008	-0.010	-0.004	0.693	0.010	-0.005	0.052
0.007	0.714	0.063	-0.059	0.003	1.399	0.621	-0.080
2.758	0.098	0.900					

Примечание. Матрицы силовых постоянных даны построчно верхним треугольником; выделены значения, расположенные на главной диагонали; за единицу длины принята $l_0 = 1 \text{ \AA}$, за единицу массы – $m_0 = 1 \text{ а.е.м.}$

этих колебаний в [11, 16] предложено другое отнесение. Таким образом, можно сделать вывод, что отнесение II лучше согласуется с результатами квантовомеханического расчета. Вычисленные по отнесению II силовые постоянные плоских колебаний порфина в независимых координатах симметрии представлены в табл. 2.

Наибольшее расхождение вычисленных частот с экспериментальными при расчете с отнесением II в типе симметрии A_g составило 32 см^{-1} (валентное C–H-колебание пиррольных колец в изотопомере $-d_2$); в типе B_{1g} – 18 см^{-1} (валентное C–H-колебание метиновых мостиков в изотопомере $-d_2$); в типе B_{3u} – 29 см^{-1} (сложное колебание с сильной деформацией пиррольных и пирролениновых колец и заметным вкладом маятниковых колебаний C–H-связей метиновых мостиков и пиррольных колец в изотопомере $-d_2$). Расхождение вычисленных и опытных частот свыше 20 см^{-1} для этого колебания получилось также у порфина и его изотопомеров $-d_4$, $-d_8$, $^{15}\text{N}_4$; в типе B_{2u} – 35 см^{-1} (валентное C–H-колебание пиррольных колец с их заметной деформацией в изотопомере $-d_{12}$).

Опытные частоты колебаний изотопомера $^{15}\text{N}_{14}$ не включались в процесс масштабирования. Для этого изотопомера согласие вычисленных частот с экспериментальными оказалось очень хорошим, что можно рассматривать как дополнительное подтверждение надежности полученного силового поля.

Сравнение результатов расчета, проведенного в данной работе, с [10, 11] показало, что при очень незначительной разнице в среднем абсолютном отклонении (0.15 см^{-1}) имеется различие в масштабирующих множителях для одинаковых совокупностей естественных координат. Это можно объяснить тем, что в [10, 11], в отличие от данной работы для ряда совокупностей использованы локально симметризованные естественные координаты. Зависимость силовой постоянной для данной пары координат от выбора остальных координат [21] обуславливает различие в масштабирующих множителях. Второй причиной различия может быть более широкий базисный набор гауссовых функций 6-31G**, использованный в квантовомеханическом расчете в данной работе.

Таким образом, методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G** выполнен расчет частот нормальных колебаний порфина и его пяти изотопомеров. Проведено масштабирование силовых постоянных плоских колебаний в независимых естественных координатах. Введены координаты симметрии для молекулы порфина и получено силовое поле для плоских колебаний в независимых координатах симметрии. Получены масштабирующие множители для 6 групп естественных координат, которые позволили получить хорошее согласие вычисленных и опытных частот плоских колебаний в порфине и его изотопомерах. На основании анализа специальных матриц

и распределения потенциальной энергии выполнено полное отнесение частот плоских колебаний порфина и его четырех изотопомеров.

Структурные параметры молекулы порфина, силовое поле в независимых естественных координатах, матрицы форм колебаний, специальные матрицы для всех пар изотопомеров и распределения потенциальной энергии могут быть получены у К.В. Березина. Авторы выражают благодарность проф. В.И. Березину за обсуждение, а также П.М. Козловски и А.А. Яржецки за предоставление детального описания колебательных координат, использованных в [10, 11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 815 с.
2. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. М.: Мир, 1985. 272 с.
3. Vocian D.F., Boldt N.J., Chadwick B.W., Frank H.A. // FEBS Lett. 1987. V. 214. № 1. P. 92.
4. Sua A., Kirmaier C., Vocian D.F. // Biochemistry. 1998. V. 37 № 18. P. 6394.
5. Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния. Минск: Наука и техника, 1985. 415 с.
6. Bohandy J., Kim B.F. // Spectrochim. Acta. 1980. V. 36A. № 5. P. 463.
7. Гладков Л.Л., Соловьев К.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. V. 40. № 2. P. 275.
8. Li X.-Y., Zgierski M.Z. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 11. P. 4268.
9. Kozlowski P.M., Zgierski M.Z., Pulay P. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 247. № 4–6. P. 379.
10. Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 17. P. 7007.
11. Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. et al. // Ibid. 1996. V. 100. № 33. P. 13985.
12. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
13. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. 1988. V. 37B. № 2. P. 785.
14. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
15. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 24. P. 7037.
16. Radziszewski J.G., Nepraš M., Balaji V. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 39. P. 14254.
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98. Gaussian. Inc. Pittsburgh PA, 1998.
18. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул, М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 354 с.
19. Березин К.В. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во СГУ, 2001. С. 113–116.
20. Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1609.
21. Маянц Л.С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1960 526 с.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 539.192:54–165

**РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ
КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В РАСПЛАВАХ ЛИТИЙ–СВИНЕЦ**

© 2003 г. В. П. Красин

Московский государственный индустриальный университет

Поступила в редакцию 20.02.2002 г.

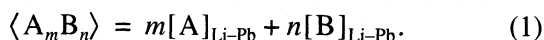
Изложена методика расчета равновесной концентрации компонентов керамического покрытия в расплавах Li–Pb на основании термодинамических данных для бинарных систем. Показано, что коэффициенты термодинамической активности неметаллического компонента покрытия в расплавах системы Li–Pb могут быть рассчитаны с помощью уравнений координационно-кластерной или квазихимической модели, а для расчета соответствующих величин для металлического компонента можно использовать модель регулярного раствора для тройных систем. Установлена корреляция между термодинамической прочностью соединения SiC, параметром взаимодействия ϵ_C^{Si} и количеством парных связей между атомами углерода и кремния в расплаве.

При рассмотрении возможности применения керамического покрытия в условиях, когда последнее находится в контакте с жидким металлом или его парами удобным критерием является равновесная концентрация неметаллического компонента в жидком металле, при которой химическое соединение (на основе которого получено покрытие) стабильно в среде жидкого металла.

Для предварительной оценки совместимости керамических покрытий с двухкомпонентными металлическими расплавами в настоящей работе предлагается методика расчета равновесной концентрации неметаллического компонента во всем концентрационном диапазоне бинарной системы.

В системах, где предполагается использовать свинцово-литиевый расплав эвтектического состава Li17Pb83 (17 ат. % лития и 83 ат. % свинца) в качестве одного из перспективных рассматривается покрытие на основе соединения SiC [1].

Допустим химическое соединение A_mB_n контактирует с жидкометаллическим расплавом, содержащим x_{Li} мольных долей лития и x_{Pb} мольных долей свинца. Соответствующее уравнение химической реакции будет следующим:



В равновесии изменение энергии Гиббса этой реакции равно нулю, тогда

$$\Delta G_{A_mB_n}^{\circ} = mRT \ln \gamma_{A(Li-Pb-A)} + mRT \ln N_A + nRT \ln \gamma_{B(Li-Pb-B)} + nRT \ln N_B, \quad (2)$$

где $\gamma_{A(Li-Pb-A)}$ и $\gamma_{B(Li-Pb-B)}$ – коэффициенты термодинамической активности A и B в тройных системах Li–Pb–A и Li–Pb–B соответственно, N_A и N_B – равновесные концентрации компонентов покрытия в мольных долях, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Поскольку соединение A_mB_n растворяется в жидкометаллическом расплаве в атомном соотношении $mN_A = nN_B$, нетрудно из (2) получить следующее выражение для расчета равновесной концентрации компонента B в расплаве:

$$\ln N_B = \frac{1}{(m+n)} \left[\frac{\Delta G_{A_mB_n}^{\circ}}{RT} - m \ln \gamma_{A(Li-Pb-A)} - n \ln \gamma_{B(Li-Pb-B)} - m \ln \frac{m}{n} \right]. \quad (3)$$

В [2] получены концентрационные зависимости коэффициентов активности лития и свинца при 770, 812, 869, и 932 К. Поэтому, обратившись к модели регулярного раствора [3] для трехкомпонентной системы, можно воспользоваться следующим уравнением:

$$\gamma_{A(Li-Pb-A)} = \exp[(x_{Li}^2 E_{Li-A} + x_{Pb}^2 E_{Pb-A} + x_{Li} x_{Pb} \Delta E) / RT], \quad (4)$$

где $\gamma_{A(Li-Pb-A)}$ – коэффициент активности металлического компонента A в трехкомпонентной системе Li–Pb–A, x_{Li} и x_{Pb} – мольные доли лития и свинца в трехкомпонентной системе Li–Pb–A, $\Delta E = E_{Li-A} + E_{Li-B} - E_{Li-Pb}$, E_{Li-A} , E_{Pb-B} и E_{Li-Pb} – энергии взаимного обмена для соответствующих пар атомов в бинарных системах. Методы оценки

Таблица 1. Параметры температурной зависимости $\gamma = \exp(A + B/T)$ коэффициентов активности Si и С в разбавленных двойных расплавах

Расплав	A	$B \times 10^{-3}$	Источник
Li-Si	0.11	-2.36	[8]
Pb-Si	-13.5	30.5	[9]
Li-C	2.51	-1.63	[10]
Pb-C	-0.61	8.88	[1]
Si-C	2.50	-5.77	[11]

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) реакции образования карбидов из компонентов в стандартных состояниях

Соединение	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль К)
Li_2C_2 [8]	32680	7.1
SiC [11]	67040	8.05

Таблица 3. Растворимость углерода $x_C^* = \exp(C - D/T)$ в жидких металлах, мол. долях [1]

Система	C	$D \times 10^{-3}$
Li-C	-0.42	6.22
Pb-C	0.61	8.88

энергий взаимнообмена подробно изложены, например, в [4].

Для расчета коэффициента активности неметаллического компонента В в системе Li-Pb-B можно использовать квазихимическую модель Джекоба и Олкокка [5] или координационно-кластерную модель [6]. В соответствии с первой моделью [5]

$$\gamma_{A(\text{Li-Pb-B})} = \left[x_{\text{Li}} \frac{\gamma_{\text{Li}(\text{Li-Pb})}^\alpha}{\gamma_{\text{B}(\text{Li-B})}^{1/n}} + x_{\text{Pb}} \frac{\gamma_{\text{Pb}(\text{Li-Pb})}^\alpha}{\gamma_{\text{B}(\text{Pb-B})}^{1/n}} \right]^{-n}, \quad (5)$$

где n – количество связей, которые образуют атом В с атомами металлов А, Li и Pb находящимися в первой координационной сфере атома В; $\alpha = (z - z_0)/z$, z – координационное число металлических атомов в расплаве; z_0 – количество связей, которые образуют металлические атомы, имеющие связь с атомом В. В расчетах использовались значения $n = 4$ и $\alpha = 0.5$.

В [7] координационно-кластерная модель Бландера [6] была распространена на четырехкомпонентные системы. В системе Li-Pb-A-B предполагается, что атомы неметаллического элемента В занимают позиции внедрения с координационным числом z . Каждый атом В в расплаве трех металлов Li, Pb и А в качестве ближайших соседей имеет

j атомов Li, k атомов Pb и l атомов А ($l = z - j - k$). В расплаве существует $(z + 1)(z + 2)/2$ видов таких конфигураций, которые называются кластерами и обозначаются $\text{B}(\text{Li}_j, \text{Pb}_k, \text{A}_l)$. Термодинамические характеристики раствора зависят от распределения атомов В по кластерам.

В табл. 1–3 представлены исходные данные для расчета равновесной концентрации углерода при контакте SiC с расплавами Li-Pb. Используя (2)–(5), а также уравнения координационно-кластерной модели [7], была рассчитана температурная зависимость равновесной концентрации углерода в эвтектике Li17Pb83, а также значения этой величины для всего концентрационного интервала двойной системы Li-Pb при 932 К.

Так как надежные данные по растворимости углерода в двойных расплавах Li-Pb отсутствуют, в настоящей работе эти величины рассчитывались на основе экспериментальных данных по растворимости углерода в чистых литии и свинце, используя следующее соотношение:

$$x_{\text{C}(\text{Li-Pb})}^* = x_{\text{C}(\text{Li})}^* \gamma_{\text{C}(\text{Li})} / \gamma_{\text{C}(\text{Li-Pb})}, \quad (6)$$

где $x_{\text{C}(\text{Li})}^*$ и $x_{\text{C}(\text{Li-Pb})}^*$ – растворимости С в Li и расплаве Li-Pb при определенном значении x_{Pb} , $\gamma_{\text{C}(\text{Li})}$ и $\gamma_{\text{C}(\text{Li-Pb})}$ – коэффициенты активности С в Li и Li-Pb для того же значения x_{Pb} соответственно. Величины $\gamma_{\text{C}(\text{Li-Pb})}$ находились по уравнениям координационно-кластерной модели [7].

Из приведенных результатов (рис. 1 и 2) следует, что при температурах, не превышающих 1150 К, равновесная концентрация углерода для SiC ниже концентрации насыщения углерода в расплаве эвтектического состава Li17Pb83. Это означает, что соединение SiC и покрытие на его основе должно быть стабильным в Li17Pb83 при этих температурах. При температуре 932 К соединение SiC является стабильным во всем концентрационном интервале двойной системы Li-Pb.

С помощью уравнений координационно-кластерной модели можно проанализировать, например, влияние температуры на характер межатомных взаимодействий в расплавах Li-Pb. Модель позволяет оценивать долю атомов углерода (C_i), находящихся в кластерах определенного состава $\text{C}(\text{Li}_j\text{Pb}_k\text{Si}_l)$. Очевидно, должно выполняться следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^N C_i = 1,$$

где $N = (z + 1)(z + 2)/2$ – количество различных видов кластеров. Вероятности различных кластеров рассчитывались при очень низкой концентрации кремния в расплаве ($x_{\text{Si}} = 10^{-10}$ мол. долей), которая близка к равновесной для соединения SiC

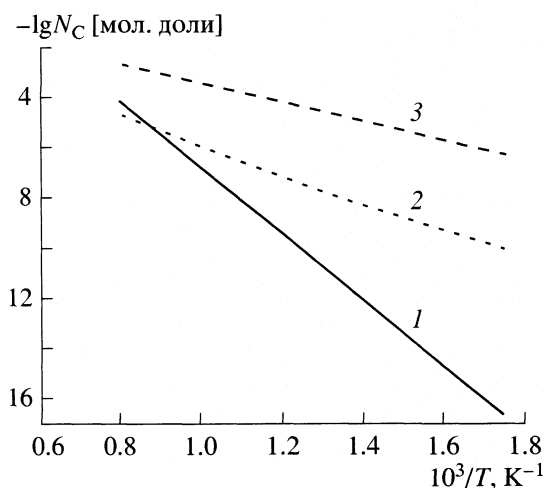


Рис. 1. Температурные зависимости минимальной концентрации углерода N_C в расплаве $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, необходимой для образования SiC : 1 – концентрация, соответствующая равновесию $\text{SiC} - \text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$; 2 и 3 – концентрация насыщения углерода в $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, рассчитанная по уравнению (6) и по модели идеальных растворов соответственно.

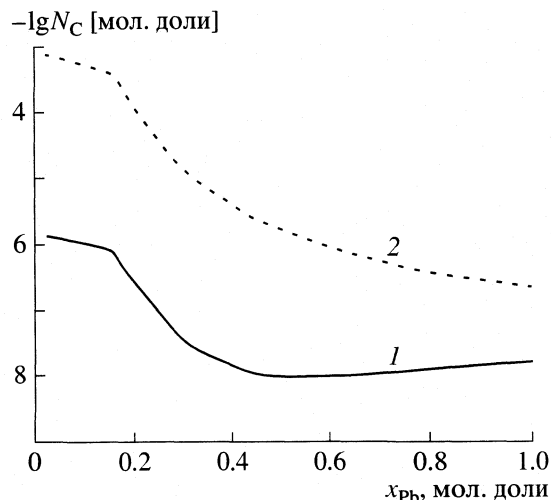


Рис. 2. Зависимости минимальной концентрации углерода, необходимой для образования SiC , от состава для двойной системы Li-Pb при 932 К: 1 – концентрация, соответствующая равновесию $\text{SiC} - \text{расплав}$, 2 – концентрация насыщения углерода в расплаве, рассчитанная по уравнению (6).

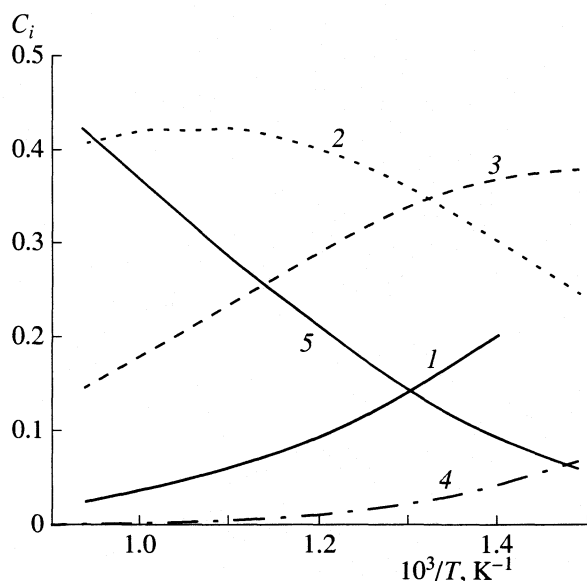


Рис. 3. Зависимости доли атомов углерода (C_i), находящихся в конфигурации $\text{C}(\text{Li}_j\text{Pb}_k\text{Si}_l)$, от температуры для расплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, содержащего $x_{\text{Si}} = 10^{-10}$ мол. доли: 1 – $\text{C}(\text{Li}_3\text{Pb}_1\text{Si}_0)$; 2 – $\text{C}(\text{Li}_1\text{Pb}_3\text{Si}_0)$; 3 – $\text{C}(\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Si}_0)$; 4 – $\text{C}(\text{Li}_4\text{Pb}_0\text{Si}_0)$; 5 – $\text{C}(\text{Li}_0\text{Pb}_4\text{Si}_0)$.

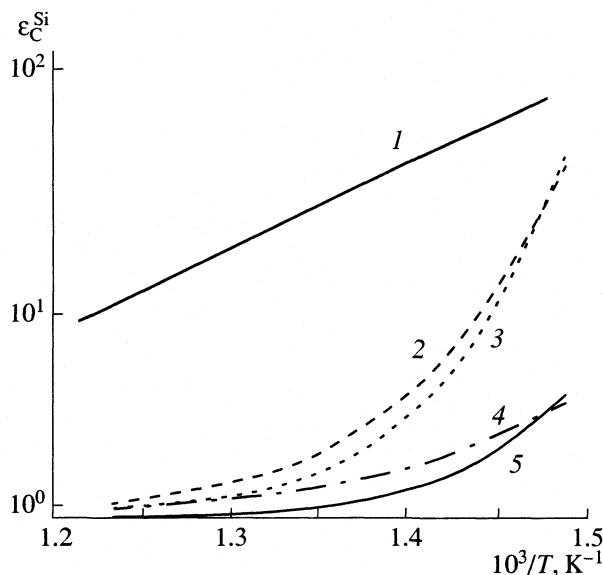


Рис. 4. Зависимости параметра взаимодействия SiC (1) и доли атомов углерода (C_i) для: 2 – $\text{C}(\text{Li}_1\text{Pb}_2\text{Si}_1)$, 3 – $\text{C}(\text{Li}_2\text{Pb}_1\text{Si}_1)$, 4 – $\text{C}(\text{Li}_0\text{Pb}_3\text{Si}_1)$, 5 – $\text{C}(\text{Li}_3\text{Pb}_0\text{Si}_1)$, находящихся в конфигурации $\text{C}(\text{Li}_j\text{Pb}_k\text{Si}_l)$, от температуры для расплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, содержащего $x_{\text{Si}} = 10^{-10}$ мол. доли.

при температурах от 800 до 900 К. Как следует из результатов расчета (рис. 3 и 4), доля межатомных связей типа литий–углерод возрастает с понижением температуры расплава эвтектического состава.

Вероятность образования кластеров различного состава, содержащих атом кремния в первой

координационной сфере атома углерода, также возрастает при низких температурах расплава. Величины параметра взаимодействия

$$\epsilon_C^{\text{Si}} = (\partial \ln \gamma_{\text{C}(\text{Li-Pb-Si})} / \partial x_{\text{Si}})_{x_{\text{Si}} = 10^{-10}}$$

с понижением температуры изменяются аналогичным образом. Равновесная концентрация уг-

лерода для соединения SiC растет с повышением температуры, что свидетельствует о снижении термодинамической стабильности этого соединения в расплавах.

Таким образом, наблюдается корреляция между термодинамической прочностью соединения SiC и количеством парных связей между атомами углерода и кремния в расплаве. Вывод о стабильности карбида кремния в Li₁₇Pb₈₃ при температурах ниже 1150 К, вытекающий из расчета равновесной концентрации, подтверждается экспериментальными данными [1] по изучению стойкости SiC в эвтектическом расплаве в статических условиях при температурах 600, 900 и 1200°C в течение 100 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века / Под ред. В.Н. Михайлова, В.А. Евтихина, И.Е. Люблинского и др. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
2. *Saboungi M.-L., Marr J., Blander M.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 4. P. 1375.
3. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
4. *Люнис К.* Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
5. *Jacob K.T., Alcock C.B.* // Acta Met. 1972. V. 20. № 2. P. 221.
6. *Blander M., Saboungi M.-L., Cerisier P.* // Metall. Trans. B. 1979. V. 10B. P. 613.
7. *Krasin V.P.* // Liquid Metal Systems – Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems II. N. Y.: Plenum Publ. Co., 1995. P. 305.
8. *Дриц М.Е., Зусман Л.Л.* Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
9. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
10. *Rumbaut N., Casteels F., Brabers M.* // Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems. N.Y.: Plenum Press, 1982. P. 437.
11. *Кубашевский О., Олкок К.Б.* Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 393 с.

УДК 541.123.3

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМАХ *n*-БУТАНОЛ–*n*-АЛКИЛЭТАНОАТЫ

© 2003 г. Ю. К. Сунцов, Г. Ю. Куприенко, В. П. Задорожный

Воронежский государственный педагогический университет

e-mail: s5@vspu.ac.ru

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Эбуллиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов пяти бинарных систем. По изотермам давления насыщенного пара рассчитан состав равновесных паровых фаз и избыточные термодинамические функции смешения растворов. Установлена линейная зависимость объемных и рефрактометрических свойств растворов от молекулярной массы компонента и состава систем. Предложены соответствующие корреляционные уравнения. Парожидкостное равновесие систем описано уравнением Вильсона.

Для установления связи молекулярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. В работе исследованы парожидкостные равновесия, объемные и рефрактометрические свойства бинарных растворов, образованных общим компонентом *n*-бутанолом: с метилэтаном, этилэтаном, *n*-пропилэтаном, *n*-бутилэтаном, *n*-пентилэтаном. При промышленном получении *n*-спиртов и сложных эфиров органических кислот часто встречаются растворы образованные названными компонентами [2]. Исходные смеси готовили из реактивов марки “х.ч.”, обезвоженных по методикам [3, 4] и ректифицированных (без доступа воздуха) на колонне “УЧВ”. Константы очищенных веществ удовлетворительно совпадали с данными [5].

Температуры кипения растворов (T) измеряли эбуллиометрическим методом при пониженных давлениях (p) платиновым термометром сопротивления с точностью ± 0.05 К. Давление насыщенного пара растворов (p) измеряли ртутным манометром, с использованием катетометра В-630, с точностью ± 6.66 н/м². Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ± 6.66 н/м² [6]. Плотность жидких веществ и их растворов измеряли пикнометрическим методом с точностью ± 0.1 кг/м³; показатель преломления – рефрактометром ИРФ-25 с точностью ± 0.0001 . На основе $p = f(T)$ -данных построены изотермы давления насыщенного пара $p = f(x)$ растворов систем, где x – мольная доля компонента в жидкости.

Вид изотерм свидетельствует о положительных отклонениях растворов от закона Рауля, а максимум на изотерме *n*-бутанол – *n*-бутилэтаном указывает на наличие азеотропа; остальные системы – эетропны. Возрастание молекулярной массы *n*-алкилэтаномата уменьшает давление насыщенного пара растворов систем (рис. 1). При пониженных давлениях пар растворов подчиняется законам идеальных газов с точностью сравнимой с точностью эксперимента [7]. Составы равновесных паровых фаз систем рассчитывались численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема–Маргулиса, которое при $T = \text{const}$

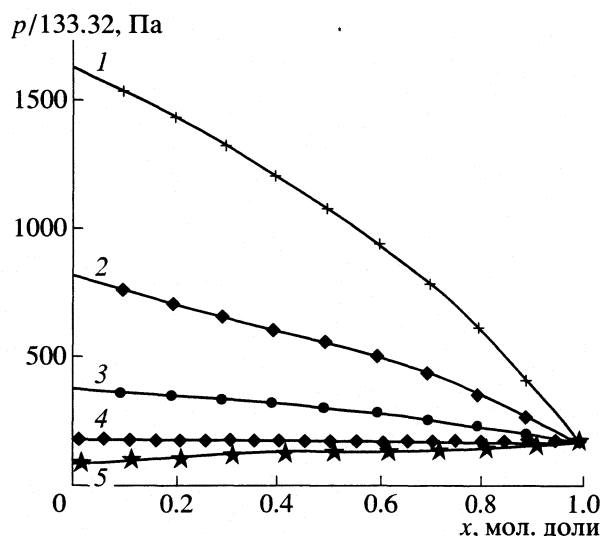


Рис. 1. Зависимости давления насыщенного пара растворов от концентрации бутанола (x) в смеси при 353.15 К: 1 – *n*-бутанол–метилэтаномат, 2 – *n*-бутанол–этилэтаномат, 3 – *n*-бутанол–*n*-пропилэтаномат, 4 – *n*-бутанол–*n*-бутилэтаномат, 5 – *n*-бутанол–*n*-пентилэтаномат.

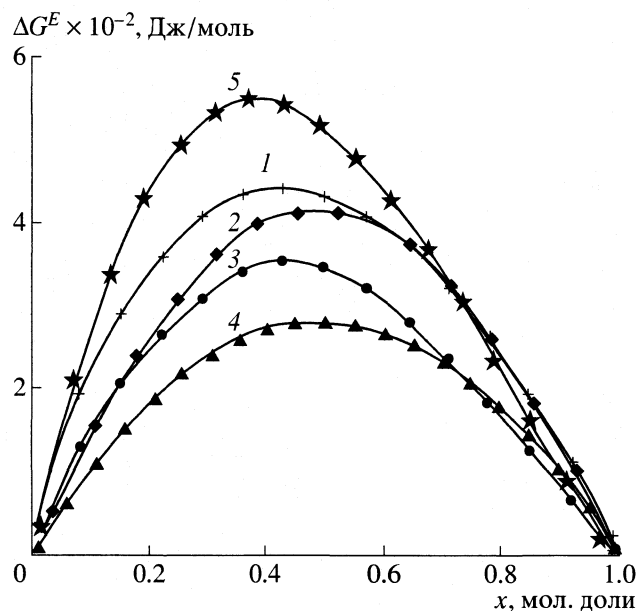


Рис. 2. Зависимости избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) от состава растворов для различных систем. Обозначения и условия см. рис. 1.

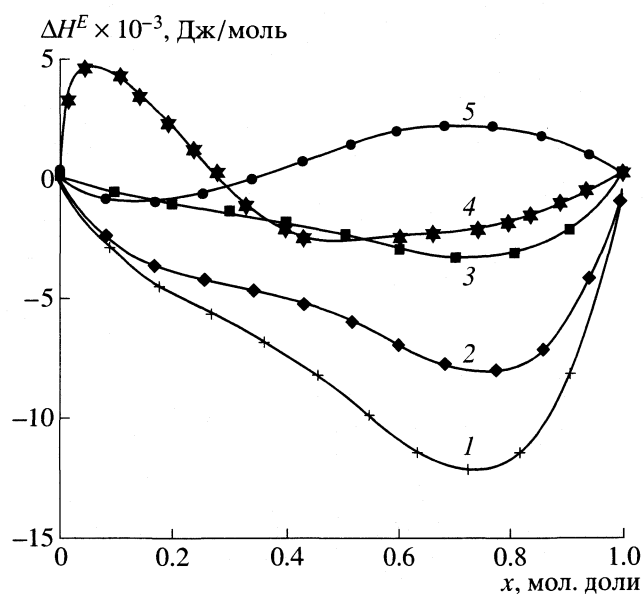


Рис. 3. Зависимости избыточной энтальпии (ΔH^E) от состава растворов для различных систем. Обозначения и условия см. рис. 1.

и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [1]:

$$dy = y(1-y)dp/(y-x)p, \quad (1)$$

где x , y – мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре.

Для системы *n*-бутанол–*n*-бутилэтанонат интегрирование проводили с двух сторон, принимая за начало расчета чистые компоненты и, приближаясь к азеотропной точке (с автоматическим выбором шага вычислений), до выполнения условия $dp/dx = 0$ при заданной точности вычислений $\varepsilon = 0.0001$. Для 353.15 К соответственно получили $x_{\text{азеот}} = 0.5250$ *n*-бутанола. Результаты расчетов показывают, что содержание *n*-бутанола в паровой фазе систем больше чем в жидкости, причем концентрация *n*-бутанола в паровой фазе возрастает с увеличением молекулярной массы *n*-алкилэтаноната. По известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения: коэффициентов активности (γ_i), избыточных химических потенциалов компонентов ($\Delta\mu_i^E$) и избыточных изобарных потенциалов растворов (ΔG^E) [8].

Возрастание молекулярной массы *n*-алкилэтаноната уменьшает степень положительного отклонения растворов от закона Рауля в ряду систем: *n*-бутанол–метилэтанонат, *n*-бутанол–этилэтанонат, *n*-бутанол–пропилэтанонат, *n*-бутанол–*n*-бутилэтанонат. Дальнейшее возрастание молекулярной массы эфира вновь увеличивает значения ΔG^E растворов для системы *n*-бутанол – *n*-пентилэтанонат (рис. 2). Известно, что теплота смешения не-

посредственно связана с межмолекулярным взаимодействием компонентов в растворах [9]. На основе $p = f(T)$ -данных по методике Дугласа–Авакяна [7] с использованием ЭВМ рассчитаны значения избыточных энтальпий смешения растворов (ΔH^E). Для интервала температур 20 градусов экспериментальные данные ложились на прямую линию, в координатах $\ln p = f(1/T)$ с коэффициентом корреляции $R \geq 0.99998$. Точность расчета энтальпий ± 100 Дж/моль. Наибольшие экзотермические эффекты смешения ($\Delta H^E < 0$) наблюдались для растворов *n*-бутанол – метилэтанонат в области высоких концентраций *n*-бутанола, молекулы которого образуют водородные связи. Возрастание молекулярной массы эфира уменьшает экзотермические эффекты смешения в растворах (минимум на изотермах $\Delta H^E = f(x)$ смещен в область высоких концентраций *n*-бутанола), и в растворах *n*-бутанол – *n*-пентилэтанонат уже наблюдаются эндотермические эффекты смешения (рис. 3). Значения избыточной энтропии ($T\Delta S^E$) растворов (рассчитанные по уравнению $\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E$) возрастают с увеличением молекулярной массы эфира, свидетельствуя об уменьшении структурного порядка в ряду растворов бинарных систем *n*-бутанол – *n*-алкилэтанонат (рис. 4). Симбатный ход изотерм $\Delta H^E = f(x)$ и $T\Delta S^E = f(x)$ связан (на наш взгляд) с подобием структур растворов систем. Преобладание энтропийной составляющей в уравнении Гиббса над энтальпийной приводит к положительным отклонениям ($\Delta G^E > 0$) растворов систем от закона Рауля (рис. 1).

Парожидкостное равновесие систем описано уравнением Вильсона [10]:

$$\ln \gamma_i = \ln(x_i + x_j \Lambda_{ij}) + x_j \left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + x_i \Lambda_{ji}} \right], \quad (2)$$

где x_i, x_j – мольные доли компонентов i и j в жидкой фазе; $\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$ – коэффициенты уравнения. Значения констант в (2) находятся методом нелинейной регрессии [10], с использованием ЭВМ и представлены таблице. Ранее [8, 11, 12], установлено, что симбатный ход изотерм $\Delta H^E = f(x)$ и $T\Delta S^E = f(x)$ связан с линейной зависимостью мольных объемов и рефракций растворов (постоянных мольных концентраций общего растворителя) от молекулярной массы второго компонента в гомологическом ряду (это наблюдалось для растворов систем: этанол + n -алкилэтаноаты, этанол + n -алкилпропаноат, этанол + n -алкилбутаноат).

Для систем n -бутанол – n -алкилэтаноат мольные объемы растворов постоянных мольных концентраций также линейно зависят от молекулярной массы n -алкилэтаноата в гомологическом ряду ($V = kM + b$). Корреляционным анализом установлено, что угловые коэффициенты (k) и “свободные” члены (b) зависимостей $V = kM + b$ в свою очередь линейно зависят от состава и температуры растворов.

Получено уравнение вида:

$$V = [(0.0005754M + 0.096798)T + (1.03579M - 36.4622)] + [(-0.00055749M - 0.003664)T - 1.04264M + 100.8515]x, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса n -алкилэтаноата, x – мол. доля n -бутанола в растворе. Уравнение (3) описывает объемные свойства растворов n -бутанол – n -алкилэтаноат с точностью ± 0.02 см³/моль в интервале температур от 298 до 338 К. На основе опытных данных по формуле Лорентц–Лорен-

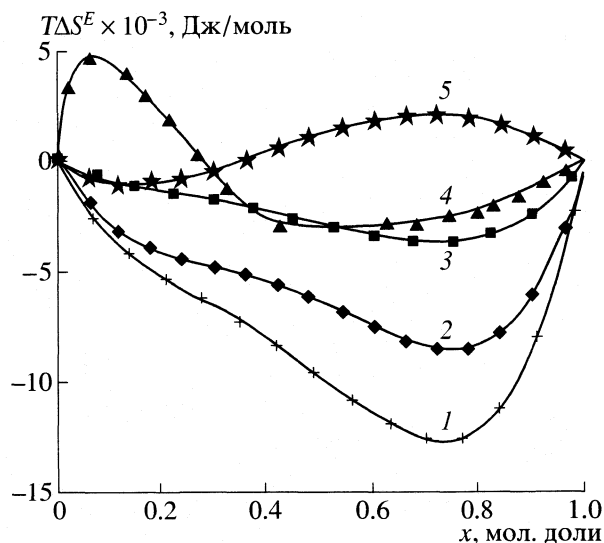


Рис. 4. Зависимости избыточной энтропии ($T\Delta S^E$) от состава растворов для различных систем. Обозначения и условия см. рис. 1.

ца [13] рассчитаны значения мольной рефракции растворов систем (R_m):

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M_x}{\rho}, \quad (4)$$

где n_D, ρ – показатель преломления и плотность раствора соответственно, M_x – молярная масса раствора состава x_1 – мол. долей n -бутанола, рассчитываемая по уравнению:

$$M_x = M_1 x_1 + M_2 (1 - x_1), \quad (5)$$

где M_1, M_2 – соответственно молекулярная масса n -бутанола и сложного эфира. Установлено, что для растворов постоянного состава мольная рефракция также линейно зависит от молекулярной массы n -алкилэтаноата. Угловые коэффициенты (k) и “свободные” члены (b) изотерм $R_m = kM + b$ (при $x = \text{const}$) в свою очередь также линейно зависят от состава систем. Учитывая сла-

Значения коэффициентов в уравнении Вильсона (10) и сумма квадратов отклонений ($\Delta\gamma_1$).

Система	Λ_{ij}	Λ_{ji}	$\Delta\gamma_1^2 \times 10^2$
n -бутанол–метилэтаноат	0.267293	1.31657	7.6917
n -бутанол–этилэтаноат	0.658309	0.77744	1.0155
n -бутанол– n -пропилэтаноат	0.383757	1.07485	3.3365
n -бутанол– n -бутилэтаноат	0.837092	0.789843	1.0078
n -пентилэтаноат– n -бутанол	0.375272	1.27845	1.6911

Примечание. Коэффициенты ориентированы на концентрацию компонента, стоящего в названии системы первым; $\Delta\gamma_1 = \gamma_1^{\text{расчет}} - \gamma_1^{\text{эксперим.}}$.

бую зависимость R_m от температуры, получили уравнение:

$$R_m = (-0.33495M + 29.46766)x_1 + (0.3319M - 6.9302), \quad (6)$$

где x_1 – мол. доля *n*-бутанола, M – молярная масса *n*-алкилэтаноата. Уравнение (6) описывает рефрактометрические свойства растворов *n*-бутанолом + *n*-алкилэтаноаты с точностью ± 0.02 см³/моль в изученном интервале температур от 298 до 338 К. Так как R_m по Лорентц–Лоренцу является средней мерой поляризуемости молекул [13], можно утверждать, что поляризуемость молекул компонентов в смесях не изменяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М.: Химия, 1975. 532 с.
3. Каррер П. Курс органической химии. Л.: ГНТИ ХЛ, 1960. 1215 с.
4. Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Ч. 1, 2.
5. Справочник химика. 2-изд., перераб. и доп. Т. 2. М.; Л.: Химия, 1964.
6. Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я., Водянова Г.Т. Отчет о научных исследованиях: Физико-химическое и термодинамическое исследование растворов образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. Воронеж, 1991. 72 с. Деп. в ВИНТИ 9.02.91, № 0048313.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 623 с.
8. Сунцов Ю.К., Перельгин В.М. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 1051.
9. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
10. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
11. Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я. // Журн. физ. химии. 1999. № 5. С. 710.
12. Рябова В. К., Сунцов Ю. К. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 4. С. 334.
13. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: ГН-ТИХЛ, 1960. С. 59.

УДК 542.3:547.455–145.2

ЗАВИСИМОСТИ КАЖУЩИХСЯ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ НЕКОТОРЫХ ДИСАХАРИДОВ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ В ВОДЕ

© 2003 г. О. И. Давыдова, Е. В. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 01.02.2002 г.

На основе экспериментальных данных о плотности рассчитаны величины кажущихся мольных объемов D-мальтозы, сахарозы и β-лактозы в воде ($0.000 \leq m \leq 0.040$ моль/кг) при 298.15 К. Концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов обсуждены с учетом особенностей конформационного состояния указанных дисахаридов в растворе.

Огромная роль углеводов и в частности дисахаридов в функционировании живых организмов общеизвестна. Именно поэтому свойства водных растворов этих биоактивных веществ интенсивно изучаются. Однако, несмотря на многочисленные экспериментальные исследования и результаты машинного моделирования, мнения по поводу конформационного состояния молекул дисахаридов в воде весьма противоречивы. Некоторые авторы считают, что, например, конформация сахарозы [1, 2] в водном растворе подобна кристаллической, т.е. близка к сферической и является достаточно жесткой, но при растворении возможна потеря одной внутримолекулярной водородной связи [2]. Интерпретируя рентгеновские данные и рамановские спектры, авторы [3, 4] полагают, что число внутримолекулярных водородных связей зависит от концентрации сахарозы, а при низких концентрациях их нет вообще. Однако на основании результатов ЯМР исследований машинного моделирования авторы [5] пришли к выводу о том, что в водных растворах сахарозы в отличие от мальтозы и целлобиозы водородная связь не является определяющей в формировании конформаций. Нил и Горинг [6], объясняя кажущиеся удельные расширяемости мальтозы в водном растворе, предположили, что два остатка глюкозы в молекуле D-мальтозы складываются за счет внутримолекулярной гидрофобной связи, перекрывая доступ растворителя к гидрофобным поверхностям. Авторы [7] также считают, что конформации мальтозы и сахарозы могут претерпевать большие изменения. Однако неизвестно, зависят ли эти конформационные изменения от концентрации. По мнению этих авторов, конформация лактозы не допускает сильных внутримолекулярных взаимодействий.

Цель данной работы – попытаться прояснить указанную выше проблему. Так как структурные перестройки, происходящие в растворе, находят свое отражение в объемных характеристиках

компонентов этих растворов, то исследование водных растворов D-мальтозы, β-лактозы и сахарозы было проведено с помощью денсиметрического метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

D-Мальтоза (моногидрат) (Serva), β-лактоза (Sigma) использовались без дополнительной очистки. Образцы сахарозы (ч) перекристаллизовывались из этанола. Все реагенты перед использованием высушивались под вакуумом при 353 К в течение нескольких суток. Растворы готовились на основе свежеперегнанного дегазированного бидистиллята весовым методом. Содержание воды в моногидрате D-мальтозы учитывалось при приготовлении растворов.

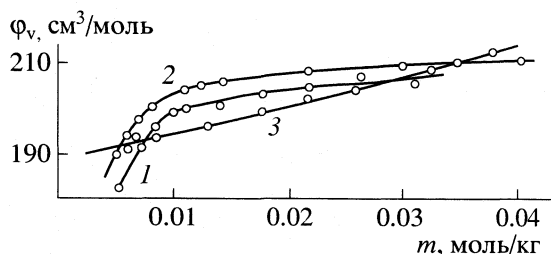
Плотности водных растворов исследуемых дисахаридов измерялись с помощью бикапиллярных пикнометров ($V \approx 10 \text{ см}^3$), которые калибровались по воде [8]. Измерения плотности проводились при $298.15 \pm 0.005 \text{ К}$. Погрешность определения плотности составила $\pm 2 \times 10^{-5} \text{ г/см}^3$. Зависимости плотности (ρ) от молярности дисахаридов ($0.000 \leq m \leq 0.040$ моль/кг) аппроксимировались уравнением:

$$\rho = A + Bm, \quad (1)$$

коэффициенты которого для исследуемых систем представлены в таблице. Данные по плотности и кажущимся мольным объемам для водных растворов лактозы были уточнены и поэтому отличаются от приведенных в [9].

Коэффициенты уравнения (1) для систем дисахарид–вода

Система дисахарид	$A \pm 2 \times 10^{-5}$	B
D-Мальтоза	0.99715	$0.130 \pm 1.3 \times 10^{-3}$
Сахароза	0.99718	$0.133 \pm 1.3 \times 10^{-3}$
β-Лактоза	0.99715	$0.137 \pm 1.5 \times 10^{-3}$



Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов D-мальтозы (1), сахарозы (2) и β-лактозы (3) в воде при 298.15 К.

На основе экспериментальных значений плотности были рассчитаны кажущиеся молярные объемы дисахаридов в воде по известному соотношению:

$$\varphi_v = M/\rho - 1000(\rho - \rho_0)/m\rho\rho_0, \quad (2)$$

где M – молярная масса дисахарида, ρ и ρ_0 – плотности раствора и растворителя соответственно, m – моляльность дисахарида. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов исследуемых дисахаридов в воде при 298.15 К представлены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рисунка, зависимости кажущихся молярных объемов D-мальтозы и сахарозы от их концентрации в воде имеют два явно выраженных участка: сначала величина φ_v заметно увеличивается с ростом содержания дисахарида, а затем мало меняется в исследуемом интервале концентраций. Для β-лактозы указанная зависимость линейна. Возможно, такие особенности поведения исследуемых дисахаридов в воде могут быть объяснены конформационными изменениями их молекул. По-видимому, в разбавленных растворах внутримолекулярные связи в молекулах D-мальтозы и сахарозы отсутствуют, как предполагали авторы работ [3, 4]. С ростом концентрации дисахаридов их взаимодействия с водой ослабевают вследствие насыщения узлов водородной связи. Поэтому степень гидратации с ростом концентрации уменьшается, а кажущийся молярный объем молекулы дисахарида растет.

Дальнейшее увеличение концентрации D-мальтозы и сахарозы может приводить к конформационным изменениям их молекул. Возможно, эти

изменения происходят за счет образования внутримолекулярных связей. При этом, как уже отмечалось, лактоза в отличие от сахарозы и D-мальтозы не способна к конформационным перестройкам в исследуемом интервале составов. Такое же объяснение дается значительно меньшим по величине предельным парциальным молярным теплостоям сахарозы и мальтозы в воде по сравнению с их стереоизомером лактозой [7]. Авторы этой работы считают, что искаженная или складчатая структуры молекул сахарозы и мальтозы менее совместимы с тетраэдрической структурой воды по сравнению с планарной конформацией лактозы. Все это приводит к тому, что дальнейшее увеличение содержания сахарозы и мальтозы не оказывает заметного влияния на величины кажущихся молярных объемов этих дисахаридов в данной области концентраций. В пользу такого объяснения свидетельствует наличие трех участков на зависимости степени гидратации сахарозы (n) от ее концентрации, обнаруженное в [10]: сначала n резко уменьшается, затем следует переходный участок кривой, а на третьем участке наблюдается постоянство n .

Таким образом, данные, приведенные на рисунке, подтверждают предположение о том, что конформационное состояние сахарозы в водных растворах в исследуемой области составов зависит от концентрации [3, 4]. По-видимому, это относится и к D-мальтозе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis D.B., Christofides J.C. // Carbohydr. Res. 1987. V. 163. P. 269.
2. McCain D.C., Markley J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4259.
3. Mathlouti M., Luu D.V. // Carbohydr. Res. 1980. V. 81. P. 203.
4. Mathlouti M. // Ibid. 1981. V. 91. P. 113.
5. Du Penhoat C.H., Imbert A., Roques N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3720.
6. Neal J.L., Goring D.A.I. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 3745.
7. Dorman D.E., Roberts J.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 4463.
8. Millero F. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 356.
9. Давыдова О.И., Парфенюк Е.В. М., 2001. – Деп. в ВИНТИ 25.10.01, № 2217-В2001.
10. Михайлик В.А., Давыдова Е.О., Манк В.В. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1989. С. 86.

УДК 543.544

ФОРМИРОВАНИЕ НИСХОДЯЩЕГО ГРАДИЕНТА pH ВНУТРИ КОЛОНКИ С КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНООБМЕННИКОМ

© 2003 г. А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко

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

Поступила в редакцию 05.03.2002 г.

Показана возможность формирования нисходящих градиентов pH с использованием техники хроматофокусирования внутри колонки, заполненной карбоксильным катионообменным сорбентом CM-52 на основе целлюлозы. В качестве стартового буферного раствора использован 10 мМ *трис*-HCl, в качестве элюента, формирующего градиент pH, – раствор Полибуфера-96 (1 : 20). Установлено, что линейность градиента pH в катионообменной системе достигается за счет добавления сильного электролита (NaCl) в стартовый раствор и элюент.

Хроматофокусирование – метод ионообменной хроматографии, использующий для разделения градиент pH, формируемый в слое сорбента внутри колонки. Метод успешно применяют для разделения цвиттер-ионных биологических макромолекул [1–3], а в последние годы – для концентрирования и разделения переходных металлов на комплексообразующих сорбентах [3, 4]. В большинстве публикаций, посвященных хроматофокусированию, рассмотрено формирование нисходящих градиентов pH внутри анионообменных колонок, и лишь в отдельных случаях – восходящих градиентов внутри катионообменных колонок [3]. Нисходящие градиенты pH внутри катионообменных колонок в хроматофокусировании ранее не получали. Однако именно такие сорбенты, например, с карбоксильными группами, представляют особый интерес для концентрирования и разделения переходных и щелочно-земельных металлов с использованием техники хроматофокусирования. В данной работе рассмотрена возможность формирования нисходящего градиента pH внутри карбоксильной катионообменной колонки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве стартового буферного раствора использовали 10 мМ Трис [трис(гидроксиметил)аминометан], приготовленный из сухого препарата квалификации “ч.д.а.” фирмы “Serva” (Германия); в качестве элюента Полибуфер-96 (Polybuffer-96) – 1 : 20, приготовленный разбавлением препарата фирмы “Pharmacia” (Швеция). Кислотность растворов создавали добавлением концентрированной HCl, ионную силу – добавлением рассчитанного количества 2 М раствора NaCl.

Сорбент. Катионообменник CM-52 на основе микрогранулированной целлюлозы с карбокси-

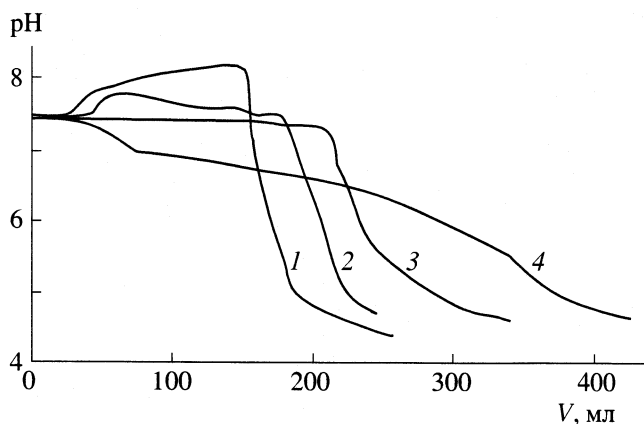
метильными группами (Whatman, Великобритания), рабочий интервал pH 3–10, ионообменная емкость по H⁺ 0.90–1.15 ммоль/г сухого сорбента, плотность упаковки – 0.18 г/мл.

Аппаратура. Работу проводили в хроматографической системе низкого давления, состоящей из насоса ХПЖ-1 (г. Дзержинск, Россия), стеклянной хроматографической колонки К9/30 (300 × 9 мм), заполненной сорбентом CM-52, проточной ячейки для измерения pH [5], цифрового pH-метра HM20S фирмы TOA-Electronics (Япония) с комбинированным электродом GS-5211C и перистальтического насоса Multiperrex 2115 (LKB-Bromma, Швеция) для удаления эффлюента из ячейки. Сигнал pH-метра контролировали с помощью самописца LKB (Швеция).

Методика эксперимента. Хроматографическую колонку уравнивали стартовым буферным раствором до pH 7.5, что соответствует начальной точке градиента, затем пропускали буферный элюент при pH 3.0, непрерывно контролируя pH эффлюента. Объемная скорость расхода подвижных фаз составила 0.85 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор подвижных фаз основан на имеющихся данных по нисходящим градиентам pH для анионообменных сорбентов [3]. При формировании нисходящих градиентов в области pH 7.5–3.0 внутри анионообменных колонок в качестве стартового раствора обычно используют растворы Трис или гистидина. Отметим, что при разделении переходных металлов предпочтительнее уравнивать колонку раствором Трис, поскольку гистидин может связывать ионы металлов в комплексы, что осложнит механизм разделения. Так как 10 мМ раствор Трис имеет pH ~10, то требуется подкислить его HCl (конц.) до pH 7.5.



Влияние ионной силы элюента (1, 2 – 0, 3 – 0,025, 4 – 0,1) и стартового раствора (1, 4 – 0,1, 3 – 0,025, 2 – 0,01) на профиль нисходящего градиента pH в катионообменной системе.

При этом часть молекул Трис протонируется, одновременно связывая противоион Cl^- .

В качестве буферного элюента, обеспечивающего плавное снижение pH в анионообменной колонке, в хроматофокусировании обычно применяют специально синтезированные Полибуфер-74 или -96, представляющие собой полиамфолиты с набором первичных и вторичных аминогрупп и карбоксильных групп [2, 3]. Раствор Полибуфера-96 (1 : 20) имеет pH 8,0, поэтому для создания необходимой кислотности элюента следует добавить HCl (конц.) до pH 3. Согласно [2, 6], в данных условиях полиамфолитные макромолекулы в составе элюента находятся в свернутом состоянии, а при подкислении HCl (конц.) приобретают суммарный положительный заряд и в результате разворачиваются в линейную конформацию вследствие взаимного отталкивания одновременно заряженных звеньев.

Ранее нами было показано, что присутствие сильного электролита (NaCl) в подвижных фазах существенно влияет на профиль градиента pH, формируемого внутри анионообменной колонки, заполненной сорбентом с привитыми олигоэтиленаминами [7], поэтому исследовали аналогичное влияние сильного электролита в катионообменной системе. Увеличение ионной силы элюента приводит к подавлению дополнительного разворачивания полиамфолитных макромолекул при значении pH, сильно отличающемся от изоэлектрической точки (ИЭТ) Полибуфера, вследствие экранирования электростатических взаимодействий и, напротив, к увеличению их разворачивания вблизи ИЭТ [6].

Формирование градиентов pH. Влияние различия в ионной силе подвижных фаз на профиль

градиента pH. При уравнивании катионообменной карбоксильной колонки 10 mM раствором трис-HCl (pH 7,5, $I = 0,1$) возможна частичная сорбция протонированной формы Трис на диссоциированных карбоксильных группах катионообменника. После уравнивания колонки до pH 7,5 меняли стартовый раствор на элюент – Полибуфер-96 (1 : 20, pH 3,0, $I \sim 0$). На профиле градиента (рисунок, кривая 1) сначала наблюдали небольшое плато в области pH 7,5, а затем заметный подъем pH до 8,1–8,2. Появление этого подъема можно объяснить тем, что при уменьшении ионной силы подвижной фазы условные константы диссоциации карбоксильных групп сорбента уменьшаются, вследствие чего часть групп диссоциирует. При этом десорбируются нейтральные молекулы Трис, что приводит к значительному (до 0,7 ед.) повышению pH эфлюента. В то же время возможна сорбция положительно заряженных макромолекул Полибуфера-96, сопровождающаяся вытеснением Трис в подвижную фазу, что также способствует повышению pH на выходе из колонки.

Содержание макромолекул Полибуфера в подвижной фазе при прохождении через колонку снижается до тех пор, пока сорбент не будет насыщен ими. В данном случае при $I \sim 0$ насыщение достигается быстро, поскольку макромолекулы находятся в развернутой конформации. В результате карбоксильные группы сорбента оказываются экранированными, и значение pH эфлюента резко снижается от 8,2 до 4,5–4,7. Для разделения методом хроматофокусирования полученный градиент не подходит из-за протяженного начального участка и последующего резкого снижения pH. В хроматофокусировании предпочтительнее получать линейные плавные градиенты pH, поэтому требуется сократить начальный участок, избежать подъема на нем, а участок снижения pH сделать более пологим, протяженным в единицах объема эфлюента. Уменьшение ионной силы стартового раствора от 0,1 до 0,01 при сохранении остальных условий эксперимента привело к уменьшению подъема pH (до 7,8 по сравнению с 8,2) на начальном участке градиента (рисунок, кривая 2), однако основные особенности профиля сохранились, что также делает этот градиент пригодным для использования в анализе.

Затем исследовали влияние ионной силы элюента на профиль градиента pH. При ионной силе стартового раствора и элюента, равной 0,025, (рисунок, кривая 3) вместо подъема pH на начальном участке градиента наблюдали медленное снижение pH от 7,5 до 7,3. По-видимому, это связано с тем, что не изменяются условные константы диссоциации карбоксильных групп сорбента, и соответственно не происходит их дополнительного протонирования с вытеснением Трис. Дальнейшее снижение pH (от 7,3 до 4,6) на профиле гра-

диента более плавное, чем при отсутствии NaCl в элюенте. Однако этот градиент еще не удовлетворяет требованиям для успешного разделения в хроматофокусировании.

Необходимого эффекта удалось добиться при повышении ионной силы подвижных фаз до 0.1 (рисунок, кривая 4). Протяженный начальный участок практически исчез, а снижение pH от 7.5 до 4.5 стало гораздо более плавным, протяженным в единицах объема эфлюента. При высокой ионной силе элюента большая концентрация ионов Na⁺ приводит к уменьшению сорбции Полибуфера за счет конкуренции в ионном обмене. Кроме того, в присутствии сильного электролита макромолекулы Полибуфера приобретают свернутую конформацию, что также снижает их способность сорбироваться на карбоксильных группах катионообменника. В результате функциональные группы сорбента практически не экранированы и сохраняют свои буферные свойства, что хорошо согласуется с формой градиента.

При использовании 10 mM фосфатного буферного раствора (pH 7.5) в качестве стартового, сохранив остальные условия эксперимента, получили идентичные градиенты (кривые 1–4). Это указывает на то, что природа стартового раствора не влияет на профиль градиента pH.

Таким образом, впервые получены нисходящие градиенты pH внутри катионообменной кар-

боксильной колонки при использовании Полибуфера в качестве элюента. Наиболее плавный, линейный градиент в такой системе может быть получен при достаточно высокой (~0.1) концентрации сильного электролита, одинаковой в стартовом растворе и элюенте. В дальнейшем планируется исследовать возможность использования растворов слабых органических кислот в качестве элюентов в катионообменных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (грант № 00-00782).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sluyterman L.A., Elgersma O.* // J. Chromatogr. 1978. V. 150. P. 17.
2. *Sluyterman L.A., Kooistra C.* // Ibid. 1989. V. 470. P. 317.
3. *Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 6. С. 566.
4. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // Mendeleev Comm. 1994. № 5. P. 174.
5. *Иванов А.В., Тессман А.Б.* // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 1999. Т. 40. № 4. С. 241.
6. *Tenford C.* Physical chemistry of macromolecules. N.Y.: Wiley, 1961. P. 457.
7. *Тессман А.Б., Иванов А.В., Вакутейн М.С., Нестеренко П.Н.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 342.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763:541.13

**ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ O₃ И СМЕСЕЙ O₃/CO₂
С NaCl В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 2003 г. Л. А. Резницкий

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

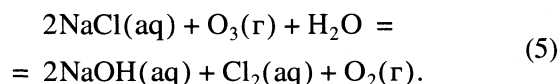
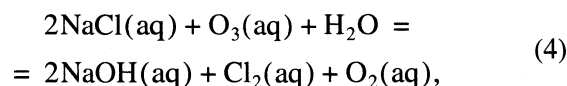
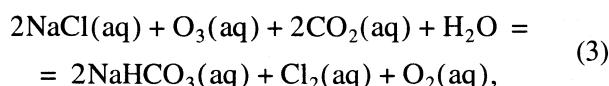
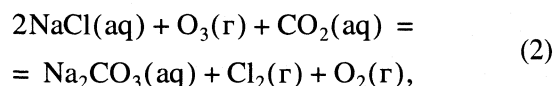
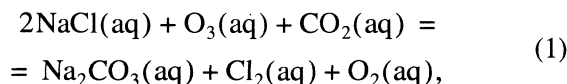
Поступила в редакцию 22.03.2002 г.

Вычислены изменения энтальпий и энергий Гиббса для возможных модельных реакций взаимодействия озона и смесей O₃–CO₂ с раствором NaCl, имитирующим морскую воду. Показано, что реакция смесей O₃–CO₂ с раствором NaCl характеризуется величиной Δ_rG < 0 и, следовательно, способствует окислению иона Cl⁻ озоном. Получено согласие результатов термодинамического расчета с экспериментальными данными.

В работе [1] показано, что добавление 8 об. % CO₂ к озонированному кислороду приводит к выделению хлора при пропускании газовой смеси через водный раствор хлорида натрия (0.5–26 мас. %). Увеличение содержания O₃ и CO₂ в газовой смеси и концентрации раствора хлорида натрия увеличивает скорость выделения хлора. Отсутствие CO₂ в газовой смеси O₂/O₃ не приводит к выделению хлора из раствора.

Водный раствор хлорида натрия до известной степени моделирует морскую воду, взаимодействие с которой может быть причиной выделения хлора и убыли содержания озона в атмосфере. В справочнике [2], представляющем наилучшую систему согласованных термохимических величин, имеются значения Δ_fH° и Δ_fG° для соединений, с использованием которых можно вычислить изменения энтальпий и энергий Гиббса возможных модельных реакций взаимодействия озона и смесей O₃/CO₂ с раствором NaCl. Термохимические характеристики соединений приведены в таблице.

В данной работе вычислены Δ_rH₂₉₈° и Δ_rG₂₉₈° для следующих возможных реакций:



Энтальпии и энергии Гиббса (ккал/моль) образования соединений [2]

Соединение	Δ _f H ₂₉₈ °	Δ _f G ₂₉₈ °	Соединение	Δ _f H ₂₉₈ °	Δ _f G ₂₉₈ °	Соединение	Δ _f H ₂₉₈ °	Δ _f G ₂₉₈ °
O ₂ (aq)	-2.9	-	Cl ₂ (aq)	-6.4	-	NaCl(aq)	-97.42	-94.02
O ₃ (r)	34	38.9	CO ₂ (aq)	-98.75	-92.26	NaHCO ₃ (aq)	-222.2	-
O ₃ (aq)	32.2	-	NaOH(aq)	-112.44	-100.25	Na ₂ CO ₃ (aq)	-276.44	-251.39

Полученные значения (ккал) приведены ниже:

Реакция	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$-\Delta_r H^\circ$	24.6	17.1	25.3	3.3	-4.2
$\Delta_r G^\circ$	-	-10	-	-	5.3

Очевидно, что реакции (1)–(3) с участием CO₂ явно предпочтительнее, чем реакции (4) и (5) без углекислого газа. Таким образом, термодинамическая оценка возможности окисления хлор-иона

озоном в присутствии CO₂ не противоречит экспериментальным данным [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванов А.В., Громов А.Р., Антипенко Э.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2299.
2. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 53.08+531.732

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2003 г. В. Н. Карцев

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 15.10.2001 г.

На основании анализа требуемой для изучения строения жидкостей точности измерения их изотермической сжимаемости и функциональной зависимости $\beta_T(T, p)$ сформулированы основные принципы конструирования дилатометров. Приведена схема измерителя объемных свойств жидкостей: изотермической сжимаемости (β_T), термического коэффициента объемного расширения (α) и плотности (ρ). Изложены процедура и техника калибровки волюмометра, методика проведения эксперимента, позволяющие проводить измерения β_T с погрешностью менее 1%, α – менее 2%, $\rho \sim (1-2) \times 10^{-3} \%$ при атмосферном давлении в температурном интервале 0–100°C.

В нашей лаборатории был разработан измеритель объемных свойств жидкостей (ИОСЖ), позволяющий при однократном заполнении волюмометра жидкостью измерять сразу три ее истинных (не средних) объемных свойства: изотермическую сжимаемость, термический коэффициент объемного расширения и плотность [1]. Конструкции некоторых важных узлов этого ИОСЖ обсуждались по мере их разработки [2–4], но устройство измерителя как целого механизма не анализировалось. При оценке научной значимости экспериментальных данных, чрезвычайно важна информация о прецизионных возможностях установки. При заданной конструкции ИОСЖ погрешность измерений определяется тщательностью калибровки волюмометра, методикой и техникой проведения эксперимента, которые во многом индивидуальны и специфичны для каждого измерителя. Эти вопросы в связи с ИОСЖ [1] не рассматривались. Таким образом образовался блок взаимосвязанных тем для обсуждения. Это определило необходимость и содержание данной работы.

ПРИНЦИПЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ
ДИЛАТОМЕТРОВ

К объемным свойствам жидкостей относят объем (плотность) и его частные производные: адиабатическую и изотермическую сжимаемость, термический коэффициент объемного расширения. Обычно каждое из объемных свойств измеряют соответствующими приборами. Так, для измерения плотности чаще всего используют пикнометры. Приборы, предназначенные для измерения степени сжатия вещества под действием всестороннего давления, называют пьезометрами. Вместе с тем есть приборы, предназначенные для измерения размеров тел, подвергшихся раз-

личным внешним воздействиям, их называют дилатометрами. Экспериментально и методически наиболее разработаны методы измерения плотности [3, 5–7] и адиабатической сжимаемости [6, 8–10]. Более сложными и до настоящего времени недостаточно развитыми и обоснованными являются методы измерения изотермической сжимаемости и термического коэффициента объемного расширения. Поскольку идеологически принципы и методики измерения этих свойств во многом схожи, то достаточно рассмотреть технику измерения одной из этих дифференциальных характеристик объема, например, изотермической сжимаемости (как наиболее трудно измеряемой величины).

Начала истории развития способов определения изотермической сжимаемости жидкостей изложены в двух монографиях П.В. Бриджмена [11, 12], которые охватывают период до конца 40-х годов XX в. Дальнейшее развитие техники измерения изотермической сжимаемости освещено в обзорах [6, 13].

По определению, изотермический коэффициент сжимаемости – это относительное изменение объема вещества на единицу давления в изотермическом процессе всестороннего сжатия $\beta_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$, где V – объем вещества. Термодинамика указывает на то, как происходит сжатие: $1/\beta_T = V(\partial^2 F/\partial V^2)_T$, т.е. оно сопровождается изменением энергии Гельмгольца вещества F . Поэтому сжимаемость имеет размерность, обратную энергии единичного объема вещества. Чьей конкретно энергии? Где и как она распределена? Ответы на данные вопросы должна дать теория изотермической сжимаемости. Пока такая теория отсутствует, что в значительной мере затрудняет использование коэффициента всестороннего сжа-

тия для анализа строения вещества. Однако правомерно поставить вопрос: насколько точно необходимо измерять сжимаемость для целей анализа строения жидкостей. Очевидно, что точность измерений должна быть такой, чтобы появилась возможность различать (идентифицировать) вещества.

Сравним с этой целью сжимаемость некоторых жидкостей. Сжимаемость этилового спирта отличается от сжимаемости четыреххлористого углерода на ~6%, четыреххлористого углерода от бензола – на 10%, бензола от толуола – на 4%. Отличие в сжимаемости изотопных аналогов жидкостей составляет $\leq 1.5\%$. Такое же отличие в сжимаемости наблюдается между членами гомологических рядов различных органических соединений. Отсюда в качестве максимально допустимой погрешности измерения коэффициента изотермической сжимаемости жидкостей следует принять относительную ошибку в измерениях ~1%.

Приняв ограничение на ошибку измерения сжимаемости в 1%, проведем разделение всех существующих методов на технические (здесь не будем их рассматривать) и прецизионные. Далее методы исследования сжимаемости можно классифицировать на косвенные и прямые. В рамках косвенных методов исследования [6, 8–10, 14–16], пожалуй, только акустический метод в ряде случаев позволяет рассчитывать изотермическую сжимаемость с ошибкой в $\leq 1\%$. Дело в том, что при расчетах β_T пользуются одним из соотношений

$$\beta_T = (C_p/C_V)(v^2\rho) \text{ или} \quad (1)$$

$$\beta_T = (v^2\rho)^{-1} + T\alpha^2/C_p,$$

где C_p – изобарическая теплоемкость, C_V – изохорическая теплоемкость, v – скорость распространения звука в жидкости, ρ – плотность жидкости. В настоящее время, видимо, только для воды можно найти значения величин, входящих в формулу (1) с той точностью, которая обеспечивает суммарную ошибку вычислений $\leq 1\%$ [17, 18].

Теперь рассмотрим, каковы же возможности прямых методов измерений изотермической сжимаемости. Прежде всего, обратим внимание на то, что выбор точности измерения автоматически накладывает определенные ограничения как на величины приращения давления (которым производится сжатие жидкости), так и на степень изотермичности процесса. Дело в том, что изотермическая сжимаемость зависит от давления и температуры, причем зависимость эта нелинейная [11]. Нетрудно убедиться в том, что уменьшение сжимаемости на 1% вблизи атмосферного давления обеспечивается увеличением давления на ~10 атм для органических жидкостей и на ~30 атм, для воды. Отсю-

да ясно, что для измерения сжимаемости с ошибкой в 1% должны быть использованы приращения давлений Δp , по крайней мере, в 2 раза меньше предельных значений, которые заведомо дают ошибку в 1% вследствие зависимости β_T от давления, т.е. должно быть $\Delta p \leq 5$ атм.

Рассмотрим случай, когда при измерении сжимаемости используются приращения давления в 5 атм. Сжатие жидкости этим давлением можно компенсировать ее термическим расширением. Для такой 100%-ной компенсации пьезовоздействия термическим расширением необходимо повысить температуру на ~0.5 К для органических жидкостей и на 2.5 К для воды при комнатной температуре. Отсюда следует, что для измерения изотермической сжимаемости с погрешностью в 1% отклонения от изотермичности процесса не должны превышать 0.005 К для органических жидкостей и 0.02 К для воды. Приращение $\Delta p < 5$ атм должны сочетаться с более высокими требованиями к термостатированию исследуемой жидкости.

Изложенное позволяет сформулировать два весьма общих требования, которые должны быть положены в основу конструирования установок для измерения истинного изотермического коэффициента сжимаемости жидкостей с погрешностью менее 1%: 1) приращение давления не должно превышать 5 атм; 2) неизотермичность процесса не должна быть более 0.005 К.

УСТРОЙСТВО ИЗМЕРИТЕЛЯ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

Перед рассмотрением устройства приборов для измерения изотермической сжимаемости прямым методом, удовлетворяющим этим требованиям, сузим задачу. Нас будут интересовать только методы измерения изотермической сжимаемости при атмосферном давлении. Эту величину находят двумя способами.

Первый способ – метод экстраполяции – заключается в том, что измеряют средний изотермический коэффициент сжимаемости для интервала давлений ≥ 100 атм как функцию давления, а затем экстраполируют полученные значения на атмосферное давление таким способом, чтобы в итоге получить истинную изотермическую сжимаемость. Методам такой экстраполяции и технике проведения измерений средней изотермической сжимаемости посвящены обзоры [6, 11–13]. Отметим, что экстраполяции по предлагаемому в этих работах способам и уравнениям приводит к разбросу значений истинной изотермической сжимаемости при атмосферном давлении в 4–6% и более [13].

Во втором способе непосредственно проводят измерения истинной сжимаемости (точнее величин, входящих в рабочую формулу определения изотермической сжимаемости вблизи атмосфер-

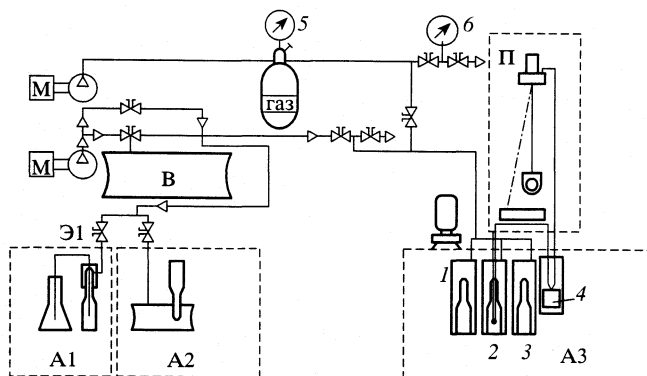


Рис. 1. Схема измерителя объемных свойств жидкостей; А1 – заполнение волюмометра, А2 – слив жидкости из волюмометра, А3 – термостат с адиабатической оболочкой; П – пирометр, В – вакуумный шкаф; остальные обозначения в тексте.

ного давления). Наиболее распространенным методом прямого измерения изотермической сжимаемости жидкостей при давлениях, близких к атмосферному, является метод сосуда с калиброванным капилляром (метод Кантона) [11]. Метод Кантона гарантирует высокую точность измерения сжимаемости при малых приращениях давления. Действительно, соотношение объемов основного резервуара и капилляра всегда может быть выбрано таким, чтобы незначительное изменение объема жидкости в резервуаре сопровождалось сильным изменением высоты столбика жидкости в капилляре пьезометра. Последнее позволяет с необходимой точностью определить изменение объема жидкости в результате пьезовоздействия (или T -воздействия):

$$\Delta V = s\Delta h, \quad (2)$$

где s – площадь сечения капилляра, Δh – изменение уровня жидкости в капилляре в результате пьезовоздействия (или T -воздействия).

Анализ причин, вызывающих разброс экспериментальных значений изотермической сжимаемости жидкостей, полученных по методу Кантона, основанный как на литературных источниках, так и на опыте собственных исследований, позволяет выделить и сформулировать следующие основные факторы, влияющие на точность измерения β_T :

- деформации волюмометра при p - и T -воздействиях,
- загрязнение образца в ходе проведения измерений,
- испарение исследуемой жидкости из измерительного сосуда,
- наличие пузырьков воздуха как в самой жидкости, так и на стенках измерительного сосуда,
- изменение концентрации газов, растворенных в жидкости,

– остаточный слой жидкости на стенках капилляра при уменьшении ее объема под давлением,

– степень термостатирования и точность измерения температуры и давления образца.

Использование различных способов сведения к минимуму действия указанных факторов на точность измерения сжимаемости обуславливает многообразие конструкций пьезометров и установок по измерению β_T [6, 11–13, 19–21].

В 1965 г. в нашей лаборатории была разработана установка и развита методика измерения плотности жидкостей в широком интервале температур с предельной абсолютной ошибкой $\pm 2 \times 10^{-2}$ кг/м³ [3]. Основным измерительным элементом установки являлся капиллярный пикнометр. Затем был предложен пикнометрический метод прецизионного измерения изотермической сжимаемости жидкостей в интервале 0–100°C [4] с относительной ошибкой единичного измерения, не превышающей 1%. Дальнейшая работа по совершенствованию конструкций указанных установок и методик измерения плотности и сжимаемости жидкостей показала, что пикнометрический метод имеет то преимущество, что позволяет при однократном заполнении пикнометра-дилатометра (волюмометра) исследуемой жидкостью проводить измерения сразу трех ее объемных свойств: изотермической сжимаемости, термического коэффициента объемного расширения и плотности [1]. Одновременное измерение объемных свойств особенно важно при исследовании растворов.

Схема измерителя объемных свойств жидкостей (ИОСЖ) приведена на рис. 1. Устройством, обеспечивающим необходимую степень термостатирования исследуемой жидкости, является термостат с адиабатической оболочкой А3 [3], в котором размещаются измерительные ячейки (1, 3), ячейка-двойник (2) и инерционная система (4) пирометра, обеспечивающего контроль температуры жидкости в волюметре с погрешностью ~ 0.002 К [2]. В конструкции термостата и пирометра по сравнению с [2, 3] внесены небольшие изменения: инерционная система, содержащая ртуть, заменена безвредной свинцово-латунной без ухудшения ее инерционных свойств; улучшена освещенность кювет с помощью газоразрядной U-образной лампы. Заполнение волюмометра исследуемой жидкостью осуществляется с помощью устройства А1. С этой целью на шлиф капилляра волюмометра надевается колпачок, внутренняя полость которого сообщается с вакуумной системой и внутренним объемом волюмометра при помощи крана Э1. В колпачок впаяна тонкая никелированная трубочка, один конец которой вводится в капилляр волюмометра, а дру-

гой – опускается в колбочку с исследуемой жидкостью. Волюмометр заполняют исследуемой жидкостью путем создания в нем пониженного относительно колбочки давления. Слив жидкости из волюмометра производится с помощью устройства А2, работающего аналогично устройству А1.

Основным элементом ИОСЖ является измерительная ячейка (рис. 2). Она имеет камеру давления, представляющую собой полый стеклянный цилиндр 1 с толщиной стенок 5–6 мм, закрепленный через уплотнители 4 между верхним (2) и нижним (3) фланцами. Фланцы 2 и 3 стягиваются между собой четырьмя шпильками 5. Внутри камеры давления через отверстие во фланце 2 вставляется волюмометр 6, представляющий собой тонкостенный цилиндрический баллон емкостью 40–60 см³, изготовленный из термометрового стекла. К верхней части баллона 6 приварена стеклянная трубка из того же стекла с калиброванным капилляром диаметром 0.6–0.9 мм. Стеклянная трубка заканчивается конусным шлифом, на который при измерении плотности жидкости надевается притертый стеклянный колпачок (на рис. 2 не показан). Камера давления герметично запирается с помощью манипуляционного фланца 7 и уплотнительного металлического кольца 8, входящего в кольцевые пазы фланцев 2 и 7. В манипуляционном фланце 7 имеется осевое отверстие 9, через которое осуществляется с помощью специальной никелевой трубочки установка уровня и отбор жидкости из капилляра волюмометра. Осевое отверстие при измерениях герметизируется фторопластовой прокладкой 10 и колпачком 11, навинчиваемым на штуцер фланца 7. К нижней части фланца 7 привинчивается металлический вкладыш 12, предназначенный для выравнивания температуры внутри ячейки.

Для наблюдения за жидкостью в капилляре и баллоне волюмометра во вкладыше делается вертикальная прорезь. С целью обеспечения осности капилляра волюмометра с осевым отверстием 9 в вертикальной прорези вкладыша закрепляется направляющая планка 16 с конусным отверстием для шлифа капиллярной трубки волюмометра. На верхнюю часть манипуляционного фланца навинчивается предохранительный патрубок 13. Во фланце 7 имеется также отверстие с резьбой, в которое с уплотнителем 14 ввинчивается штуцер 15, служащий для соединения как системы давления, так и вакуумной системы с измерительной ячейкой. Все металлические детали камеры давления изготовлены из титана, а уплотнительные прокладки, обеспечивающие герметичность камеры давления, – из резины или фторопласта. Свободный объем измерительной ячейки почти полностью заполняется жидкостью, иден-

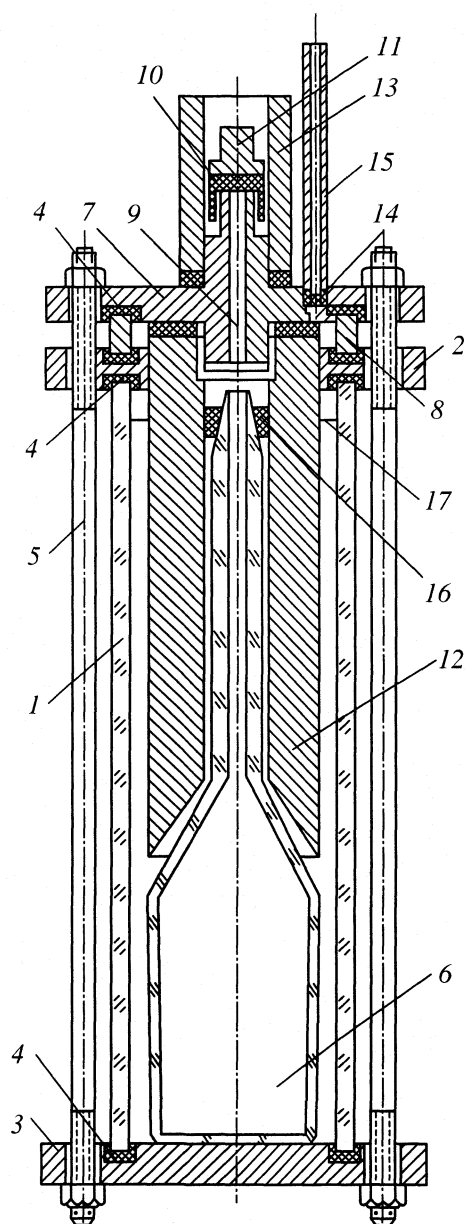


Рис. 2. Ячейка измерителя объемных свойств жидкостей. Обозначения в тексте.

тичной исследуемой. Уровень ее заполнения указан на рис. 2 цифрой 17.

Рассмотрим, как конструктивно и методически исключаются или сводятся к минимуму отмеченные факторы, влияющие на точность измерения β_T .

КАЛИБРОВКА ВОЛЮМОМЕТРА

Учет p - и T -деформаций волюмометра непосредственно связан с его калибровкой. Точность калибровки согласуем с погрешностью прецизионного определения плотности жидкостей пикно-

метрическим методом $\sim(1-2) \times 10^{-3}\%$ при объеме волюмометра $\sim 50 \text{ см}^3$ [5]. Это возможно при условии, что объем волюмометра известен с такой же погрешностью, т.е. $\sim(1-2) \times 10^{-3}\%$.

Задачи калибровки волюмометров четко определены Хейвардом [13]; применительно к изменению объемных свойств жидкостей их можно сформулировать в виде трех положений: 1) определение объема волюмометра как функции температуры при атмосферном давлении; 2) калибровка капилляра волюмометра: определение площади сечения и его изменений вдоль длины капилляра волюмометра; 3) определение деформации волюмометра под давлением.

Прежде чем рассмотреть каждое из этих положений отметим, что при калибровке первостепенное значение имеет выбор эталонной (калибровочной) жидкости. Хейвард рекомендует ртуть [13]. Несмотря на множество достоинств этой жидкости как калибровочной, у нее есть один большой недостаток: пары ртути чрезвычайно опасны для экспериментатора. Вместе с тем есть совершенно безвредная и дешевая жидкость – вода, объемные свойства которой (плотность [22], изотермическая сжимаемость и термический коэффициент объемного расширения [18]) известны с меньшей точностью, чем для ртути. Кроме того, опыт работы с водой как калибровочной жидкостью обнадеживает [5, 7, 23]. Все это определило наш выбор калибровочной жидкости – воды.

Процедура определения объема волюмометра при атмосферном давлении и заданной температуре хорошо известна [23, 24]. Ее цель – нахождение объема до риски по плотности и массе заливаемой в волюмометр калибровочной жидкости. Если объем волюмометра $\sim 50 \text{ см}^3$, погрешность взвешиваемой массы эталонной жидкости (погрешность весов) менее 0.05 мг, а плотность воды известна с точностью до $6 \times 10^{-6} \text{ г/см}^3$, то максимальная относительная погрешность определения объема волюмометра будет $\leq 2 \times 10^{-3}\%$. Иными словами, при устраивающей нас калибровке объема волюмометра, его величина должна быть $\geq 50 \text{ см}^3$, класс точности аналитических весов должен позволять проводить измерения массы с абсолютной погрешностью $\sim 0.05 \text{ мг}$, а эталонная жидкость (вода) должна иметь чистоту, гарантирующую табличное значение ее плотности с абсолютной погрешностью $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ г/см}^3$. Рекомендации по получению воды для калибровки и стандарты чистой воды приведены в [7].

Найдя объем волюмометра при атмосферном давлении в температурном интервале измерений ($0-100^\circ\text{C}$), легко рассчитать средний термический коэффициент объемного расширения материала волюмометра (стекла) $\alpha_{\text{ст}}$. Мы получили величину $\alpha_{\text{ст}} = (9.3 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Стекло, используемое нами для изготовления волюмометра, имело со-

став, промежуточный между марками “600” и “700”. Средний объемный коэффициент расширения в интервале $0-100^\circ\text{C}$ таких стекол лежит (по данным каталога-справочника [25]) в пределах $\alpha_{\text{ст}} = (9.0-9.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Видно хорошее согласие полученных нами и литературных значений $\alpha_{\text{ст}}$.

Теперь нет необходимости обращаться к результатам калибровки объема каждого волюмометра для нахождения его величины V при произвольной температуре T из интервала $0-100^\circ\text{C}$. Объем проще рассчитать по формуле

$$V = V_0(1 + \alpha_{\text{ст}}\Delta t),$$

где V_0 – объем дилатометра до риски при 25°C , а $\Delta t = t - 25^\circ\text{C}$.

После того, как объем волюмометра до риски определен, калибруют сечение его капилляра. Следует отметить, что до изготовления волюмометра проводился выбор капилляра по его калибру: по неизменности сечения капилляра на всей длине рабочей части. С этой целью в капилляр-заготовку “загоняли” столбик воды высотой $\sim 1 \text{ см}$; затем перемещали его по всей заготовке, фиксируя при этом высоту столбика с погрешностью 0.005 мм. По этим измерениям выбирали и вырезали кусок капилляра длиной $\sim 10 \text{ см}$ такой, чтобы на всей его длине высота передвигающегося столбика воды не изменялась более чем на $\pm 0.005 \text{ мм}$ от своего среднего значения. Выбранный кусок капилляра использовался при изготовлении волюмометра. Оценка максимально возможной погрешности в определении объема вследствие неравнозначности сечения капилляра по длине его рабочей части (калибра) дает величину $(\delta V/V) \sim 1 \times 10^{-5}\%$, которая нас вполне устраивает.

Существуют два наиболее распространенных способа определения площади сечения капилляра. В первом по известной массе порции воды, добавляемой в волюмометр (при фиксированных p и T), и произошедшем вследствие этого изменении высоты столбика жидкости в капилляре, определяют сечение капилляра. Последовательность действий при этом следующая. Заполняют волюмометр до нижней границы рабочей области капилляра и определяют его массу (m_1). Затем добавляют в волюмометр воду так, чтобы уровень жидкости в капилляре достиг верхней границы рабочей части капилляра (изменение уровня жидкости $\Delta h \approx 8 \text{ см}$) и опять определяют массу волюмометра с водой (m_2). Разность $m_2 - m_1 = m_3$ – масса добавленной эталонной жидкости. По массе m_3 , плотности воды и изменению высо-

ты уровня жидкости в капилляре рассчитывают площадь сечения капилляра волюмометра:

$$s = m_3/\rho\Delta h.$$

Максимальная погрешность такого способа определения площади сечения капилляра:

$$ds/s = dm_3/m + d(\Delta h)/\Delta h + d\rho/\rho \approx 2\%;$$

при $dm_3 = 0.05$ мг, $d(\Delta h) = 0.05$ мм и $d\rho = 6 \times 10^{-6}$ г/см³.

Во втором способе уровень жидкости в капилляре волюмометра изменяют на величину Δh , повышая температуру в термостате с измерительной ячейкой на $\Delta T \sim 1.5$ К. При этом имеет место расширение как воды, так и самого волюмометра. Поэтому изменение объема жидкости в капилляре определится так:

$$s\Delta h = (\alpha - \alpha_{\text{ст}})V\Delta T, \quad (3)$$

где α – термический коэффициент объемного расширения воды [15]; $V = V_0 - s\Delta h_0$, где V_0 – калибровочный объем волюмометра до риски, Δh_0 – расстояние от риски до мениска воды при начальной температуре. Учитывая все это в равенстве (3) и решая его относительно s , получим

$$s = ((\alpha - \alpha_{\text{ст}})V_0\Delta T)/(\Delta h + (\alpha - \alpha_{\text{ст}})\Delta h_0\Delta T). \quad (4)$$

После логарифмирования и дифференцирования формулы (4) получим выражение для оценки максимально возможной погрешности определения площади сечения капилляра вторым способом. Расчет этой ошибки дает $ds/s \approx 0.5\%$. Видно, что погрешность второго способа в 4 раза меньше первого. Поэтому при определении площади сечения капилляра волюмометра мы использовали второй метод калибровки.

Последний этап калибровки волюмометра – определение его деформаций под давлением. Их можно оценить по теории упругости. Хейвард [13] отрицательно относится к таким расчетам, подчеркивая, что практика вычисления объема волюмометра по теории упругости связана с неопределенностью обусловленной анизотропией упругих свойств волюмометра. Используемый нами волюмометр не имеет “мягких” соединений, полностью изготовлен из термометрового стекла и хорошо отожжен. Это позволяет надеяться на удовлетворительное согласие результатов расчета и калибровочных измерений по эталонной жидкости. И если такое согласие будет, то отпадает необходимость калибровки каждого в отдельности волюмометра (на чем настаивает Хейвард), и мы получим большую экономию времени.

Будем моделировать волюмометр полый сферой, радиус которой при атмосферном давлении есть R . Такая сфера, подверженная действию одинакового избыточного (по отношению к атмосферному) внутреннего и внешнего давления

(Δp), изменит свой радиус на некоторую величину ΔR . Задача нахождения деформации такой сферы с изотропными упругими свойствами (задача Ламе) решена [26]: $\Delta R = -[(1 - 2\sigma)/E]R\Delta p = -(1/3)\beta_{\text{ст}}R\Delta p$, где σ – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, $\beta_{\text{ст}} = 3(1 - 2\sigma)/E$ – изотермический коэффициент всестороннего сжатия стекла. Изменение радиуса сферы приведет к изменению объема волюмометра на величину

$$\Delta V_v = 4\pi R^2\Delta R = -V\beta_{\text{ст}}\Delta p, \quad (5)$$

где V – объем волюмометра при атмосферном давлении. Заполним при атмосферном давлении волюмометр жидкостью и после этого увеличим давление на Δp . При этом изменится объем как жидкости, так и волюмометра. Измеренное (кажущееся) значение изменения объема жидкости ($\Delta V_{\text{изм}}$), произошедшее в результате повышения давления на Δp , представим суммой

$$\Delta V_{\text{изм}} = \Delta V_{\text{ж}} + \Delta V_v, \quad (6)$$

где $\Delta V_{\text{ж}}$ – изменение объема жидкости.

С другой стороны величину $\Delta V_{\text{изм}}$ можно найти по уравнению (2). Решая уравнения (2) и (5) и (6) относительно $\Delta V_{\text{ж}}$, найдем $\Delta V_{\text{ж}} = s\Delta h + V\beta_{\text{ст}}\Delta p$. Отсюда следует, что рабочая формула для нахождения изотермической сжимаемости исследуемой жидкости будет иметь вид:

$$\beta_T = s\Delta h/V\Delta p + \beta_{\text{ст}}. \quad (7)$$

Если мы будем моделировать волюмометр цилиндром со свободными концами, то изменения его радиуса (ΔR) и высоты (ΔH) найдутся из выражений [26]:

$$\Delta R = -(1 - \sigma)R\Delta p/E, \quad \Delta H = 2\sigma H\Delta p/E.$$

Такие деформации геометрии волюмометра-цилиндра приведут к изменению его объема на величину $\Delta V_v = 2\pi RH\Delta R + \pi R^2\Delta H = -[(1 - 2\sigma)/E] \times 2V\Delta p$. Но $(1 - 2\sigma)/E = \beta_{\text{ст}}/3$, поэтому

$$\Delta V_v = -2V\beta_{\text{ст}}\Delta p/3. \quad (8)$$

Решая совместно уравнения (2), (6) и (8) с целью нахождения изотермической сжимаемости исследуемой жидкости, получим

$$\beta_T = s\Delta h/V\Delta p + 2\beta_{\text{ст}}/3. \quad (9)$$

Учитывая геометрию реального волюмометра (рис. 2), а также вид уравнений (7) и (9), представим рабочую формулу для нахождения изотермической сжимаемости в виде:

$$\beta_T = s\Delta h/V\Delta p + k\beta_{\text{ст}}, \quad (10)$$

где $k\beta_{\text{ст}} = \beta_v$ – изотермическая сжимаемость волюмометра, k – коэффициент его формы, принимающий значения в интервале $0.67 < k < 1$ ($k = 0.67$ для волюмометра-цилиндра, $k = 1$ для волюмоме-

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА. ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

тра-шара). Сжимаемость боросиликатного стекла в температурном интервале 5–65°C аппроксимируется линейным уравнением [27]:

$\beta_{ст} = (2.86 \times 10^{-11} + 1.3t \times 10^{-14}) \text{ Па}^{-1}$, где t – температура по шкале Цельсия. Погрешность аппроксимации составляет $\pm 0.07 \times 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Значение коэффициента формы нашего волюмометра найдем из уравнения (10) по известным величинам $\beta_{ст}$ и β_T эталонной жидкости (воды) [18] и измеренным величинам s , Δh , V , Δp на ИОСЖ в изотермическом процессе. Оценка максимально возможной погрешности такого определения величины k приводит к результату: $dk/k \sim 9\%$. Еще раз подчеркнем, что формула (10) и найденный интервал значений коэффициента формы справедливы при отсутствии анизотропных деформаций волюмометра.

Нами были проведены измерения величины k для четырех волюмометров в температурном интервале 10–50°C. Результаты этих измерений (калибровок) показывают, что среднее значение коэффициента формы ($k = 0.72 \pm 0.04$) хорошо укладывается в расчетный интервал величин и погрешностей k . Это означает, что технология изготовления предлагаемого нами волюмометра обеспечивает такие его упругие свойства, которые позволяют рассчитать деформацию волюмометра по теории упругости. При этом сжимаемость волюмометра предсказывается с абсолютной погрешностью менее $\pm 0.17 \times 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ или 8%. Такая точность определения β_v внесет, в свою очередь, погрешность в определение изотермической сжимаемости воды менее 0.5%, а в определение β_T гептана менее 0.2%, что вполне удовлетворительно.

Итак, если объем волюмометра при 25°C и атмосферном давлении известен с погрешностью $\sim 1 \times 10^{-3}\%$, площадь сечения капилляра – с погрешностью $\sim 0.5\%$, термический коэффициент объемного расширения стекла – с погрешностью $\sim 3\%$, а сжимаемость волюмометра – с погрешностью $\sim 8\%$, то эти ошибки калибровки приведут к максимально возможным ошибкам в измерении плотности $\sim 2 \times 10^{-3}\%$, термического коэффициента объемного расширения $\sim 0.5\%$, изотермической сжимаемости $\sim 0.8\%$. Распределение случайных ошибок эксперимента происходит по нормальному закону. Это приводит к тому, что реальная погрешность измерений составляет около половины от ее максимально возможной величины. В итоге мы приходим к выводу, что предложенная калибровка волюмометра обеспечивает желаемую точность измерения объемных свойств жидкости на ИОСЖ.

Контакт жидкости лишь со стеклом волюмометра обеспечивает чистоту образца в ходе эксперимента при условии, что транспорт массы M инородного вещества к поверхности жидкости через свободный капилляр волюмометра длиной l и площадью s за время эксперимента τ мал. Известно, что при изотермическом процессе транспорт вещества массы M выражается формулой

$$M = Dst\Delta c/l, \quad (11)$$

где D – коэффициент диффузии паров в воздухе ($D \leq 2 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$); $\Delta c/l$ – градиент концентрации паров; l – длина капилляра, незаполненного жидкостью ($l = 2 \times 10^{-2} \text{ м}$); s – площадь сечения капилляра ($s = 0.4 \times 10^{-6} \text{ м}^2$), τ – время проведения эксперимента ($1 \times 10^4 \text{ с}$).

С учетом этих конкретных данных формула (11) трансформируется в неравенство $M \leq 4 \times 10^{-6} \Delta c$. Обратим внимание на то, что избыточное (по сравнению с атмосферным) давление в установке создается сжатым воздухом, нагнетаемым в баллон-демпфер 5 (рис. 1) компрессором. Для сведения до минимума в нем концентрации воды и органических веществ в воздухопроводе устанавливаются фильтр и влагопоглотитель. Пылесборник встроен в компрессор. Учитывая эти условия, можно предположить, что концентрация посторонних веществ в воздухе будет малой, но тогда и перенос массы вещества из воздуха в жидкость будет пренебрежимо мал.

Наряду с транспортом вещества из воздуха в жидкость всегда имеет место и испарение ее с поверхности s в капилляре. Остановить этот процесс можно в том случае, если создать такие условия над мениском жидкости в капилляре, чтобы по достижении насыщения концентрация паров не изменялась, т.е. $\Delta c = 0$. Так, в установках, предназначенных для измерения плотности, закрывают капилляр пикнометра шлифом [5]. Такое решение, неоспоримое при измерениях плотности, очевидно, неприемлемо в случае измерения сжимаемости. Во всех известных нам конструкциях пьезометров капилляр “запирают” ртутным затвором [11–13, 19–21]. Это надежно, но не безвредно для экспериментатора, а кроме того, усложняет конструкцию пьезометра и методику проведения эксперимента. В предлагаемом нами измерителе объемных свойств жидкостей в целях создания в капилляре упругости паров, равной таковой над мениском жидкости, почти все свобод-

ное пространство между дилатометром и внутренней поверхностью измерительной ячейки заполняется жидкостью, идентичной с исследуемой (граница раздела жидкости и паров отмечена на рис. 2 цифрой 17). В этом случае по достижении стационарного режима градиента концентраций не будет, следовательно, не будет и изменения массы и объема жидкости в результате ее испарения.

Присутствие свободного воздуха (пузырьков) в самой жидкости на пылинках и на стенках дилатометра приводит к ошибкам в измерениях объемных свойств по двум причинам: 1) сильное отличие объемных свойств жидкостей и газов; 2) изменение состава жидкости в результате растворения в ней газов. Первая причина превалирует над второй при достаточно большом количестве пузырьков воздуха и проявляется в “выбросах” значений измеряемого свойства. При этом сами пузырьки можно обнаружить визуально. Их аккумуляторами могут быть раковины и “карманы” внутренних стенок баллона волюмометра или недостаточно очищенная поверхность стекла. Чаще всего они обнаруживаются в месте спая капилляра с баллоном. При неоднократном появлении пузырьков в волюмометре его следует забраковать.

Вторая причина более тонкая и трудно обнаруживаемая. Обычно измерение объема (плотности) жидкости проводят при атмосферном давлении. При этом совершенно ясно, что небольшая часть газа (воздуха) растворена в исследуемом образце. Полностью избавиться от растворенного в жидкости газа практически невозможно. Как правило, с ростом давления растворимость газов в жидкостях растет [28]. Это означает, что с повышением давления при наличии даже небольшого количества воздуха в волюмометре будет изменяться состав исследуемого образца и, следовательно, его свойства. Растворимость газов является функцией температуры [28].

Учет влияния растворенного газа (например, на сжимаемость) – задача весьма трудная и в настоящее время практически не выполняемая. Можно лишь указать следующий экспериментальный факт: первоначально с повышением концентрации молекул газов в органических жидкостях их изотермическая сжимаемость уменьшается. О влиянии растворенного воздуха на плотность воды можно судить по данным [22]. Для уменьшения влияния изменения растворимости газов на значения измеряемых объемных свойств жидкостей рекомендуется делать поверхность волюмометра без раковин, а его форму такой, чтобы при заполнении волюмометра жидкостью воздух беспрепятственно вытеснялся наружу. Кроме того, мы использовали в установке вакуумную систему, назначение которой – дегазация волюмометра и его заполнение под вакуумом жидкостью, прошедшей форвакуумную обработку. В таком случае

при изотермическом процессе воздух может проникнуть в волюмометр только диффузией через жидкость, находящуюся в капилляре. Если учесть, что значение отношения длины капилляра к его диаметру $h/\varnothing = 125$, а избыточное давление мало, то следует ожидать, что за время нахождения жидкости под давлением (20–30 мин) эффект диффузионного проникновения будет незначительным.

Очевидно, что если воздух, растворившийся под давлением в жидкости, находящийся в капилляре волюмометра, проникает на значительное расстояние, то после снятия давления он будет выделяться из жидкости и адсорбироваться стенками капилляра. Такой эффект наблюдался нами в тех случаях, когда жидкость находилась под давлением более 3 ч. При этом пузырьки газа образовывались лишь в верхней части столбика жидкости, на расстояниях, не превышающих 10–15 мм от мениска жидкости. За время же проведения опыта диффузионное проникновение газа столь мало, что после снятия давления, даже в слое жидкости, граничащей с мениском, выделения пузырьков газа на стенках капилляра не наблюдалось.

Как отмечалось выше, растворимость газов в жидкости зависит от ее температуры, причем для органических жидкостей она растет с повышением температуры, а для воды и разбавленных водных растворов – понижается. Это обстоятельство необходимо учитывать в методике заполнения волюмометра исследуемым образцом жидкости, чтобы избежать возможных неприятностей, связанных с выделением газов из самой жидкости при изменении температуры измерения. Так, при исследовании объемных свойств воды и водных растворов желательно заполнять волюмометр жидкостью, имеющей температуру несколько выше максимальной температуры измерения. К такому же результату приводит и предварительная форвакуумная обработка исследуемой жидкости. Итак, влияние растворенного газа на результаты измерения объемных свойств жидкости может быть сведено к минимуму двумя способами: 1) дегазацией волюмометра с последующим методически правильным его заполнением исследуемой жидкостью под вакуумом, 2) созданием жидкостного затвора в капилляре.

Как правило, проанализированные выше погрешности приводят к занижению измеряемого значения сжимаемости по сравнению с истинным.

Следующая причина возможной погрешности приводит к прямо противоположному эффекту. Если изменение объема жидкости в результате ее сжатия определяется по уменьшению уровня жидкости в капилляре, а жидкость смачивает стекло, то неизбежно образование пленки жидкости на стенках капилляра. В результате отсчитываемый ход изменения уровня жидкости Δh окажется больше истинного, что приведет к завыше-

Изотермическая сжимаемость бензола ($\beta_T \times 10^{-11}$, Па^{-1}) при 20°C (N – номер опыта)

N	$\beta_{T,i}$	$ \Delta\beta_{T,i} $	N	$\beta_{T,i}$	$ \Delta\beta_{T,i} $
1	93.25	0.38	6	92.88	0.01
2	93.16	0.29	7	92.72	0.15
3	93.21	0.34	8	92.67	0.20
4	92.53	0.34	9	92.53	0.34
5	92.56	0.31	10	93.21	0.34

нию измеряемой величины сжимаемости по сравнению с истинной. Исключить эту погрешность можно следующим образом. До наложения давления волюмометр с образцом жидкости выдерживается при температуре меньше рабочей на величину ΔT , находимую из равенства

$$\alpha\Delta T = \beta_T \Delta p. \quad (12)$$

При этих условиях жидкость отбирается из капилляра до самой нижней его калиброванной части, а стенки капилляра выше уровня жидкости просушиваются. Затем одновременно увеличивают давление и температуру до рабочих значений так, чтобы сжатие жидкости компенсировать ее тепловым расширением. Изменение положения жидкости в результате пьезовоздействия определяется после изотермического понижения давления до атмосферного. При такой методике измерения уровня жидкости в волюмометре величина Δh уже не связана с эффектом смачивания стекла исследуемым веществом.

И наконец, последняя погрешность в измерениях объемных свойств связана с термостатированием, созданием изотермических условий и контролем за величинами T и p образца. Неизотермичность процесса, согласно общему требованию, не должна быть более 0.005 K . Конструкции термостата и пирометра, которые позволяют реализовать это требование и его проконтролировать, нами уже рассмотрены. Остается сделать дополнительно небольшие комментарии.

В целях обеспечения лучшего теплового контакта волюмометра с теплоносителем в термостате АЗ (см. рис. 1) пространство между волюмометром и внутренней поверхностью измерительной ячейки заполняется металлическим вкладышем 12 (см. рис. 2) и жидкостью. Пьезовоздействия на жидкость сопровождаются тепловыми эффектами. При этом скорость распространения тепловых импульсов в жидкостях мала. Поэтому контроль за стабильностью температуры теплоносителя только в термостате АЗ недостаточен. Необходимо контролировать и измерять темпе-

ратуру в самом образце жидкости. Разность температур теплоносителя в термостате, точнее в инерционной системе 4 пирометра и исследуемой жидкости, можно определить с помощью дифференциальной термопары. Однако ввиду необходимости наблюдения за уровнем жидкости в волюмометрах рабочих ячеек 1 и 3 ввод термопар через их капилляры нежелателен. Эту ситуацию мы разрешаем за счет использования ячейки-двойника 2 (идентичной с рабочими по размерам, форме и теплофизическим параметрам). Двойник специально приспособлен для размещения в нем термопары пирометра. В термостате АЗ двойник располагается по соседству с рабочими ячейками и параллельно с ними подключен к системе давления. Как показала экспериментальная проверка, при соблюдении этих условий температура жидкости в волюмометре-двойнике равна температуре жидкости в рабочих волюмометрах.

Давление в ячейках измеряется с помощью образцового манометра 6 рис. 1 (при избыточном давлении $\Delta p < 5 \text{ атм}$ относительная ошибка составляет 0.2%). Отсчет уровня жидкости в капилляре волюмометра при заданных p и T осуществляется катетометром относительно риски, нанесенной в средней части капилляра, но только после установления термодинамического равновесия. Наступление состояния термодинамического равновесия всей термостатируемой системы определяется по выполнению следующего комплекса критериев: 1) постоянство температуры в инерционной системе пирометра, 2) постоянство температуры в волюмометре-двойнике относительно инерционной системы, 3) постоянство уровня жидкости в капиллярах волюмометров.

Тщательный учет источников приборных погрешностей показал, что рассмотренный метод определения сжимаемости позволяет измерить β_T с ошибкой единичного измерения, не превышающей 1% . Ошибка измерения сжимаемости жидкостей такой величины возникает при самых неблагоприятных условиях: когда погрешности всех параметров, используемых для определения сжимаемости, максимальны и имеют один и тот же знак. Очевидно, что в действительности такая ситуация реализуется нечасто.

В таблице приведены результаты серии из 10 измерений изотермической сжимаемости бензола и отклонения $|\Delta\beta_{T,i}|$ измеренных значений от средней величины

$$\langle\beta_T\rangle, \text{Па}^{-1} = 0.1 \sum_{i=1}^{10} \beta_{T,i} = 92.87 \times 10^{-11}.$$

Статистическая обработка результатов этой серии измерений (по методике [29]) показывает, что с надежностью 0.99 истинное и измеренное значения сжимаемости отличаются не более, чем на 0.4% . Статистическая обработка результатов измерений указывает на разброс, обусловленный

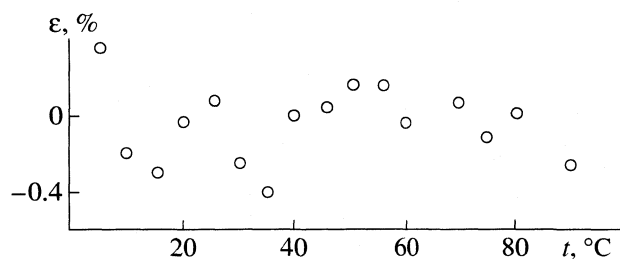


Рис. 3. Относительное отклонение ϵ результатов измерения изотермической сжимаемости β_T воды от данных [17].

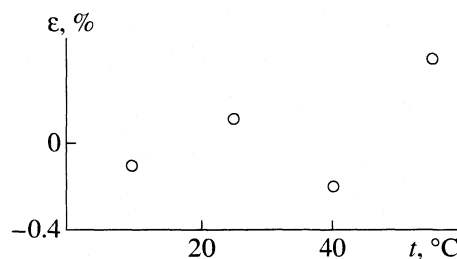


Рис. 4. Относительное отклонение ϵ результатов измерения изотермической сжимаемости β_T четыреххлористого углерода от данных [20].

случайными ошибками, и дает ответа на вопрос о том, имеется ли систематическая ошибка и какова ее величина. Такая информация может быть получена из сопоставления результатов измерения изотермической сжимаемости жидкостей данным и иными методами. При таком сопоставлении сдвиг между поллитермами сжимаемости, а также неидентичность их наклона к оси температур следует связывать в первую очередь с несовершенством применяемой аппаратуры и методики измерения. В работе [30] нами был проведен анализ расхождений в значениях плотности и изотермической сжимаемости наиболее достоверных экспериментальных исследований на примере жидкостей гомологических рядов *n*-алканов и *n*-спиртов в температурном интервале 10–90°C. Итогом анализа явилось выявление факторов, наиболее плохо устранимых в конструкциях dilatометров и потому существенно увеличивающих погрешность измерений: 1) недостаточно хорошие термостатирование и контроль за температурой исследуемой жидкости, 2) испарение исследуемой жидкости из измерительной ячейки и ее загрязнение при проведении эксперимента, 3) использование при измерениях β_T больших перепадов давления ($\Delta p > 10$ атм).

В настоящее время наиболее точно измерена изотермическая сжимаемость воды. Математическая обработка большого числа измерений сжимаемости воды позволила получить интерполяционную формулу, воспроизводящую температурную зависимость изотермической сжимаемости воды при атмосферном давлении с отклонением в 0.25% [17]. Результаты сравнения полученных нами [31] и измеренных в интервале 5–90°C значений сжимаемости [17] представлены на рис. 3. Видно, что расхождения незначительны (не более 0.4%).

На рис. 4 приведено аналогичное сопоставление измеренных нами значений сжимаемости четыреххлористого углерода [4] с данными [20] в интервале 10–60°C. Авторы [20] оценивают ошибку своих измерений β_T в 1% и менее. Как видно из рис. 4,

расхождения между данными [4] и [20] укладываются в 0.4%-ный коридор.

Таким образом, ошибка в измерении сжимаемости на ИОСЖ не превышает 1%, и, по-видимому, в среднем составляет 0,5%.

Измерение всех трех объемных характеристик жидкости проводится в следующей последовательности. Первый отсчет уровня жидкости (h_1) производится при самом низком ее положении в калиброванной части капилляра при атмосферном давлении. Затем температуру увеличивают на ΔT , а давление на Δp так, чтобы тепловое расширение жидкости компенсировалось ее всесторонним сжатием (см. равенство (12)). По достижении термодинамического равновесия производится второй отсчет уровня жидкости в капилляре (h_2). Далее при медленном понижении давления до атмосферного реализуется процесс изотермического расширения. После установления термодинамического равновесного состояния производится третий отсчет уровня жидкости (h_3). Разность уровней жидкостей в капилляре Δh между первым и третьим ее равновесным состоянием при неизменном давлении (атмосферном) используется для вычисления термического коэффициента объемного расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_1} s \frac{\Delta h}{\Delta T} + \alpha_{cr}, \quad (13)$$

здесь V_1 – объем жидкости в волюмометре при первом равновесном состоянии. Объем V_1 рассчитывается по формуле

$$V_1 = V_0 [1 + \alpha_{cr}(T_1 - T_0)] + (h_1 - h_0)s, \quad (14)$$

где V_0 – объем dilatометра до риски на капилляре при температуре калибровки T_0 (обычно 25°C); T_1 – температура первого равновесного состояния; h_0 – положение риски по шкале катетометра. Оценка максимально возможной приборной погрешности измерения термического коэффициента объемного расширения жидкостей при $\Delta T \sim 0.5$ К дала величину менее 2%.

Параметры второго и третьего состояний жидкости в волюмометре являются исходными

для вычисления изотермической сжимаемости по формуле (10), в которой $\Delta h = h_3 - h_2$, а объем V – объем жидкости в волюмометре при третьем равновесном состоянии:

$$V \equiv V_3 = V_0[1 + \alpha_{\text{ст}}(T_3 - T_0)] + (h_3 - h_0)s. \quad (15)$$

Уменьшение объема жидкости ΔV в результате изотермического воздействия определяется равенством (2). Если температуры второго и третьего равновесных состояний не равны ($T_2 \neq T_3$), то в величину ΔV вносят поправку на тепловое расширение жидкости и тогда

$$\Delta V = s(h_3 - h_2) + \alpha(T_3 - T_2)V_3.$$

В итоге рабочая формула (10) для нахождения изотермической сжимаемости принимает вид:

$$\beta_T = [s(h_3 - h_2) + \alpha(T_3 - T_2)V_3] / (V_3 \Delta p) + 0.72\beta_{\text{ст}}. \quad (16)$$

Для определения плотности исследуемой жидкости волюмометры извлекают из кювет, закрывают шлифами, взвешивают и находят массу жидкости. Исходными для вычисления плотности являются объем при первом V_1 (или при третьем V_3) равновесном состоянии. Так как объем волюмометра составляет $\sim 50 \text{ см}^3$, то как показано в [5], это позволяет измерять плотность с погрешностью $(1-2) \times 10^{-3}\%$. Если измерения объемных свойств проводят в широком диапазоне температур, то нет необходимости каждый раз взвешивать волюмометр с жидкостью. Достаточно провести взвешивание и найти плотность для одной из температур. Значения плотности для других температур легко рассчитываются по температурной зависимости α .

Основные результаты выполненных в нашей лаборатории измерений объемных свойств индивидуальных жидкостей и растворов приведены в [4, 31–43].

Автор благодарен В.В. Цепулину за обсуждение текста статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карцев В.Н., Цепулин В.В. Устройство для определения объемных свойств жидкости: А.с. 1332209 СССР // Б.И. 1987. № 31. С. 166.
2. Франтасьев В.П., Шрайбер Л.С. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 3. С. 675.
3. Шрайбер А.С., Куколенко О.Н. // Там же. 1965. Т. 39. № 2. С. 521.
4. Карцев В.Н., Иванов П.К., Теплов В.Г. // Там же. 1975. Т. 49. № 10. С. 2708.
5. Шатеништейн А.И., Яковлева Е.А., Звягинцева Е.Н. и др. Изотопный анализ воды. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 64–166.
6. Millero F.J. Thermodynamics of aqueous systems with industrial applications / Ed. by S.A. Newman. Washington: ACS, 1980. V. 12. P. 581.
7. Абросимов В.К., Королев В.В. // Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы / Под ред. А.М.Кутепова. М.: Наука, 1997. С. 5.
8. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.
9. Физическая акустика / Под ред. У.Мезона. М.: Мир, 1966. Т. 1. 592 с; М.: 1968. Т. 2. 488 с. (Physical Acoustics. Principals and Methods).
10. Tyrer D // J. Chem. Soc. (L.) 1913. V. 103. P. 1675.
11. Бриджмен В.П. Физика высоких давлений. М.; Л.: Изд-во НКТП СССР, 1935. 402 с.
12. Бриджмен В.П. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 300 с.
13. Hayward A.T. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1971. V. 4. P. 938.
14. Шахпаранов М.И. // Современные проблемы физической химии. 1970. Т. 5. С. 3.
15. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
16. Rihard A.J., Rogers K.S. // Can. J. Chem. Phys. 1971. V. 49. № 24. P. 3956.
17. Kell G.S. // J. Chem. Eng. Data 1970. V. 15. № 1. P. 119.
18. Fine P. A., Millero F.J. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 10. P. 5529.
19. Millero F.J., Curry R.W., Drost-Hansen W. // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. № 4. P. 422.
20. Pena M.D., McGlashan M.L. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 12. P. 2018.
21. Pena M.D., McGlashan M.L. // Ibid. 1961. V. 57. № 9. P. 1511.
22. Wagenberth H., Blanke W. // PTB-Mitt. 1971. V. 6. P. 412.
23. Скарре О.К., Димиденко С. Т., Бродский А.И. // Журн. физ. химии. 1937. Т.9. № 1. С.152.
24. Физические методы органической химии. Т. 1 / Под ред. А.М. Вайсбергера. 1950.
25. Стекланные жидкостные термометры (ртутные и нертутные). Каталог-справочник. М: ОНТИ по приборостроению, средствам автоматизации и системам управления, 1966. 212 с.
26. Лурье А.И. Пространственные задачи теории упругости. М.: Г.И. техн.-теор. лит-ры, 1955. 492с.
27. Millero F.J., Lepple F.K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 3. P. 946.
28. Еремина Б.Г. Растворимость одноатомных газов и азота Л.: Изд-во ЛГУ, 1950. 119 с.
29. Кассандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970. 104с.
30. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2158.
31. Карцев В.Н., Самойлов О.Я., Забелин В.А. // Там же. 1979. Т. 53. № 3. С. 757.

32. Карцев В.Н. // Там же. 1976. Т. 50. № 3. С. 764.
33. Карцев В.Н., Андрющенко Н. А // Там же. 1977. Т. 51. № 6. С. 1563.
34. Карцев В.Н., Забелин В.А. // Там же. 1978. Т. 52. № 8. С. 2113.
35. Карцев В.Н., Забелин В.А., Самойлов О.Я. // Там же. 1979. Т. 53. № 7. С. 1774.
36. Самойлов О.Я., Карцев В.Н., Забелин В.А. // Там же. 1979. Т. 53. № 7. С. 1846.
37. Буслаева М. Н., Карцев В.Н., Дудникова К.Т. // Там же. 1982. Т. 56. № 5. С. 1254.
38. Карцев В.Н., Буслаева М.Н., Цепулин В.В., // Там же. 1984. Т. 58. № 11. С. 2687.
39. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Амелин В.Г. и др. // Там же. 1986. Т. 60. № 1. С. 232.
40. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2233.
41. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Маркова В.Г. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2236.
42. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Разумова А.Б. // Там же. 1994. Т. 68. № 10. С. 1915.
43. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Цепулин В.В. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2285.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 76, 2002 г.

- Абакумов Г.А. 1722–1724 (1562–1564)
Абакумова Н.А. 271–277 (211–217)
Аббасов А.А. 1758–1764 (1591–1596)
Аббасова М.Т. 2194–2198 (1993–1997)
Абрамова Е.В. 1790–1793 (1621–1624)
Абросимов В.К. 1337–1338, 1940–1944, 2166–2171 (1203–1204, 1759–1763, 1968–1972)
Агабеков В.Е. 1634–1638 (1476–1480)
Агамамедова Л.М. 2194–2198 (1993–1997)
Агельменев М.Е. 1886–1888 (1713–1714)
Адекенов С.М. 206–209 (146–149)
Азарова О.В. 1866–1870 (1693–1697)
Азатян В.В. 775–784 (677–686)
Айткеева Ч.А. 824–828 (724–728)
Акопов А.В. 2160–2165 (1962–1967)
Аксельрод Б.М. 199–205, 562–564 (139–145, 482–484)
Алдабергенов М.К. 893–897 (791–795)
Александровский В.В. 1531–1534 (1383–1386)
Алексеев А.С. 898–904 (796–801)
Алексеев Н.А. 1647–1653 (1489–1495)
Алексеева О.В. 628–631 (542–545)
Алимжанов М.И. 420–423 (347–350)
Аллахвердов Г.Р. 1866–1870 (1693–1697)
Амелин А.Н. 2070–2073 (1884–1887)
Амелина Ж.С. 2070–2073 (1884–1887)
Ананьева Г.А. 1077–1081, 2286–2288 (964–968, 2080–2081)
Андреев Л.А. 1711–1714, 1855–1861 (1552–1555, 1684–1689)
Андреев Ю.Я. 98–103, 338–343 (85–89, 274–279)
Андрианов В.Г. 1141–1144 (1025–1027)
Антина Е.В. 1595–1599 (1441–1444)
Антипова М.Л. 271–277, 1924–1929 (211–217, 1744–1749)
Аполонник Н.В. 743–747 (651–655)
Апоян С.А. 846–850 (746–749)
Арбузова Н.В. 658–663 (572–576)
Арутюнян М.М. 1274–1276 (1144–1146)
Арутюнян Р.С. 846–850 (746–749)
Архинчеева С.И. 951–953 (846–848)
Арцутанов Н.Ю. 1629–1633 (1472–1475)
Арчаков И.Ю. 1179–1185 (1054–1060)
Аткешева Л.Ф. 1314–1317, 1510–1513, 2251–2254 (1182–1185, 1364–1367, 2047–2050)
Афанаскина Т.В. 1895–1897 (1721–1723)
Бавер А.И. 1802–1805 (1633–1636)
Баграташвили В.Н. 1503–1509 (1357–1363)
Баделин В.Г. 1299–1302, 1940–1944 (1168–1171, 1759–1763)
Баев А.К. 621–627, 704–710 (535–541, 614–619)
Бажанов А.В. 858–861 (757–760)
Баженова Е.В. 94–97 (81–84)
Бажиков К.Т. 1886–1888 (1713–1714)
Базулев А.Н. 2057–2061 (1872–1876)
Баймиструк В.А. 210–216 (150–156)
Бакулина А.Ю. 1082–1087 (969–974)
Бакунцева М.В. 2090–2093 (1903–1905)
Балабаев Н.К. 1988–1992, 2002–2006, 2007–2011 (1806–1809, 1819–1823, 1824–1828)
Балабаева Р.Ф. 2276–2277 (2070–2071)
Балакаева Г.Т. 893–897 (791–795)
Баланцева Е.В. 1595–1599 (1441–1444)
Банзаракшеев Н.Ю. 951–953 (846–848)
Бардина И.А. 1802–1805 (1633–1636)
Бартел Й. 1016–1018 (903–905)
Батаев В.А. 1912–1923 (1732–1743)
Безарашвили Г.С. 521–523 (443–445)
Беззубов А.А. 541–545 (462–466)
Бейлерян Н.М. 846–850 (746–749)
Бекмирзаева Г.З. 1671–1673 (1512–1514)
Белащенко Д.К. 533–540, 1444–1452, 1618–1628 (454–461, 1302–1310, 1461–1471)
Белеванцев В.И. 608–614, 1067–1076 (524–529, 954–963)
Белицкий И.А. 1560–1564 (1406–1410)
Бельнов В.К. 515–517, 1124–1131 (437–439, 1009–1015)
Белякова Л.Д. 1674–1681 (1515–1522)
Березин Б.Д. 692–698 (603–609)
Березин М.Б. 1595–1599 (1441–1444)
Березкин В.Г. 1277–1282 (1147–1152)
Березовский Г.А. 1387–1391 (1246–1250)
Бессергенов В.Г. 1387–1391 (1246–1250)
Бессонов В.В. 1988–1992 (1806–1809)
Благодеров Л.А. 70–75 (59–63)
Блинов А.В. 909–911, 1889–1891 (806–808, 1715–1717)
Блохина С.В. 628–631 (542–545)
Бобров М.Ф. 1088–1093, 1459–1467 (975–980, 1316–1324)
Богданов А.А. 2027–2032 (1843–1848)
Богданова А.К. 711–718 (620–626)
Богданович Н.Г. 1806–1811 (1637–1642)
Болдырев В.В. 1052–1058 (939–945)
Болодян И.А. 775–784 (677–686)
Болталиня О.В. 541–545 (462–466)

- Большов Л.А. 805–809, 1744–1747 (707–710, 1578–1580)
 Бондарев Н.В. 416–419, 1059–1066, 1418–1423 (343–346, 946–953, 1277–1282)
 Бондарева А.С. 1739–1743, 2282–2285 (1573–1577, 2076–2079)
 Борисов Ю.А. 727–731, 1003–1008 (635–639, 892–896)
 Боровков А.В. 1924–1929 (1744–1749)
 Бородкин Г.С. 724–726 (632–634)
 Бочкарев А.В. 1489–1494 (1345–1349)
 Бродская Е.Н. 494–499 (418–422)
 Брыкина Г.Д. 1895–1897 (1721–1723)
 Буданова Е.М. 667–671, 1246–1254 (580–584, 1119–1126)
 Будников Е.Ю. 554–561 (475–481)
 Булгаровская И.В. 356–361 (291–295)
 Буренкова Л.Н. 1044–1047 (932–934)
 Буркат Т.М. 1324–1327 (1191–1193)
 Бурмистров В.А. 1531–1534 (1383–1386)
 Буровцева С.В. 1268–1273 (1139–1143)
 Бурылёв Б.П. 1023–1026 (911–914)
 Бутман М.Ф. 22–28, 381–384 (14–19, 315–317)
 Быкова В.В. 1077–1081, 2286–2288 (964–968, 2080–2081)
- Вагин А.И. 658–663 (572–576)
 Валеева А.А. 1392–1398 (1251–1257)
 Валеева Ф.Г. 2042–2046 (1858–1862)
 Ванин А.А. 494–499 (418–422)
 Варенцова О.В. 67–69 (56–58)
 Вартапетян Р.Ш. 1682–1690, 2094–2095 (1523–1531, 1906–1907)
 Варущенко Р.М. 632–637, 824–828, 1027–1033 (546–551, 724–728, 915–921)
 Васильев М.А. 2090–2093 (1903–1905)
 Васильева И.А. 2276–2277 (2070–2071)
 Васильева И.В. 84–89 (71–76)
 Васильева Н.Ю. 2080–2084 (1893–1897)
 Васильева Ю.А. 1277–1282 (1147–1152)
 Васюткин Н.Ф. 319–324 (257–262)
 Ватолин Н.А. 217–220, 424–428, 1366–1370 (157–160, 351–355, 1225–1229)
 Ващенко В.В. 1960–1964 (1779–1783)
 Вдовин Г.К. 510–514 (432–436)
 Вдовиченко В.Ю. 724–726 (632–634)
 Величкина Л.М. 658–663 (572–576)
 Вережинская Р.Л. 1324–1327 (1191–1193)
 Верещак В.Г. 90–93 (77–80)
 Веселков А.Н. 1495–1502 (1350–1356)
 Веселков Д.А. 1495–1502 (1350–1356)
 Виноградов В.А. 94–97 (81–84)
 Виноградова О.А. 2247–2250 (2044–2046)
 Вишневская Г.П. 874–882 (773–781)
 Владимиров А.В. 2181–2184 (1981–1984)
 Влаев Л.Т. 1591–1594 (1437–1440)
 Власов А.В. 1965–1969 (1784–1788)
- Власов В.А. 1643–1646 (1485–1488)
 Водолажский К.Б. 1970–1974 (1789–1793)
 Водянкина О.В. 1407–1411, 1412–1415 (1266–1270, 1271–1274)
 Возженников В.М. 356–361 (291–295)
 Волков А.В. 429–432 (356–359)
 Волков В.Л. 829–833 (729–733)
 Волкова Т.В. 2181–2184 (1981–1984)
 Волощук А.М. 1674–1681 (1515–1522)
 Воробьев И.И. 632–637 (546–551)
 Воробьев П.Н. 67–69, 999–1002, 2142–2144 (56–58, 888–891, 1945–1947)
 Воробьева Л.М. 1674–1681 (1515–1522)
 Воронин В.И. 210–216 (150–156)
 Воронкина Н.И. 1970–1974 (1789–1793)
 Воскресенский Н.М. 1124–1131 (1009–1015)
 Восмериков А.В. 658–663 (572–576)
 Вусович О.В. 2080–2084 (1893–1897)
 Вылегжанина Н.Н. 2033–2036 (1849–1852)
 Выходец В.Б. 2263–2269 (2058–2063)
 Выюгин А.И. 1145–1147, 1334–1336, 1595–1599, 1735–1738 (1028–1030, 1200–1202, 1441–1444, 1569–1572)
- Гаврилова Л.Я. 210–216 (150–156)
 Гавричев К.С. 94–97 (81–84)
 Гагарин С.Г. 810–814 (711–715)
 Гайнудинов И.И. 1082–1087 (969–974)
 Галлямов М.О. 1634–1638 (1476–1480)
 Галушак М.А. 362–368 (296–302)
 Гальперин Л.Н. 405–409 (332–336)
 Ганичева Н.В. 2151–2153 (1953–1955)
 Гарькин В.П. 1654–1659 (1496–1501)
 Гасанова Л.М. 1758–1764 (1591–1596)
 Гелис В.М. 1283–1288 (1153–1157)
 Гениева С.Д. 1591–1594 (1437–1440)
 Герасев А.П. 221–226 (161–166)
 Гитина Р.М. 356–361 (291–295)
 Глибин Е.Н. 2015–2020 (1832–1836)
 Гогелашвили Г.Ш. 2094–2095 (1906–1906)
 Годунов И.А. 1912–1923 (1732–1743)
 Голованов В.И. 1009–1015 (897–902)
 Голованов Р.Ю. 260–264 (200–204)
 Головкин А.В. 678–684 (591–596)
 Голубков В.В. 562–564 (482–484)
 Гольева В.Е. 1436–1443 (1295–1301)
 Гончаров В.Б. 1610–1617 (1454–1460)
 Горбатов В.В. 834–837 (734–737)
 Горичев И.Г. 1019–1022 (906–910)
 Горленко Л.Е. 442–450 (368–375)
 Городынский В.А. 123–129 (107–113)
 Горшенев В.Н. 1119–1123 (1005–1008)
 Горюнов А.С. 1303–1309 (1172–1177)
 Горюшкин В.Ф. 2280–2281 (2074–2075)
 Горячева В.И. 1748–1753 (1581–1586)

- Горячева И.Ю. 699–703, 1790–1793 (610–613, 1621–1624)
 Господинов Г.Г. 1591–1594 (1437–1440)
 Грабчук А.Д. 90–93 (77–80)
 Градобоев М.Н. 471–475, 732–734 (396–400, 640–642)
 Грибков А.А. 2172–2180 (1973–1980)
 Григорьев В.В. 554–561 (475–481)
 Григорьев Г.А. 1866–1870 (1693–1697)
 Григорьева О.Б. 927–931 (824–827)
 Григорян В.В. 846–850 (746–749)
 Григорян Дж.Д. 846–850 (746–749)
 Григорян М.В. 846–850 (746–749)
 Гринева О.В. 862–867, 1945–1948 (761–766, 1764–1767)
 Гринцевич Е.Э. 1514–1520 (1368–1373)
 Громов В.В. 352–355, 524–526, 1715–1718 (288–290, 446–448, 1556–1558)
 Громова Г.Л. 1277–1282 (1147–1152)
 Гроховская Т.Е. 1503–1509 (1357–1363)
 Грунин Ю.Б. 2094–2095 (1906–1907)
 Грушова Е.И. 1472–1475 (1329–1331)
 Гулиев Т.М. 104–108, 748–751 (90–94, 656–659)
 Гулиш О.К. 541–545 (462–466)
 Гулямова Д.Б. 1468–1471 (1325–1328)
 Гусев А.И. 1392–1398 (1251–1257)
 Гусева Г.Б. 1595–1599 (1441–1444)
 Гусева Л.Н. 1822–1835 (1653–1665)
- Даванков В.А. 937–942, 1674–1681, 1682–1690 (833–837, 1515–1522, 1523–1531)
 Давыдова О.В. 1847–1850 (1676–1679)
 Давыдова О.И. 1145–1147 (1028–1030)
 Дакар Г.М. 862–867, 1945–1948 (761–766, 1764–1767)
 Даутов А.Л. 1884–1885 (1711–1712)
 Демин А.А. 1132–1136 (1016–1020)
 Демирская О.В. 1331–1333 (1197–1199)
 Денисов Д.А. 2110–2113 (1915–1918)
 Денисов Н.Т. 1851–1854 (1680–1683)
 Десятник В.Н. 789–794 (691–696)
 Дикусар Е.А. 1634–1638 (1476–1480)
 Дмитриева Н.Г. 67–69, 999–1002, 2142–2144 (56–58, 888–891, 1945–1947)
 Дмитрук А.Ф. 647–652 (561–566)
 Довгий О.Я. 362–368 (296–302)
 Долгоносков А.М. 344–349, 1107–1112, 2216–2220 (280–285, 993–998, 2015–2019)
 Долотова Е.В. 1235–1245 (1109–1118)
 Домнин И.Н. 898–904 (796–801)
 Дорфман Я.А. 61–66 (50–55)
 Дрецинский А.В. 2015–2020 (1832–1836)
 Дробот Н.Ф. 94–97 (81–84)
 Дробышевский А.М. 1647–1653 (1489–1495)
 Дронников В.В. 2052–2056 (1868–1871)
 Дружинина А.И. 632–637, 824–828 (546–551, 724–728)
 Друшляк Т.Г. 1960–1964 (1779–1783)
 Дубровин А.А. 868–873 (767–772)
- Душина С.В. 1383–1386 (1242–1245)
 Дьяконов Г.С. 2204–2211 (2003–2010)
 Дьяченко О.А. 1436–1443 (1295–1301)
 Дэвис Д.Б. 1495–1502 (1350–1356)
 Дятлов В.А. 94–97 (81–84)
- Егоров А.И. 2085–2089 (1898–1902)
 Едильбаева С.Т. 374–375 (308–309)
 Ежов Ю.С. 883–887 (782–786)
 Езин А.Н. 510–514 (432–436)
 Емельянов В.П. 1806–1811 (1637–1642)
 Емельянова Г.И. 442–450 (368–375)
 Ермаков Д.Ю. 757–760 (665–668)
 Ермаков К.В. 471–475 (396–400)
 Ермакова М.А. 757–760 (665–668)
 Ермошин В.А. 1255–1260 (1127–1131)
 Ерофеев В.И. 1034–1037 (922–925)
 Ершов Ю.А. 834–837, 1822–1835 (734–737, 1653–1665)
 Ефанова Е.Ю. 2228–2231 (2026–2029)
 Ефимов Г.В. 2062–2065 (1877–1880)
 Ефремова Л.С. 2166–2171 (1968–1972)
- Жавнерко Г.К. 1634–1638 (1476–1480)
 Жапова Ц. 664–666 (577–579)
 Жебентяев А.И. 1647–1653 (1489–1495)
 Жердев В.П. 1077–1081, 2286–2288 (964–968, 2080–2081)
 Жильцова Е.П. 2037–2041 (1853–1857)
 Жорин В.А. 54–60, 254–259, 1137–1140 (44–49, 194–199, 1021–1024)
 Журавлев В.И. 2154–2159 (1956–1961)
 Журавлева Т.С. 761–765 (669–672)
- Забродин В.А. 405–409 (332–336)
 Завадский А.В. 2278–2279 (2072–2073)
 Загладько Е.А. 1797–1801 (1628–1632)
 Заев Е.Е. 912–914 (809–811)
 Зайцев А.И. 33–44, 2129–2136 (24–34, 1933–1940)
 Зайцева И.С. 416–419 (343–346)
 Зайцева Н.А. 278–283 (218–223)
 Зайцева Н.Е. 33–44, 2129–2136 (24–34, 1933–1940)
 Закиров Д.Р. 429–432 (356–359)
 Залялиева С.В. 1671–1673 (1512–1514)
 Захарова Г.С. 829–833 (729–733)
 Захарова Л.Я. 2037–2041, 2042–2046 (1853–1857, 1858–1862)
 Захарченко Н.И. 1213–1220 (1088–1094)
 Зверев А.В. 476–480 (401–404)
 Зверев В.В. 476–480, 1228–1234 (401–404, 1102–1108)
 Зеленецкий А.Н. 1137–1140 (1021–1024)
 Зеленин О.Ю. 429–432 (356–359)
 Зеленина Л.Н. 820–823 (720–723)
 Зеленов В.И. 1274–1276 (1144–1146)
 Зеляев И.А. 992–995, 996–998 (881–884, 885–887)
 Земцова М.Н. 927–931 (824–827)

- Золотарев Ю.А. 727–731 (635–639)
Золотухина Е.В. 1812–1817 (1643–1648)
Зонхоева Э.Л. 951–953 (846–848)
Зорин В.Е. 1780–1783, 1784–1789 (1612–1615, 1616–1620)
Зубенко В.В. 352–355 (288–290)
Зув Ю.Ф. 2033–2036 (1849–1852)
Зульфугарова С.З. 1758–1764 (1591–1596)
Зябкина О.А. 834–837 (734–737)
Зяблов А.Н. 1310–1313 (1178–1181)
- Ибрагимова А.Р. 2042–2046 (1858–1862)
Ибраимова Ж.У. 61–66 (50–55)
Иванов Е.В. 1337–1338, 1940–1944, 2166–2171 (1203–1204, 1759–1763, 1968–1972)
Иванов М.А. 719–723 (627–631)
Иванова Н.Г. 1337–1338 (1203–1204)
Иванова О.П. 761–765 (669–672)
Игнатъева Н.Ю. 1503–1509 (1357–1363)
Икорский В.Н. 1387–1391 (1246–1250)
Исаев А.Н. 2221–2227 (2020–2025)
Исаева В.А. 2151–2153 (1953–1955)
Исаева О.Ю. 1416–1417 (1275–1276)
Исаева Ю.П. 1666–1670 (1507–1511)
Исламова Н.И. 1141–1144, 1772–1775 (1025–1027, 1604–1607)
Ищенко Е.В. 2090–2093 (1903–1905)
Ищенко С.Я. 471–475, 732–734 (396–400, 640–642)
- Кабакоева Е.Н. 416–419 (343–346)
Кабанов А.А. 227–232, 1719–1721 (167–172, 1559–1561)
Кабулов Б.Д. 1671–1673 (1512–1514)
Кажева О.Н. 1436–1443 (1295–1301)
Казаков С.В. 137–138, 1377–1382 (121–122, 1236–1241)
Казаченко В.П. 2085–2089 (1898–1902)
Калабин Г.А. 1881–1883 (1708–1710)
Калинина Л.М. 2247–2250 (2044–2046)
Камелова Г.П. 1186–1192, 1193–1197 (1061–1067, 1068–1072)
Карабаш А.Г. 1806–1811 (1637–1642)
Каргов С.И. 1847–1850 (1676–1679)
Карева Е.И. 1339–1342 (1205–1208)
Карцев В.Н. 1016–1018 (903–905)
Карякин Н.В. 420–423, 992–995, 996–998, 1186–1192, 1193–1197, 1268–1273, 1399–1402, 1739–1743, 2282–2285 (347–350, 881–884, 885–887, 1061–1067, 1068–1072, 1139–1143, 1258–1261, 1573–1577, 2076–2079)
Касенов Б.К. 206–209, 374–375, 2126–2128 (146–149, 308–309, 1930–1932)
Касьяненко Н.А. 2021–2026, 2027–2032 (1837–1842, 1843–1848)
Катышев С.Ф. 789–794 (691–696)
Кебец П.А. 1639–1642 (1481–1484)
Кеншинбаев Н.К. 1884–1885 (1711–1712)
Керн А.П. 1059–1066 (946–953)
- Кесслер Ю.М. 271–277, 1924–1929 (211–217, 1744–1749)
Кештов М.Л. 761–765 (669–672)
Кинчин А.Н. 1424–1430, 1772–1775 (1283–1289, 1604–1607)
Киреев С.Г. 2278–2279 (2072–2073)
Кировская И.А. 667–671, 1246–1254 (580–584, 1119–1126)
Киселев М.Р. 54–60, 254–259, 1137–1140 (44–49, 194–199, 1021–1024)
Кисленко В.Н. 500–504, 505–509 (423–427, 428–431)
Клепиков В.В. 199–205 (139–145)
Клещева Н.А. 1277–1282 (1147–1152)
Клименко И.В. 761–765 (669–672)
Клинов А.В. 2204–2211 (2003–2010)
Клопов В.И. 260–264 (200–204)
Клушин В.Н. 2278–2279 (2072–2073)
Клюева М.Е. 692–698 (603–609)
Клюшник Б.Н. 1980–1987 (1798–1805)
Князев А.В. 420–423 (347–350)
Князева А.А. 1412–1415 (1271–1274)
Князева Е.Е. 948–950 (843–845)
Кобелева С.И. 1851–1854 (1680–1683)
Коботаева Н.С. 2212–2215 (2011–2014)
Ковалева Н.В. 1802–1805 (1633–1636)
Ковалевская Ю.А. 1560–1564 (1406–1410)
Коваленко Ю.Н. 1975–1979, 1980–1987 (1794–1797, 1798–1805)
Коваль Л.М. 1034–1037 (922–925)
Ковальчук А.В. 1956–1959 (1775–1778)
Козин Л.Ф. 711–718 (620–626)
Козлов А.Г. 1847–1850 (1676–1679)
Козлова М.С. 1186–1192, 1193–1197, 1399–1402 (1061–1067, 1068–1072, 1258–1261)
Козлова Ю.М. 1600–1604 (1445–1449)
Козырева О.В. 1722–1724 (1562–1564)
Козыркин Б.И. 996–998 (885–887)
Кокиашвили Н.Г. 521–523 (443–445)
Кокибасова Г.Т. 893–897 (791–795)
Колесов Ю.Р. 405–409 (332–336)
Колкер А.М. 1424–1430, 1772–1775 (1283–1289, 1604–1607)
Колядина О.А. 905–908 (802–805)
Комиссаров В.Д. 2074–2079 (1888–1892)
Кондратов С.А. 433–436 (360–363)
Конев Д.В. 2240–2246 (2037–2043)
Коновалов В.В. 932–936 (828–832)
Копылов В.С. 1806–1811 (1637–1642)
Копылова В.Д. 2070–2073 (1884–1887)
Копылова Т.Н. 2080–2084 (1893–1897)
Копышев А.М. 2021–2026 (1837–1842)
Корнева М.А. 420–423 (347–350)
Корнилов А.Н. 2103–2109 (1909–1914)
Корнилов В.В. 2002–2006 (1819–1823)
Корноухов В.Н. 1283–1288 (1153–1157)

- Коровицына Л.Л. 658–663 (572–576)
 Коробков В.И. 743–747 (651–655)
 Коробков М.С. 724–726 (632–634)
 Коробов Ю.М. 724–726 (632–634)
 Королев В.В. 909–911, 1889–1891 (806–808, 1715–1717)
 Королев В.П. 237–245, 246–253, 265–270 (177–185, 186–193, 205–210)
 Королева Л.А. 313–318 (251–256)
 Корсаков В.Г. 84–89, 1629–1633 (71–76, 1472–1475)
 Кортиков В.Е. 1739–1743, 2282–2285 (1573–1577, 2076–2079)
 Корункова О.В. 546–553 (467–474)
 Корябкина Е.Н. 1489–1494 (1345–1349)
 Космотынская Ю.В. 2027–2032 (1843–1848)
 Костенко Н.Б. 1023–1026 (911–914)
 Костиков В.И. 1583–1590 (1429–1436)
 Костромитина М.Б. 1124–1131 (1009–1015)
 Косяков В.И. 815–819 (716–719)
 Котов Б.В. 356–361 (291–295)
 Котова Д.Л. 1328–1330, 2247–2250 (1194–1196, 2044–2046)
 Коцюбинская О.И. 948–950 (843–845)
 Кочанов В.П. 615–620 (530–534)
 Кочергина Л.А. 429–432 (356–359)
 Кочеткова Е.А. 1806–1811 (1637–1642)
 Кравченко Т.А. 1812–1817, 2240–2246 (1643–1648, 2037–2043)
 Кравчун С.Н. 632–637 (546–551)
 Красиков Н.Н. 567–568 (488–489)
 Красногорская Н.Н. 1416–1417 (1275–1276)
 Краюхина М.А. 1660–1665 (1502–1506)
 Кренев В.А. 94–97 (81–84)
 Кригер Ю.Г. 1173–1178 (1048–1053)
 Крицкая Е.Б. 1023–1026 (911–914)
 Кротов А.Г. 1048–1051 (935–938)
 Крупин П.В. 2074–2079 (1888–1892)
 Крылов Е.А. 1268–1273 (1139–1143)
 Крылова И.В. 1038–1043, 1476–1484 (926–931, 1332–1340)
 Крысанов В.А. 1812–1817, 2240–2246 (1643–1648, 2037–2043)
 Крысанова Т.А. 1328–1330 (1194–1196)
 Кувшинов Г.Г. 757–760 (665–668)
 Кудин Л.С. 22–28, 381–384 (14–19, 315–317)
 Кудрявцев Д.Б. 2037–2041 (1853–1857)
 Кудрявцева Л.А. 2033–2036, 2037–2041, 2042–2046 (1849–1852, 1853–1857, 1858–1862)
 Кудряшов С.Ю. 937–942 (833–837)
 Кузнецов В.А. 116–122 (101–106)
 Кузнецов В.С. 1077–1081, 2286–2288 (964–968, 2080–2081)
 Кузнецов С.М. 1009–1015 (897–902)
 Кузнецова Е.Е. 2070–2073 (1884–1887)
 Кузнецова Е.М. 976–991, 1159–1172 (866–880, 1035–1047)
 Кузьмин М.Г. 1235–1245 (1109–1118)
 Кузьмина К.А. 1639–1642 (1481–1484)
 Кулагина Т.Г. 1572–1576 (1418–1422)
 Куликов Б.А. 376–378, 954–956 (310–312, 849–851)
 Куликов О.В. 1605–1609 (1450–1453)
 Куликова Н.В. 954–956 (849–851)
 Куликова Т.И. 921–926, 1703–1707 (818–823, 1544–1548)
 Кульясов А.Т. 206–209 (146–149)
 Кульга Г.Я. 1583–1590 (1429–1436)
 Куприянов А.С. 858–861 (757–760)
 Курамшина Г.М. 959–960 (999–1004)
 Курбанбеков Э. 1674–1681 (1515–1522)
 Курбатова С.В. 927–931 (824–827)
 Курина Л.Н. 1407–1411, 1412–1415 (1266–1270, 1271–1274)
 Куркин В.А. 1691–1696 (1532–1537)
 Курочкина Г.Н. 1113–1118 (999–1004)
 Курумчин Э.Х. 510–514 (432–436)
 Кустов А.В. 265–270, 451–454 (205–210, 376–379)
 Кустов А.Л. 1892–1894 (1718–1720)
 Кутуля Л.А. 1956–1959, 1960–1964 (1775–1778, 1779–1783)
 Куценок И.Б. 1748–1753 (1581–1586)
 Кушнарев Д.Ф. 1881–1883 (1708–1710)
 Кушнер Т.М. 369–373 (303–307)
 Кюнцель И.А. 1431–1435 (1290–1294)
 Лавренова Л.Г. 1387–1391 (1246–1250)
 Ладычук Д.В. 2094–2095 (1906–1907)
 Лантушенко А.О. 1495–1502 (1350–1356)
 Ланшина Л.В. 1794–1796 (1625–1627)
 Лапшин В.Б. 1901–1903 (1727–1729)
 Ларина В.Н. 1186–1192, 1193–1197, 1399–1402 (1061–1067, 1068–1072, 1258–1261)
 Ларина О.В. 1059–1066 (946–953)
 Ларионов О.Г. 927–931, 1674–1681 (824–827, 1515–1522)
 Лебедев Б.В. 1572–1576 (1418–1422)
 Лебедев Ю.Я. 109–115 (95–100)
 Лебедева Е.Ю. 1337–1338, 1940–1944, 2166–2171 (1203–1204, 1759–1763, 1968–1972)
 Лебедева Н.Ш. 1145–1147, 1334–1336, 1735–1738, 1889–1891 (1028–1030, 1200–1202, 1569–1572, 1715–1717)
 Лебедева О.Е. 948–950 (843–845)
 Левинский А.И. 152–153 (134–135)
 Левшин Л.В. 699–703 (610–613)
 Лежава С.А. 2280–2281 (2074–2075)
 Леменовский Д.А. 471–475, 732–734 (396–400, 640–642)
 Лемметюйнен Х. 898–904 (796–801)
 Лефёдова О.В. 1048–1051 (935–938)
 Лещев С.М. 1765–1771 (1597–1603)
 Липсон А.Г. 116–122 (101–106)
 Лисин В.Л. 719–723 (627–631)
 Лифанова Н.В. 2154–2159 (1956–1961)
 Лишен Ван 2137–2141 (1941–1944)
 Локштанов С.Е. 1094–1100 (981–986)

- Ломова Т.Н. 653–657, 692–698 (567–571, 603–609)
 Ломовской В.А. 1715–1718 (1556–1558)
 Лось Е.Б. 376–378, 954–956 (310–312, 849–851)
 Луговская И.Г. 1038–1043 (926–931)
 Лукашенко С.С. 2037–2041 (1853–1857)
 Лукьянов Б.С. 724–726 (632–634)
 Лундин А.Г. 1780–1783, 1784–1789 (1612–1615, 1616–1620)
 Лунин В.В. 442–450, 967–975, 1476–1484, 1503–1509
 (368–375, 857–865, 1332–1340, 1357–1363)
 Луцк В.И. 842–845 (742–745)
 Луцк А.И. 2160–2165 (1962–1967)
 Лушов А.А. 541–545 (462–466)
 Лысенко В.А. 2199–2203 (1998–2002)
 Лященко А.К. 767–768, 1949–1955 (674–675, 1768–
 1774)
 Магомедбеков У.Г. 672–677 (585–590)
 Магомедбеков Э.П. 1489–1494 (1345–1349)
 Магомедов М.Н. 139–141, 752–756, 785–788, 2066–2069
 (123–125, 660–664, 687–690, 1881–1883)
 Мазо М.А. 1988–1992 (1806–1809)
 Макаренко Н.П. 921–926, 1703–1707 (818–823, 1544–
 1548)
 Макаров А.В. 1268–1273 (1139–1143)
 Макаров Г.В. 1019–1022 (906–910)
 Макитра Р.Г. 1797–1801 (1628–1632)
 Макотченко Е.В. 569–571 (490–492)
 Макшина Е.В. 1892–1894 (1718–1720)
 Малкова А.С. 638–641 (552–555)
 Малкова О.В. 1141–1144 (1025–1027)
 Малыгин А.В. 2204–2211 (2003–2010)
 Малышев В.Л. 527–532 (449–453)
 Мамаев В.М. 471–475, 732–734 (396–400, 640–642)
 Мамонтов М.Н. 29–32, 642–646 (20–23, 556–560)
 Манин Н.Г. 237–245, 246–253 (177–185, 186–193)
 Мантров С.Н. 838–841 (738–741)
 Маракулина Е.А. 888–892 (787–790)
 Маргулис И.М. 1871–1880 (1698–1707)
 Маргулис М.А. 1871–1880 (1698–1707)
 Матвеев В.К. 313–318, 2154–2159 (251–256, 1956–1961)
 Матвеева М.В. 1310–1313 (1178–1181)
 Матвиенко А.Г. 647–652 (561–566)
 Махмутова Г.Ш. 1503–1509 (1357–1363)
 Медведева Л.В. 410–415 (337–342)
 Межевой И.Н. 1299–1302 (1168–1171)
 Мельников В.П. 1318–1323 (1186–1190)
 Мельников Г.В. 699–703, 912–914, 1790–1793 (610–613,
 809–811, 1621–1624)
 Мельниченко Н.А. 858–861 (757–760)
 Метелева Ю.В. 1708–1710 (1549–1551)
 Метелица Д.И. 1514–1520 (1368–1373)
 Мизитов Е.Л. 442–450 (368–375)
 Микубаева Е.В. 2212–2215 (2011–2014)
 Миловская Л.С. 2240–2246 (2037–2043)
 Милюков В.А. 476–480 (401–404)
 Миляев В.А. 898–904 (796–801)
 Минахметов Р.А. 1691–1696 (1532–1537)
 Миргород Ю.А. 130–133, 1776–1779 (114–117, 1608–
 1611)
 Миргородская А.Б. 2033–2036 (1849–1852)
 Мирзаи Д.И. 104–108 (90–94)
 Миронов И.В. 569–571 (490–492)
 Михайлов И.В. 306–312, 735–742 (245–250, 643–650)
 Михайлова М.С. 638–641 (552–555)
 Михайловский К.В. 1145–1147 (1028–1030)
 Михаленко И.И. 600–607 (516–523)
 Михеев Ю.А. 1822–1835 (1653–1665)
 Мовчан Н.И. 1485–1488 (1341–1344)
 Могутнов Б.М. 2129–2136 (1933–1940)
 Моисеев Г.К. 217–220, 424–428, 1366–1370 (157–160,
 351–355, 1225–1229)
 Мойсейчук К.Л. 1634–1638 (1476–1480)
 Мойсов Л.П. 1023–1026 (911–914)
 Мологин Д.А. 1975–1979, 1980–1987 (1794–1797, 1798–
 1805)
 Монаенкова А.С. 2280–2281 (2074–2075)
 Монрель М.М. 743–747 (651–655)
 Морощкина Е.Б. 2015–2020 (1832–1836)
 Мосиенко Б.А. 1521–1524 (1374–1376)
 Мочалин В.Н. 2160–2165 (1962–1967)
 Мулдахметов З.М. 1886–1888 (1713–1714)
 Муминов С.З. 1468–1471 (1325–1328)
 Муравьев С.Д. 2052–2056 (1868–1871)
 Муринов К.Ю. 905–908 (802–805)
 Муринов Ю.И. 905–908 (802–805)
 Мустафин Е.С. 206–209, 374–375 (146–149, 308–309)
 Муханова И.М. 1654–1659 (1496–1501)
 Мухин В.М. 2278–2279 (2072–2073)
 Мышенцева Ю.А. 824–828 (724–728)
 Мьякин С.В. 84–89, 1629–1633 (71–76, 1472–1475)
 Навценя В.Ю. 775–784 (677–686)
 Нагиев Т.М. 1758–1764, 2194–2198 (1591–1596, 1993–1997)
 Назаров А.М. 2074–2079 (1888–1892)
 Назарова О.В. 2021–2026 (1837–1842)
 Наумов В.Н. 1173–1178 (1048–1053)
 Ненаглядкин И.С. 2137–2141 (1941–1944)
 Нестеренко П.Н. 1639–1642 (1481–1484)
 Нестеров А.Н. 1318–1323 (1186–1190)
 Нечаев Ю.С. 1583–1590 (1429–1436)
 Никешин В.В. 2204–2211 (2003–2010)
 Никитенко А.А. 898–904 (796–801)
 Никифоров А.Ю. 271–277 (211–217)
 Никифорова Е.С. 1132–1136 (1016–1020)
 Николенко Н.В. 90–93 (77–80)
 Нифантьев И.Э. 1453–1458 (1311–1315)
 Новиков В.В. 1204–1212 (1079–1087)
 Новиков Г.Ф. 1708–1710 (1549–1551)
 Новиков И.В. 1531–1534 (1383–1386)
 Новиков С.Н. 546–553 (467–474)

- Новскова Т.А. 1949–1955 (1768–1774)
Ноговицын Е.А. 2062–2065 (1877–1880)
Носкова О.А. 94–97 (81–84)
Нуретдинов И.А. 1228–1234 (1102–1108)
- Обухова О.Н. 2021–2026 (1837–1842)
Овчинников Д.В. 2015–2020 (1832–1836)
Овчинникова Т.Н. 1572–1576 (1418–1422)
Окряян Г.Р. 1881–1883 (1708–1710)
Ольхович М.В. 628–631 (542–545)
Онучак Л.А. 937–942, 1654–1659, 1691–1696 (833–837, 1496–1501, 1532–1537)
Опейда И.А. 647–652 (561–566)
Оскембеков И.М. 2126–2128 (1930–1932)
- Павлов Р.Н. 533–540 (454–461)
Павлов Ю.В. 1124–1131 (1009–1015)
Павлова Е.Н. 1132–1136 (1016–1020)
Павлова Л.А. 1674–1681 (1515–1522)
Павлычева Н.А. 1334–1336, 1735–1738, 1889–1891 (1200–1202, 1569–1572, 1715–1717)
Пак В.Н. 1324–1327 (1191–1193)
Палей А.А. 1901–1903 (1727–1729)
Панарин Е.Ф. 2021–2026 (1837–1842)
Панов М.Ю. 1754–1757 (1587–1590)
Панюшкин В.Т. 1274–1276 (1144–1146)
Папукова К.П. 1132–1136 (1016–1020)
Пармон В.Н. 142–151 (126–133)
Парфенюк В.И. 851–857 (750–756)
Пауков И.Е. 1560–1564 (1406–1410)
Пашинкин А.С. 638–641 (552–555)
Пащенко Л.Л. 632–637, 824–828, 1027–1033 (546–551, 724–728, 915–921)
Пебалк Д.В. 356–361 (291–295)
Пентин Ю.А. 313–318 (251–256)
Перегудов Ю.С. 2070–2073 (1884–1887)
Перельгин И.С. 1794–1796 (1625–1627)
Пестриков С.В. 1416–1417 (1275–1276)
Пестряев Е.М. 466–470 (391–395)
Петренко В.Е. 271–277, 1924–1929 (211–217, 1744–1749)
Петров А.Н. 278–283 (218–223)
Петров О.А. 1577–1582 (1423–1428)
Петров С.В. 295–300, 1094–1100 (235–239, 981–986)
Петрова О.Н. 1711–1714, 1855–1861 (1552–1555, 1684–1689)
Печенюк С.И. 1666–1670 (1507–1511)
Пилипенко О.С. 1314–1317, 2251–2254 (1182–1185, 2047–2050)
Пинский Д.Л. 1113–1118 (999–1004)
Пиотровская Е.М. 494–499 (418–422)
Плавник Г.М. 1137–1140 (1021–1024)
Платоньчева О.В. 2142–2144 (1945–1947)
Плеханова Н.Г. 2015–2020 (1832–1836)
Плошкин В.В. 1862–1865 (1690–1692)
Плясова Л.М. 757–760 (665–668)
- Погодаева Н.Н. 664–666 (577–579)
Полимбетова Г.С. 61–66 (50–55)
Полтораки О.М. 1314–1317, 1510–1513, 1836–1846, 2251–2254 (1182–1185, 1364–1367, 1666–1675, 2047–2050)
Полупанова Е.Б. 999–1002 (888–891)
Поляков Б.И. 1722–1724 (1562–1564)
Полякова М.В. 678–684 (591–596)
Полянский Л.Н. 2240–2246 (2037–2043)
Полянский Р.А. 533–540 (454–461)
Попов В.В. 1629–1633 (1472–1475)
Попова Е.В. 1956–1959, 1960–1964 (1775–1778, 1779–1783)
Попович М.П. 967–975 (857–865)
Поташников Ю.М. 842–845 (742–745)
Пройдаков А.Г. 1881–1883 (1708–1710)
Проскура О.В. 1553–1559 (1399–1405)
Псху З.В. 437–441, 1339–1342 (364–367, 1205–1208)
Пупышев В.И. 1912–1923 (1732–1743)
Пуряева Т.П. 1137–1140 (1021–1024)
Пуховский Ю.П. 1930–1939 (1750–1758)
Пушкин А.Н. 541–545 (462–466)
Пыщев А.И. 1436–1443 (1295–1301)
Пыщев А.П. 295–300 (235–239)
- Рабинович А.Л. 1997–2001, 2002–2006, 2007–2011 (1814–1818, 1819–1823, 1824–1828)
Рабинович И.Б. 1268–1273 (1139–1143)
Раков Э.Г. 2137–2141 (1941–1944)
Рамазанова А.Г. 909–911 (806–808)
Рахимов А.И. 2228–2231 (2026–2029)
Рахимова Г.Б. 1468–1471 (1325–1328)
Рашидова С.Ш. 1671–1673 (1512–1514)
Реброва Т.П. 134–136, 1331–1333 (118–120, 1197–1199)
Резницкий Л.А. 14–21, 379–380, 572, 957–958, 1525–1527, 1528–1530, 1543–1552, 1898–1900 (7–13, 313–314, 493, 852–853, 1377–1379, 1380–1382, 1389–1398, 1724–1726)
Резниченко А.В. 2080–2084 (1893–1897)
Ремпель А.А. 1392–1398 (1251–1257)
Рипатти П.О. 1997–2001, 2007–2011 (1814–1818, 1824–1828)
Рогачев А.В. 2085–2089 (1898–1902)
Родникова М.Н. 1016–1018 (903–905)
Рожков С.П. 1303–1309 (1172–1177)
Розанцев Г.М. 459–465 (384–390)
Ролдугин В.И. 54–60, 254–259, 1137–1140 (44–49, 194–199, 1021–1024)
Романовский Б.В. 1044–1047, 1892–1894 (932–934, 1718–1720)
Рошупкина Г.П. 1019–1022 (906–910)
Рувинский Б.М. 362–368 (296–302)
Рувинский М.А. 362–368 (296–302)
Рудаков Е.С. 2160–2165 (1962–1967)
Рудаков О.Б. 932–936 (828–832)
Руденко А.П. 416–419, 541–545 (343–346, 462–466)

- Рудяк В.Я. 868–873 (767–772)
 Рузимуродов О.Н. 1671–1673 (1512–1514)
 Румянцев А.В. 594–599, 1553–1559 (510–515, 1399–1405)
 Рухадзе М.Д. 521–523 (443–445)
 Рыбин Е.Н. 301–305, 1403–1406 (240–244, 1262–1265)
 Рыжих А.П. 1067–1076 (954–963)
 Рыжжина И.С. 2037–2041 (1853–1857)
 Рылова Е.В. 84–89 (71–76)
- Савельев В.И. 265–270 (205–210)
 Савостиков Д.В. 1643–1646 (1485–1488)
 Сагадеев Е.В. 1565–1571 (1411–1417)
 Сазонов А.Б. 1489–1494 (1345–1349)
 Сазонова О.И. 459–465 (384–390)
 Саланов А.Н. 1407–1411, 1412–1415 (1266–1270, 1271–1274)
 Салем Р.Р. 2232–2239 (2030–2036)
 Самарская О.В. 1418–1423 (1277–1282)
 Самойлов С.А. 1489–1494 (1345–1349)
 Самойлова Н.А. 1660–1665 (1502–1506)
 Самонин В.В. 888–892 (787–790)
 Самохвалова С.М. 1407–1411 (1266–1270)
 Самсонов В.М. 2047–2051, 2052–2056, 2057–2061 (1863–1867, 1868–1871, 1872–1876)
 Самсонова Л.Г. 2080–2084 (1893–1897)
 Сапунов В.В. 1221–1227 (1095–1101)
 Сараджишвили Т.Г. 521–523 (443–445)
 Сарайкин С.С. 1101–1106 (987–992)
 Сармурзина А.Г. 948–950 (843–845)
 Сатыбалдыева Д.Т. 1671–1673 (1512–1514)
 Сафина Ю.Г. 1565–1571 (1411–1417)
 Сафонов М.С. 515–517, 1124–1131 (437–439, 1009–1015)
 Сафонова Л.П. 1424–1430, 1930–1939 (1283–1289, 1750–1758)
 Сахаров Д.В. 1930–1939 (1750–1758)
 Сваровская Н.В. 2212–2215 (2011–2014)
 Свиридов А.П. 1503–1509 (1357–1363)
 Святохина В.П. 1416–1417 (1275–1276)
 Сдобняков Н.Ю. 2057–2061 (1872–1876)
 Севастьянов В.Г. 883–887 (782–786)
 Сеитова Э.А. 1468–1471 (1325–1328)
 Селеменев В.Ф. 932–936, 1310–1313 (828–832, 1178–1181)
 Семенов А.А. 664–666 (577–579)
 Семенова Г.В. 1600–1604 (1445–1449)
 Серафимов Л.А. 1351–1365 (1211–1224)
 Сергеев Г.Б. 1965–1969 (1784–1788)
 Серебренников Л.В. 678–684 (591–596)
 Сереткин Ю.В. 1560–1564 (1406–1410)
 Серяков А.В. 1173–1178 (1048–1053)
 Сидамонидзе Ш.И. 521–523 (443–445)
 Сизых М.Ю. 1886–1888 (1713–1714)
 Симоненко Е.П. 883–887 (782–786)
- Симонян Г.С. 846–850 (746–749)
 Симонян С.С. 1436–1443 (1295–1301)
 Синяшин О.Г. 476–480 (401–404)
 Сироткин В.А. 2255–2262 (2051–2057)
 Сироткина Е.Е. 2212–2215 (2011–2014)
 Сколунов А.В. 2270–2275 (2064–2069)
 Слизнев В.В. 22–28 (14–19)
 Смирнов А.А. 381–384 (315–317)
 Смирнов А.Д. 284–290 (224–230)
 Смирнов А.С. 1186–1192, 1399–1402 (1061–1067, 1258–1261)
 Смирнов В.И. 1299–1302 (1168–1171)
 Соболев А.Е. 842–845 (742–745)
 Соболев Б.П. 410–415 (337–342)
 Соболева И.В. 1235–1245 (1109–1118)
 Соколов А.Б. 1806–1811 (1637–1642)
 Соколова Е.П. 1654–1659 (1496–1501)
 Соколова Л.Н. 1044–1047 (932–934)
 Соколова Н.П. 569–571 (490–492)
 Соколова О.Б. 1754–1757 (1587–1590)
 Соколовский А.Е. 233–236 (173–176)
 Солиев Л. 45–48 (35–38)
 Соловьев М.Е. 1993–1996 (1810–1813)
 Соловьев М.М. 1993–1996 (1810–1813)
 Соловьев С.Н. 565–566 (485–487)
 Соломонов Б.Н. 2255–2262 (2051–2057)
 Сопин В.Ф. 1485–1488 (1341–1344)
 Сорокин Н.И. 391–404 (319–331)
 Спевак В.Н. 2027–2032 (1843–1848)
 Спивак С.И. 959–960 (854–855)
 Спитченко О.Н. 932–936 (828–832)
 Ставицкая С.С. 331–337 (268–273)
 Станкевич Н.В. 724–726 (632–634)
 Стариков В.И. 615–620 (530–534)
 Степанов Н.Ф. 306–312, 735–742 (245–250, 643–650)
 Стерхов Н.В. 350–351, 1289–1291, 1818–1821 (286–287, 1158–1160, 1649–1652)
 Столяров Ю.Ю. 1866–1870 (1693–1697)
 Сторожакова Н.А. 2228–2231 (2026–2029)
 Стороженко Т.П. 1274–1276 (1144–1146)
 Стрелко В.В. 331–337 (268–273)
 Стружко В.Л. 49–53 (39–43)
 Сулакова Л.И. 546–553 (467–474)
 Сумина Е.Г. 1697–1702 (1538–1543)
 Сунцов Ю.К. 943–945 (838–840)
 Супиченко Г.Н. 1634–1638 (1476–1480)
 Супоницкий Ю.Л. 565–566 (485–487)
 Сурова Т.В. 210–216 (150–156)
 Суслов В.Н. 805–809, 1744–1747 (707–710, 1578–1580)
 Сушкова Т.П. 1600–1604 (1445–1449)
 Сырбу С.А. 260–264 (200–204)
 Сычев М.М. 1629–1633 (1472–1475)
- Тавризова М.А. 2080–2084 (1893–1897)
 Такач Л. 1052–1058 (939–945)

- Тарковская И.А. 331–337 (268–273)
 Тепляков Д.Э. 2278–2279 (2072–2073)
 Терехова И.В. 1605–1609 (1450–1453)
 Тимашев С.Ф. 554–561 (475–481)
 Тимофеева Л.М. 1277–1282 (1147–1152)
 Типикин Д.С. 518–520 (440–442)
 Типугина М.Ю. 653–657 (567–571)
 Титов А.А. 820–823 (720–723)
 Титов В.А. 820–823, 2103–2109 (720–723, 1909–1914)
 Тихомиров И.А. 1643–1646 (1485–1488)
 Тихонов Г.С. 1643–1646 (1485–1488)
 Тихонов М.Б. 594–599 (510–515)
 Тихонова Л.П. 331–337 (268–273)
 Ткачев Н.К. 719–723 (627–631)
 Ткаченко И.С. 967–975 (857–865)
 Ткаченко С.Н. 2278–2279 (2072–2073)
 Товбин Ю.К. 76–83, 319–324, 488–493 (64–70, 257–262, 412–417)
 Толмачев А.В. 1970–1974 (1789–1793)
 Топчиев Д.А. 1277–1282 (1147–1152)
 Трейвус Е.Б. 685–691 (597–602)
 Тростин В.Н. 2172–2180 (1973–1980)
 Трофимова А.С. 1034–1037 (922–925)
 Троценко А.В. 800–804 (702–706)
 Тулуб А.А. 2185–2193 (1985–1992)
 Тулуб А.В. 455–458 (380–383)
 Тухметова Ж.К. 206–209 (146–149)
 Тучков С.В. 1794–1796 (1625–1627)
 Тыныштыкбаев К.Б. 1884–1885 (1711–1712)
 Тюлин В.И. 313–318 (251–256)
 Тюрина Н.В. 1697–1702 (1538–1543)
- Уваров Н.А. 678–684 (591–596)
 Уваров Н.Ф. 1082–1087 (969–974)
 Уварова Л.А. 527–532 (449–453)
 Уварова М.И. 1895–1897 (1721–1723)
 Умарова Н.Н. 1485–1488 (1341–1344)
 Уракаев Ф.Х. 1052–1058 (939–945)
 Усачева Т.М. 2154–2159 (1956–1961)
 Усманов С.М. 959–960 (854–855)
 Усольцева Н.В. 1077–1081, 2286–2288 (964–968, 2080–2081)
 Успенская И.А. 1748–1753 (1581–1586)
 Устиновский В.А. 1310–1313 (1178–1181)
 Устынюк Л.Ю. 1453–1458 (1311–1315)
 Утарбаев С.С. 565–566 (485–487)
- Файзуллин Д.А. 2255–2262 (2051–2057)
 Фахрутдинов А.Р. 874–882 (773–781)
 Федоров П.П. 410–415 (337–342)
 Федоряко А.П. 1956–1959, 1960–1964 (1775–1778, 1779–1783)
 Федотов В.Д. 2255–2262 (2051–2057)
 Федотова М.В. 2172–2180 (1973–1980)
 Федун Р.Г. 2228–2231 (2026–2029)
- Феклистов В.В. 1318–1323 (1186–1190)
 Феоктистова О.В. 420–423 (347–350)
 Фетисов А.В. 7–13 (1–6)
 Фиалко Е.Ф. 1610–1617 (1454–1460)
 Филиппов В.И. 1119–1123 (1005–1008)
 Филиппова С.Е. 1543–1552, 1898–1900 (1389–1398, 1724–1726)
 Филонова Е.А. 278–283 (218–223)
 Фионов А.В. 442–450 (368–375)
 Фирсова Л.А. 1283–1288 (1153–1157)
 Фишман А.Я. 719–723, 2263–2269 (627–631, 2058–2063)
 Фреик Д.М. 362–368 (296–302)
 Фролова Г.И. 1173–1178 (1048–1053)
 Фролова Е.Н. 874–882 (773–781)
- Халатур П.Г. 1975–1979, 1980–1987 (1794–1797, 1798–1805)
 Халдояниди К.А. 795–799, 1371–1376 (697–701, 1230–1235)
 Харламов Г.В. 868–873 (767–772)
 Харланов А.Н. 442–450, 1476–1484 (368–375, 1332–1340)
 Хахель О.А. 1292–1298 (1161–1167)
 Хейдоров В.П. 834–837 (734–737)
 Хейфец Л.И. 1124–1131 (1009–1015)
 Хене Х. 94–97 (81–84)
 Ходяков А.А. 352–355, 524–526, 1715–1718 (288–290, 446–448, 1556–1558)
 Хозина Е.В. 1682–1690 (1523–1531)
 Холин Ю.В. 459–465 (384–390)
 Хурсан С.Л. 481–487, 2074–2079 (405–411, 1888–1892)
- Цветков А.В. 1088–1093, 1459–1467 (975–980, 1316–1324)
 Цидильковский В.И. 510–514 (432–436)
 Цирельсон В.Г. 1088–1093, 1459–1467 (975–980, 1316–1324)
 Цурко Е.Н. 1059–1066, 1418–1423 (946–953, 1277–1282)
 Цыганкова И.Г. 2012–2014 (1829–1831)
 Цюрупа М.П. 1674–1681, 1682–1690 (1515–1522, 1523–1531)
- Чарыков Н.А. 199–205, 562–564, 594–599, 1553–1559, 2114–2125 (139–145, 482–484, 510–515, 1399–1405, 1919–1929)
 Чарыкова М.В. 2114–2125 (1919–1929)
 Чеберко А.И. 90–93 (77–80)
 Чебыкин В. 2278–2279 (2072–2073)
 Челюскина Т.В. 369–373 (303–307)
 Чепурной П.Б. 724–726 (632–634)
 Чергинец В.Л. 134–136, 1331–1333 (118–120, 1197–1199)
 Черемисина О.А. 1629–1633 (1472–1475)
 Черепанов В.А. 210–216 (150–156)
 Черкасов В.К. 921–926, 1703–1707 (818–823, 1544–1548)
 Чернова Н.И. 137–138, 1377–1382 (121–122, 1236–1241)

- Черновьянц М.С. 1436–1443 (1295–1301)
 Чернооруков Г.Н. 1739–1743, 2282–2285 (1573–1577, 2076–2079)
 Чернооруков Н.Г. 420–423 (347–350)
 Черныш Ю.Е. 724–726 (632–634)
 Черняк И.Н. 704–710 (614–619)
 Чехова Г.Н. 1173–1178 (1048–1053)
 Чижков В.П. 350–351, 1289–1291, 1818–1821 (286–287, 1158–1160, 1649–1652)
 Чиканов В.Н. 1310–1313 (1178–1181)
 Чимишкян А.Л. 838–841 (738–741)
 Чубаров А.С. 1495–1502 (1350–1356)
 Чувелева Э.А. 1283–1288 (1153–1157)
 Чуйко Л.С. 1722–1724 (1562–1564)
 Чупахин А.П. 1052–1058 (939–945)
 Чуркина А.Ю. 632–637, 1027–1033 (546–551, 915–921)
 Чусова Т.П. 820–823 (720–723)
 Чухрай Е.С. 1314–1317, 1510–1513, 1836–1846, 2251–2254 (1182–1185, 1364–1367, 1666–1675, 2047–2050)
 Шабанова А.В. 1027–1033 (915–921)
 Шабатина Т.И. 1965–1969 (1784–1788)
 Шабловский Я.О. 1198–1203 (1073–1078)
 Шайтан К.В. 1101–1106 (987–992)
 Шаповалов В.А. 946–947 (841–842)
 Шаповалов В.В. 573–574 (494–495)
 Шаратов О.Р. 476–480 (401–404)
 Шаропова А.В. 628–631 (542–545)
 Шарнин В.А. 2151–2153 (1953–1955)
 Шахматкин Б.А. 562–564, 2114–2125 (482–484, 1919–1929)
 Шахпазов Е.Х. 2129–2136 (1933–1940)
 Шебеко Ю.Н. 775–784 (677–686)
 Шевельков В.Ф. 678–684 (591–596)
 Шевкунов С.В. 583–593 (499–509)
 Шевченко А.П. 291–294 (231–234)
 Шевченко В.С. 1052–1058 (939–945)
 Шейман В.М. 992–995, 996–998 (881–884, 885–887)
 Шейман М.С. 992–995, 1186–1192, 1193–1197, 1399–1402 (881–884, 1061–1067, 1068–1072, 1258–1261)
 Шерстень Р.В. 1748–1753 (1581–1586)
 Шестаков А.Ф. 1851–1854 (1680–1683)
 Шестаков В.А. 815–819 (716–719)
 Шилов Г.В. 1436–1443 (1295–1301)
 Шихова Т.М. 1418–1423 (1277–1282)
 Шкилев В.П. 325–330, 1261–1267 (263–267, 1132–1138)
 Шорников С.И. 1179–1185 (1054–1060)
 Шорыгин П.П. 2221–2227 (2020–2025)
 Шпигун О.А. 1895–1897 (1721–1723)
 Штыков С.Н. 699–703, 912–914, 1016–1018, 1697–1702, 1790–1793 (610–613, 809–811, 903–905, 1538–1543, 1621–1624)
 Штыкова Л.С. 912–914, 1790–1793 (809–811, 1621–1624)
 Шубин Ю.В. 1173–1178 (1048–1053)
 Шумская В.Д. 1806–1811 (1637–1642)
 Шуняев К.Ю. 719–723 (627–631)
 Шукин Е.Д. 1044–1047 (932–934)
 Эльтеков Ю.А. 915–920 (812–817)
 Эльтекова Н.А. 915–920 (812–817)
 Юнусов М.Ю. 1671–1673 (1512–1514)
 Юсевич А.И. 1472–1475 (1329–1331)
 Юссеф Диди 1059–1066 (946–953)
 Юсупов Р.А. 1485–1488 (1341–1344)
 Яблоков М.Ю. 1901–1903, 2085–2089 (1727–1729, 1898–1902)
 Ягодковская Т.В. 437–441 (364–367)
 Ягодковский В.Д. 437–441, 600–607, 1339–1342 (364–367, 516–523, 1205–1208)
 Яковлев Д.С. 455–458 (380–383)
 Яковлев Н.Н. 1912–1923 (1732–1743)
 Якубович М.Н. 49–53, 2145–2150 (39–43, 1948–1952)
 Якушко В.Т. 1407–1411, 1412–1415 (1266–1270, 1271–1274)
 Яминский И.В. 1634–1638 (1476–1480)
 Ямсков И.А. 1660–1665 (1502–1506)
 Яцимирский А.В. 2090–2093 (1903–1905)
 Яшин Я.И. 921–926, 1703–1707 (818–823, 1544–1548)
 Петр Павлович Шорыгин (к 90-летию со дня рождения)154 (136)
 Академик Виктор Иванович Спицын (к 100-летию со дня рождения) 575 (496)
 Адольф Федорович Воробьев (к 70-летию со дня рождения)766 (673)
 Карл Вагнер (к 100-летию со дня рождения)1148 (1031)
 Анатолий Иванович Русанов (к 70-летию со дня рождения)1150 (1033)
 Информационное сообщение1152 (854)
 Лев Александрович Блюменфельд (к 80-летию со дня рождения)1343 (1209)
 Константин Васильевич Чмутов (к 100-летию со дня рождения)1535 (1387)
 Владимир Вячеславович Болдырев (к семидесятипяти-летию со дня рождения)1725 (1565)
 Памяти И. С. Перельгина (1937–2002)1727 (1567)
 Олег Георгиевич Ларионов (К 70-летию со дня рождения)1904 (1730)
 Предисловие1911 (1731)
 Авторский указатель к тому 75 за 2001 г. 156 (2082–2090)
 Содержание к тому 75 за 2001 г.166
 К сведению читателей и авторов 192, 2096 (138, 1907)

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 76 за 2002 г.

Номер 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Эффект стабилизации структурных модификаций в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$
А. В. Фетисов 7
- Зависимость эксергий химических элементов от их порядкового номера
Л. А. Резницкий 14
- Экспериментальное и теоретическое определение энтальпии
реакции $\text{Li}_3\text{F}_3^+ = \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{LiF}$
М. Ф. Бутман, В. В. Слизнев, Л. С. Кудин 22
- Термодинамическая оценка T - x -проекции фазовой диаграммы системы Pt–Rh
М. Н. Мамонтов 29
- Термодинамические свойства расплава и фазовые равновесия в системе железо–бор.
Превращение жидких сплавов Fe–B в аморфное состояние
А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева 33
- Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca || SO_4 , Cl– H_2O
в области кристаллизации сингенита при 25°C
Л. Солиев 45
-

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Существование двух значений вероятности роста цепи C–C-связей в синтезе Фишера–Тропша
на Co/SiO₂Zr(IV)-катализаторе
М. Н. Якубович, В. Л. Стружко 49
- Влияние наполнителей различной химической природы на процесс структурообразования
в полиэтилене высокой плотности, подвергнутом пластическому деформированию
под высоким давлением
В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин 54
- Окислительное алкоксилирование фосфида цинка в спиртовом растворе хлорида меди(II)
Я. А. Дорфман, Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова 61
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Энтальпии растворения VOCl_3 в растворах гидроксида натрия и стандартная энтальпия
образования иона VO_4^{3-}
П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, О. В. Варенцова 67

Модельный расчет пограничных кривых сосуществования
двух расслаивающихся жидкостей

Л. А. Благодравов

70

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Молекулярные основы микродинамики: перенос молекул в узких порах

Ю. К. Товбин

76

Электронно-лучевое модифицирование поверхности оксидных материалов (SiO_2 , BaTiO_3)

И. В. Васильева, С. В. Мякин, Е. В. Рылова, В. Г. Корсаков

84

Состав поверхности циркона

Н. В. Николенко, А. Д. Грабчук, А. И. Чеберко, В. Г. Верецак

90

Влияние физико-химических характеристик активированных углей на тепловыделение
при окислении железосодержащих смесей

*Н. Ф. Дробот, К. С. Гавричев, О. А. Носкова, Е. В. Баженова,
В. А. Кренев, Х. Хене, В. А. Виноградов, В. А. Дятлов*

94

Поверхностная энергия Гиббса образования низкоиндексных граней металлов
с гранецентрированной кубической структурой и ее связь с потенциалами
нулевого заряда Ag, Au и Cu

Ю. Я. Андреев

98

Адсорбционно-энергетические характеристики аммонийных форм цеолитов –
мезолита и десмина

Т. М. Гулиев, Д. И. Мирзай

104

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Развитие теории хроматографии медленно диффундирующих веществ

Ю. Я. Лебедев

109

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О механизме концентрирования и трансформации энергии звукового поля в воде
при однопузырьковой сонолюминесценции

А. Г. Липсон, В. А. Кузнецов

116

Особенности дисперсии модуля комплексной диэлектрической проницаемости
полярной жидкости

В. А. Городыский

123

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Инкременты метиленовых групп энергии Гиббса различных процессов в водных растворах
поверхностно-активных веществ

Ю. А. Миргород

130

Диссоциация карбонат-ионов в расплавах хлоридов щелочных металлов

В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва

134

Компенсационный эффект при расслаивании в системах
с несколькими критическими точками

С. В. Казаков, Н. И. Чернова

137

Об особенностях образования вакансий при низких температурах

М. Н. Магомедов

139

ДИСКУССИИ

Физико-химические движущие силы и направление естественного отбора и эволюции пребиотических автокаталитических систем

В. Н. Пармон

142

Существуют ли бинарные растворы с двумя областями расслоения?

А. И. Левинский

152

ХРОНИКА

Петр Павлович Шорыгин (к 90-летию со дня рождения)

154

Авторский указатель к тому 75 за 2001 г.

156

Содержание к тому 75 за 2001 г.

166

К сведению читателей и авторов

192

Номер 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Дифференциальные уравнения изопотенциалей компонентов и соединений многокомпонентных фаз в метриках полного и неполных потенциалов Гиббса

Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод, В. В. Клепиков

199

Термохимические характеристики сесквитерпеновых лактонов с общей формулой $C_{15}H_{18}O_3$ и их производных

Б. К. Касенов, С. М. Адекенов, Е. С. Мустафин, Ж. К. Тухметова, А. Т. Кульясов

206

Фазовые равновесия и кислородная нестехиометрия сложнооксидных фаз в системе La–Ca–Co–O

Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов, Т. В. Сурова, В. А. Баймиструк, В. И. Воронин

210

Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов

Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

217

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Термодинамическая теория автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора

А. П. Герасев

221

Особенности термической устойчивости $CaCO_3 \cdot 0.17 H_2O$

А. А. Кабанов

227

Термическое разложение триизопропиларсина

А. Е. Соколовский

233

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения неорганических 1–1-электролитов в смесях воды с метанолом и этанолом при 25°C

Н. Г. Манин, В. П. Королев

237

Энтальпийные характеристики ионов и параметры сольватирующей способности смесей воды со спиртами <i>Н. Г. Манин, В. П. Королев</i>	246
Тепловые эффекты в полиэтилене высокой плотности после пластического деформирования в смесях с оксидами металлов под высоким давлением <i>В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин</i>	254
Вязкость 3β-н-алкилоксикарбонилкоксистеренов-5 и статистическо-термодинамическое описание перехода холестерик–изотропная жидкость <i>С. А. Сырбу, Р. Ю. Голованов, В. И. Клопов</i>	260
Энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с апротонными растворителями <i>А. В. Кустов, В. И. Савельев, В. П. Королев</i>	265

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Трех- и четырехточечные эмпирические жесткие модели воды <i>В. Е. Петренко, Ю. М. Кесслер, М. Л. Антипова, А. Ю. Никифоров, Н. А. Абакумова</i>	271
Кристаллическая структура смешанных манганитов $Nd_{1-x}M_xMnO_{3+\delta}$ ($M = Na, K, Ag, 0 \leq x \leq 1$) <i>Е. А. Филонова, Н. А. Зайцева, А. Н. Петров</i>	278
Расчет молекулярных постоянных для основных электронных состояний димеров щелочных металлов на основе комбинированных потенциальных кривых <i>А. Д. Смирнов</i>	284
Домены атомов в кристаллах элементов второго периода <i>А. П. Шевченко</i>	291
Обоснование микроскопического подхода к анализу вращательной динамики молекул <i>С. В. Петров, А. П. Пыщев</i>	295
Эмпирическая модель кластеров <i>Е. Н. Рыбин</i>	301
Учет неадиабатических взаимодействий с волновыми функциями грубого приближения Борна–Оппенгеймера <i>И. В. Михайлов, Н. Ф. Степанов</i>	306
Сравнение возможностей методов инфракрасной фурье-спектроскопии и анализа колебательной структуры ультрафиолетовых спектров при определении параметров торсионного потенциала <i>Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин</i>	313

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Концентрационные зависимости динамических характеристик адсорбата в узких щелевидных порах <i>Ю. К. Товбин, Н. Ф. Васюткин</i>	319
Модификация изотермы Арановича <i>В. П. Шкилев</i>	325
Сорбция ионов металлов окисленными углями с различной ионообменной емкостью <i>И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая, Л. П. Тихонова, В. В. Стрелко</i>	331
Равновесная адсорбция собственных атомов (автоадсорбция) на низкоиндексных гранях монокристалла бинарного сплава металлов с гранецентрированной кубической структурой <i>Ю. Я. Андреев</i>	338

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Определение характеристик хроматографического удерживания по топологии молекул <i>А. М. Долгоносков</i>	344
--	-----

Метод оценки эффективности и разделительной способности хроматографических колонн <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	350
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Влияние степени кристалличности на электризацию полимеров <i>А. А. Ходяков, В. В. Громов, В. В. Зубенко</i>	352
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Фотоэлектрические свойства донорно-акцепторных полимерных композиций растворимых полиимидов с поли-(N-эпоксипропил)карбазолом и его галогензамещенными производными <i>И. В. Булгаровская, В. М. Возженников, Р. М. Гитина, Д. В. Пебалк, Б. В. Котов</i>	356
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Влияние внутренних напряжений на дефектообразование в пленках теллурида свинца при парофазной эпитаксии <i>Д. М. Фреик, Б. М. Рувинский, М. А. Рувинский, М. А. Галуцак, О. Я. Довгий</i>	362
Диаграмма парожидкостного равновесия в системе бензол–перфторбензол–трет-амиловый спирт с двумя тройными азеотропами <i>Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер</i>	369
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Оценка термодинамических функций тройных оксидов $\text{LnMeFe}_2\text{O}_5$ (Ln – редкоземельный элемент, Me – щелочной металл) <i>Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин</i>	374
Кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в <i>n</i> -пропиловом спирте при естественной конвекции раствора <i>Е. Б. Лось, Б. А. Куликов</i>	376
Расчет энтальпий образования манганитов AMn_2O_4 со структурой кубической и тетрагональной шпинели из простых оксидов <i>Л. А. Резницкий</i>	379
Термическая эмиссия положительных ионов моно- и поликристаллическим бромидом калия <i>М. Ф. Бутман, А. А. Смирнов, Л. С. Кудин</i>	381

Номер 3

Анионный перенос в структурах простых фторидов <i>Н. И. Сорокин</i>	391
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ	
Динамические ошибки при термокинетических измерениях в калориметрах теплового потока <i>В. А. Забродин, Ю. Р. Колесов, Л. Н. Гальперин</i>	405
Бифуркация фазовых <i>T</i> - <i>x</i> -диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Флуктуации типа фазового превращения в системе LiF-YF_3 <i>П. П. Федоров, Л. В. Медведева, Б. П. Соболев</i>	410
Термодинамика комплексообразования дициклогексил-18-краун-6-эфира с ионом калия в смесях вода–пропанол-2 <i>И. С. Зайцева, А. П. Руденко, Е. Н. Кабакова, Н. В. Бондарев</i>	416
Термодинамика уранобората натрия <i>Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, О. В. Феоктистова, М. И. Алимжанов, М. А. Корнева</i>	420

Оценка термодинамических свойств ряда конденсированных углеродных соединений <i>Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин</i>	424
Стандартные энтальпии образования кристаллического L-аспарагина и его водных растворов <i>О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, А. В. Волков, Д. Р. Закиров</i>	429

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика взаимодействия полиметилена мочевины с дисперсионной средой <i>С. А. Кондратов</i>	433
Превращение <i>n</i> -гексана на нанесенных иридиевом и медно-иридиевом катализаторах <i>З. В. Псху, Т. В. Ягодковская, В. Д. Ягодковский</i>	437
Низкотемпературное каталитическое окисление сероводорода на комплексах переходных металлов, закрепленных в матрице карбоксилсодержащего волокна <i>Е. Л. Мизитов, Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, А. Н. Харланов, А. В. Фионов, В. В. Лунин</i>	442

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпийные характеристики индивидуальных ионов в водно-органических системах <i>А. В. Кустов</i>	451
Изменение строения сольватной оболочки $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = Mg, Ca$) в процессе элиминирования водорода и захвата электрона в триплетном и синглетном состояниях <i>А. В. Тулуб, Д. С. Яковлев</i>	455
Математическое моделирование результатов рН-потенциометрических исследований в вольфрам-ванадиевых растворах <i>Г. М. Розанцев, О. И. Сазонова, Ю. В. Холин</i>	459

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Определение времени контакта частиц в конденсированной среде методом молекулярной динамики <i>Е. М. Пестряев</i>	466
Безбарьерная активация молекулы водорода комплексом Ni-фталоцианина с кластером Ni_2 <i>В. М. Мамаев, К. В. Ермаков, М. Н. Градобоев, С. Я. Ищенко, Д. А. Леменовский</i>	471
Стабилизирующая роль атомов фосфора и серы в комплексах аренохромтрикарбониллов с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора <i>В. В. Зверев, А. В. Зверев, О. Р. Шаранов, В. А. Милюков, О. Г. Синяшин</i>	476
Квантово-химические неэмпирические расчеты энтальпий образования и гидрирования иминов <i>С. Л. Хурсан</i>	481

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Фазовые диаграммы расщепления в пористых глобулярных адсорбентах <i>Ю. К. Товбин</i>	488
Зависимость адсорбционных характеристик метана от формы сечения пор графита по данным компьютерного моделирования <i>А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	494
Макромолекула в адсорбционном слое <i>В. Н. Кисленко</i>	500
Поведение адсорбированной макромолекулы между двумя твердыми поверхностями <i>В. Н. Кисленко</i>	505
Типы изотопного обмена и диффузия кислорода в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ <i>А. Н. Езин, Э. Х. Курумчин, В. И. Цидильковский, Г. К. Вдовин</i>	510

Применение модели стехиометрической адсорбции для описания равновесия адсорбции смесей азота и кислорода на цеолите NaX в широкой области изменения составов, давления и температуры <i>В. К. Бельнов, М. С. Сафонов</i>	515
Примеры механохимической стабилизации интермедиатов химических реакций <i>Д. С. Типикин</i>	518

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Оптимизация разделения смеси витаминов группы В симплекс-методом в субмицеллярной хроматографии <i>М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамнидзе, Н. Г. Кокшавили, Т. Г. Сараджишвили</i>	521
---	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние примесных радикалов на электризацию полимеров <i>А. А. Ходяков, В. В. Громов</i>	524
Теория нестационарного испарения многокомпонентных жидких смесей из одиночных капилляров <i>В. Л. Малышев, Л. А. Уварова</i>	527
Изотопный эффект при самодиффузии в жидких литии и олове <i>Д. К. Белащенко, Р. А. Полянский, Р. Н. Павлов</i>	533
Образование нормальных насыщенных карбоновых кислот и углеводородов, алмазной и графитовой фаз при окислительном и восстановительном диспропорционировании фуллерена C ₆₀ при 7 ГПа и 900°C <i>А. Н. Пушкин, А. П. Руденко, А. А. Беззубов, О. К. Гулиш, А. А. Лушов, О. В. Болтали</i>	541
Электрический микрорельеф поверхности анодно-оксидных пленок на алюминии <i>С. Н. Новиков, Л. И. Сулакова, О. В. Корункова</i>	546
Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранной системе при "запредельной" плотности тока <i>С. Ф. Тимашев, В. В. Григорьев, Е. Ю. Будников</i>	554

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Исследование растворов фуллерена C ₆₀ в <i>o</i> -ксилоле методом рентгеновского малоуглового рассеяния <i>В. В. Голубков, Б. А. Шахматкин, Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод</i>	562
Термохимия растворения и ионной ассоциации в водных растворах солей Sc, Y, Lu, Tb и Er <i>С. С. Утарбаев, Ю. Л. Супоницкий, С. Н. Соловьев</i>	565
Влияние электрического поля на ионный состав водных растворов <i>Н. Н. Красиков</i>	567
Отклонение от правила Здановского в системе H ₂ AuBr ₄ -HClO ₄ -H ₂ O при 25°C <i>И. В. Миронов, Н. П. Соколова, Е. В. Макотченко</i>	569
Электрофизические свойства проводников LaCo(M)O ₃ (M = Ga, Cr, Fe, Ni) со структурой типа перовскита <i>Л. А. Резницкий</i>	572
Оптимальные концентрации реагентов в реакции образования перфторполиэфирполипероксида <i>В. В. Шаповалов</i>	573

ХРОНИКА

Академик Виктор Иванович Спицын (к 100-летию со дня рождения)	575
---	-----

Номер 4

Структура и термическая устойчивость гидратной оболочки ионов хлора в условиях полярной стратосферы. Моделирование методом Монте-Карло

С. В. Шевкунов

583

Термодинамические основы выбора разделяющего агента для солевой ректификации

А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков, М. Б. Тихонов

594

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Статистико-термодинамический анализ изменения электронной плотности поверхности металла при адсорбции

И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

600

Термодинамические характеристики химических форм и детальных компонентов

В. И. Белеванцев

608

Проявление эффектов нежесткости молекул в термодинамических и транспортных характеристиках водяного пара

В. И. Стариков, В. П. Кочанов

615

Равновесие жидкость–пар в смесях метильных соединений элементов подгруппы серы

А. К. Баев

621

Термодинамика растворения низкомолекулярных соединений в производных целлюлозы

С. В. Блохина, А. В. Шарапова, М. В. Ольхович, О. В. Алексеева

628

Термодинамические характеристики испарения пропил-трет-бутиловых эфиров

*Р. М. Варущенко, Л. Л. Пащенко, А. И. Дружинина,
А. Ю. Чуркина, И. И. Воробьев, С. Н. Кравчун*

632

Теплоемкость твердых халькогенидов цинка и кадмия (ZnTe, CdSe, CdTe)

А. С. Пашилкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова

638

Термодинамические свойства твердых растворов олова в сурьме

М. Н. Мамонтов

642

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Факторы, определяющие реакционную способность полиметилбензолов в реакциях с пероксильными радикалами

И. А. Опейда, А. Г. Матвиенко, А. Ф. Дмитрук

647

Закономерности реакции (ацетат)хром(III)тетрафенилпорфина с имидазолом

М. Ю. Тупугина, Т. Н. Ломова

653

Получение, физико-химические и каталитические свойства железоалюмосиликатов

*Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов, Н. В. Арбузова,
Л. М. Величкина, А. И. Вагин*

658

Константы протонизации дитерпеновых алкалоидов

Н. Н. Погодаева, Ц. Жапова, А. А. Семенов

664

Кислотно-основные и каталитические свойства поверхности твердых растворов ZnSe–CdSe

И. А. Кировская, Е. М. Буданова

667

Химические осцилляции при окислении гидрохинона
в гомогенных каталитических системах

У. Г. Магомедбеков

672

ИК-спектры поглощения и хемилюминесценции продуктов реакции
оксалилхлорида с пероксидом водорода в газовой фазе и в матрицах из ксенона

*Л. В. Серебренников, А. В. Головкин, Н. А. Уваров,
М. В. Полякова, В. Ф. Шевельков*

678

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Флуктуации концентрации солей в широкой области составов
их водных растворов, включая пересыщенные

Е. Б. Трейвус

685

Закономерности кинетики диссоциации металлопорфиринов в серной кислоте

М. Е. Клюева, Т. Н. Ломова, Б. Д. Березин

692

Факторы, определяющие химическое связывание кислорода
в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия

Л. В. Левшин, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, И. Ю. Горячева

699

Энергии димеризации и специфические взаимодействия в растворах
метильных соединений элементов подгруппы алюминия

А. К. Баев, И. Н. Черняк

704

Кинетика и механизм растворения серебра в растворах тиокарбамида

Л. Ф. Козин, А. К. Богданова

711

Анализ двухфазной области шпинель–гаусманит
в твердых растворах $Mn_{3-c}V_cO_4$ ($V = Al, Cr$)

М. А. Иванов, В. Л. Лисин, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман, К. Ю. Шуняев

719

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Векторный операторный формализм для описания
импульсных экспериментов ЯМР

*Ю. Е. Черныш, Г. С. Бородкин, М. С. Коробков, Б. С. Лукьянов,
П. Б. Чепурной, В. Ю. Вдовиченко, Н. В. Станкевич, Ю. М. Коробов*

724

Ab initio расчеты взаимодействия бензола и этилена с протонированными
водными кластерами

Ю. А. Борисов, Ю. А. Золотарев

727

Динамическое строение продукта реакции активации Н–Н-связи кластером Ni_2

В. М. Мамаев, С. Я. Ищенко, М. Н. Градобоев, Д. А. Леменовский

732

Учет неадиабатических взаимодействий для связанных осцилляторов
на основе волновых функций грубого приближения Борна–Оппенгеймера

И. В. Михайлов, Н. Ф. Степанов

735

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Структура и адсорбционные свойства ультратонких многослойных пленок,
содержащих полинуклеотиды

Н. В. Аполонник, В. И. Коробков, М. М. Монтель

743

Методика расчета интегральных теплот адсорбции воды на цеолитах

Т. М. Гулиев

748

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет температуры Дебая стержневидных и пластинчатых нанокристаллов

М. Н. Магомедов

752

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Аномальное влияние кремнезема на восстановление никелевых наночастиц
М. А. Ермакова, Д. Ю. Ермаков, Л. М. Плясова, Г. Г. Кувшинов 757
- Оптические и электрические свойства фенилированных полифениленэтиниленов
О. П. Иванова, И. В. Клименко, М. Л. Кеитов, Т. С. Журавлева 761

ХРОНИКА

- Адольф Федорович Воробьев (к 70-летию со дня рождения)* 766

РЕЦЕНЗИИ

- Рецензия на книгу Дж. Бартеля, Х. Кренке и В. Кунца “Физическая химия растворов электролитов. Современные аспекты”
А. К. Лященко 767

Номер 5

- Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени
В. В. Азатян, И. А. Болодян, В. Ю. Навцены, Ю. Н. Шебеко 775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- О температуре Дебая
М. Н. Магомедов 785
- Поверхностные свойства расплавов системы LiCl–UCl₃–UCl₄
С. Ф. Катъшев, В. Н. Десятник 789
- Фазовые равновесия в тройных системах с полиморфизмом твердых фаз переменного состава
К. А. Халдояниди 795
- Раскрытие и анализ неопределенных форм в критической точке чистого вещества
А. В. Троценко 800
- Расчет термодинамических параметров малоконцентрированных бинарных твердых растворов замещения
Л. А. Большой, В. Н. Сулов 805
- Взаимосвязь изменения химической жесткости реагентов и термодинамических функций химической реакции
С. Г. Гагарин 810
- Моделирование фазовых равновесий в системах вода–гелий и вода–неон
В. И. Косяков, В. А. Шестаков 815
- Химические равновесия в газовой фазе системы Ge–I
Л. Н. Зеленина, А. А. Титов, В. А. Титов, Т. П. Чусова 820
- Давление насыщенного пара и энтальпии испарения некоторых алкил-трет-алкиловых эфиров, C₈ и C₉
Р. М. Варущенко, Ч. А. Айткеева, А. И. Дружинина, Ю. А. Мышенцева, Л. Л. Пащенко 824
- Термодинамические и электрические свойства ксерогелей (NH₄)_{2-x}H_xV₉Mo₃O_{31+δ} · nH₂O
В. Л. Волков, Г. С. Захарова 829

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетика термического разложения гипохлорита натрия в водных растворах при различной кислотности среды
В. П. Хейдоров, Ю. А. Ершов, О. А. Зябкина, В. В. Горбатов 834

Кинетика и механизм алкоголиза симметричных замещенных дифенилмочевин <i>С. Н. Мантров, А. Л. Чимишкян</i>	838
Кинетика окисления персульфида железа (II) (пирита) в растворах пероксида водорода <i>А. Е. Соболев, В. И. Луцик, Ю. М. Поташиников</i>	842

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Распределение водорастворимых мономеров в водно-толуольной системе и их влияние на физико-химические свойства системы <i>Р. С. Арутюнян, Дж. Д. Григорян, Г. С. Симонян, С. А. Апоян, В. В. Григорян, М. В. Григорян, Н. М. Бейлерян</i>	846
Термодинамические характеристики пересольватации ионов в водных растворах диметилформамида и диметилсульфоксида <i>В. И. Парфенюк</i>	851
Влияние чисел гидратации ионов в водных растворах электролитов на энергии активации молекулярных движений по данным ЯМР-релаксации <i>Н. А. Мельниченко, А. В. Бажанов, А. С. Куприянов</i>	858
Вязкость, скорость ультразвука и особенности структуры в системе вода–изопропанол–ацетон <i>Г. М. Дакар, О. В. Гринева</i>	862

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование диффузии молекул в жидкостях с учетом вращательных степеней свободы <i>А. А. Дубровин, В. Я. Рудяк, Г. В. Харламов</i>	868
Электронная релаксация в водных и водно-глицериновых растворах нитрата гадолиния <i>Г. П. Вишневецкая, Е. Н. Фролова, А. Р. Фахрутдинов</i>	874
Строение молекулы и термодинамические свойства гексафторизопропанола <i>Ю. С. Ежов, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов</i>	883

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные свойства фуллеренсодержащих материалов <i>В. В. Самонин, Е. А. Маракулина</i>	888
Триангуляция системы $MgO-Al_2O_3-H_2O$, механизм гидратации алюминатов магния и дегидратации их гидратов <i>М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова</i>	893
Полимеризация диэтиленового спирта и его смеси с диэтиленовой кислотой в пленках Ленгмюра–Блоджетт <i>А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Х. Лемметюйнен, В. А. Миляев, А. А. Никитенко</i>	898
Термодинамические характеристики сорбции спиртов на хитозане <i>О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, Ю. И. Муринов</i>	905
Теплоты адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита <i>А. В. Блинов, А. Г. Рамазанова, В. В. Королёв</i>	909
Адсорбция алифатических спиртов на мицеллах додецилсульфата натрия из данных о тушении флуоресценции <i>Е. Е. Заев, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова</i>	912

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Коэффициенты распределения бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила между подвижной водно-ацетонитрильной фазой и неподвижными нитрильной и углеродной фазами <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	915
--	-----

Связь структуры производных 1,4-диазабутадиена-1,3 с их удерживанием в высокоэффективной жидкостной хроматографии	
<i>Н. П. Макаренко, Т. И. Куликова, В. К. Черкасов, Я. И. Яшин</i>	921
Связь строения замещенных цинхониновых кислот с их удерживанием в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ	
<i>О. Б. Григорьева, С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов, М. Н. Земцова</i>	927
Обращенно-фазовая микроколоночная высокоэффективная жидкостная хроматография фенолов	
<i>О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев, О. Н. Спитченко, В. В. Коновалов</i>	932
<i>Физико-химическая интерпретация характеристик удерживания в газовой хроматографии с идеальным поведением подвижной фазы</i>	
<i>С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак, В. А. Даванков</i>	937

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические функции жидких <i>n</i> -алкилпропаноатов и их смесей с этанолом	
<i>Ю. К. Сунцов</i>	943
Фотохимическая устойчивость нифедипина в растворе KCl	
<i>В. А. Шаповалов</i>	946
Формирование пористых материалов из электротермофосфорных шлаков при обработке растворами кислот и щелочей	
<i>О. Е. Лебедева, О. И. Коцюбинская, Е. Е. Князева, А. Г. Сармурзина</i>	948
Состояние воды и ионов железа по спектрам ПМР и ЯГР природных цеолитсодержащих туфов	
<i>Э. Л. Зонхоева, Н. Ю. Банзаракшеев, С. И. Архинчеева</i>	951
Диффузионная кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в <i>n</i> -бутиловом спирте	
<i>Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, Б. А. Куликов</i>	954
Полиэдрическое представление структуры сверхпроводящих фаз $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_8$, $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ и энтальпии их образования из простых оксидов	
<i>Л. А. Резницкий</i>	957

ХРОНИКА

Вторая Всероссийская научно-практическая школа-семинар "Обратные задачи химии"	
<i>Г. М. Курамшина, С. И. Спивак, С. М. Усманов</i>	959

Номер 6

Физико-химические процессы в барьерном разряде	
<i>М. П. Попович, В. В. Лунин, И. С. Ткаченко</i>	967
Основные направления в теории активности растворов сильных электролитов	
<i>Е. М. Кузнецова</i>	976

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость и термодинамические функции трипропиларсина	
<i>В. М. Шейман, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, И. А. Зеляев</i>	992
Низкотемпературная теплоемкость трис-диметиламиноарсина	
<i>В. М. Шейман, Н. В. Карякин, Б. И. Козыркин, И. А. Зеляев</i>	996
Стандартная энтальпия образования жидкого тетрахлорида германия	
<i>П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Б. Полупанова</i>	999

Расчет энергий активации реакций присоединения молекул H_2O и HF к F-олефинам в газовой фазе <i>Ю. А. Борисов</i>	1003
Исследование матрицы Гессе как способ решения проблемы “плохих” приближений обратных задач химических равновесий <i>С. М. Кузнецов, В. И. Голованов</i>	1009
Температурная зависимость внутреннего давления жидкостей <i>В. Н. Карцев, М. Н. Родникова, Й. Бартел, С. Н. Штыков</i>	1016
Термодинамика формирования стационарного потенциала на сульфиде кадмия в кислых сульфатных средах <i>Г. В. Макаров, Г. П. Рошупкина, И. Г. Горичев</i>	1019
Термодинамические свойства расплавов $CoCl_2-NaBr$ и $CoCl_2-KBr$ <i>Е. Б. Крицкая, Б. П. Бурьялёв, Л. П. Мойсов, Н. Б. Костенко</i>	1023
Термодинамические функции реакций синтеза и термодинамические свойства алкил-трет-алкиловых эфиров C_7, C_8 <i>Р. М. Варуценко, Л. Л. Пащенко, А. Ю. Чуркина, А. В. Шабанова</i>	1027

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Получение низших олефинов из алканов C_3-C_4 на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием <i>А. С. Трофимова, В. И. Ерофеев, Л. М. Коваль</i>	1034
Электронное взаимодействие в оксидных медно-цериевых катализаторах по данным экзоэмиссии <i>И. В. Крылова, И. Г. Луговская</i>	1038
Влияние процессов катализа на прочность пористых материалов с глобулярной структурой <i>Б. В. Романовский, Е. Д. Шукин, Л. Н. Буренкова, Л. Н. Соколова</i>	1044
Влияние бинарного растворителя 2-пропанол-вода на кинетические закономерности гидрогенизации 4-аминоазобензола <i>А. Г. Кротов, О. В. Лефёдова</i>	1048
Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы $Zn-Sn-S$ <i>Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. С. Шевченко, А. П. Чупахин, В. В. Болдырев</i>	1052

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамический и корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-изопропанольных растворителей на координацию катиона серебра(I) с 18-краун-6-эфиром <i>О. В. Ларина, Юссеф Диди, Н. В. Бондарев, А. П. Керн, Е. Н. Цурко</i>	1059
Количественная оценка степени связывания ионов металлов и протонов с различными акцепторами <i>В. И. Белеванцев, А. П. Рыжих</i>	1067
Теплоемкости истинных водных растворов децилсульфата натрия <i>В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева</i>	1077

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование методом молекулярной динамики границы (100)-(111) в кристалле с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса <i>А. Ю. Бакулина, И. И. Гайнудинов, Н. Ф. Уваров</i>	1082
Особенности межатомного взаимодействия и строение молекулы XeF_6 <i>А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон</i>	1088

Четырехкратные кластеры во вращательных спектрах симметричных трехатомных гидридов. Особый случай молекулы воды	1094
<i>С. В. Петров, С. Е. Локиштанов</i>	
Метод калиброванной среды для молекулярно-динамического расчета коэффициентов диффузии низкомолекулярных соединений	1101
<i>К. В. Шайтан, С. С. Сарайкин</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Обобщенный заряд в описании адсорбции в области Генри	1107
<i>А. М. Долгоносков</i>	
Адсорбция полиэлектролитов на синтетических алюмосиликатах заданного состава	1113
<i>Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский</i>	
Сорбция углеводородов гидрофобными ферромагнитными частицами	1119
<i>В. Н. Горшенев, В. И. Филиппов</i>	
Экспериментальное обоснование квазиравновесной модели динамики адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA	1124
<i>Л. И. Хейфец, М. С. Сафонов, М. Б. Костромитина, Ю. В. Павлов, Н. М. Воскресенский, В. К. Бельнов</i>	

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние pH раствора на переход от синергизма к конкуренции при сорбции лизоцима и рибонуклеазы на карбоксильном катионите	1132
<i>А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова, Е. Н. Павлова</i>	

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Экзотермические эффекты в смесях порошков полиэтилена высокой плотности и $KMnO_4$ после пластического деформирования под высоким давлением	1137
<i>В. А. Жорин, М. Р. Киселев, Т. П. Пуряева, А. Н. Зеленецкий, Г. М. Плавник, В. И. Ролдугин</i>	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кислотная диссоциация протонированных форм порфиринов в среде хлорная кислота–ацетонитрил	1141
<i>О. В. Малкова, В. Г. Андрианов, Н. И. Исламова</i>	
Термодинамика донорно-акцепторного взаимодействия цинк(II) тетрафенилпорфирина с моно- и динитрилами	1145
<i>Н. Ш. Лебедева, К. В. Михайловский, А. И. Вьюгин, О. И. Давыдова</i>	

ХРОНИКА

Карл Вагнер (к 100-летию со дня рождения)	1148
Анатолий Иванович Русанов (к 70-летию со дня рождения)	1150
Информационное сообщение	1152

Номер 7

Квазикристаллическая модель в теории активности растворов
сильных электролитов

Е. М. Кузнецова

1159

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические функции канального клатрата тиомочевины
с гексахлорэтаном в интервале 5–315 К

*В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, А. В. Серяков,
Ю. Г. Кригер, Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин*

1173

Масс-спектрометрическое определение энтальпий и энтропий расплавов
системы $Al_2O_3-SiO_2$

С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков

1179

Термодинамические свойства N,N-диметиламинометилферроцена

*Н. В. Карякин, М. С. Шейман, М. С. Козлова,
Г. П. Камелова, В. Н. Ларина, А. С. Смирнов*

1186

Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость
n-бутилферроцена

М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина

1193

Закритическое состояние полиморфных соединений типа NH_4G
(G = Cl, Br) и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ (x = 0; 1)

Я. О. Шабловский

1198

Особенности термодинамических и некоторых физических свойств
гексаборидов редкоземельных элементов

В. В. Новиков

1204

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каталитические свойства системы $Fe_2O_3-Y_2O_3$ в окислении аммиака

Н. И. Захарченко

1213

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Ассоциация Mg-фталоцианина в диметилформамиде с водой

В. В. Сапунов

1221

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Анализ структуры метанофуллерена $C_{61}H_2$ квантово-химическими методами

В. В. Зверев, И. А. Нуретдинов

1228

Влияние сольватации на электронную структуру, спектры испускания
и термодинамические характеристики образования эксиплексов

М. Г. Кузьмин, Е. В. Долотова, И. В. Соболева

1235

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные свойства компонентов системы ZnSe–CdSe

И. А. Кировская, Е. М. Буданова

1246

Молекулярно-динамическое моделирование физической адсорбции в цеолитах

В. А. Ермошин

1255

Расчет параметров адсорбционного равновесия для системы аргон–рутил <i>В. П. Шкилев</i>	1261
Термодинамические характеристики гидратации сульфополистирольного катионита КРС-8п <i>Е. А. Крылов, А. В. Макаров, И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, С. В. Буровцева</i>	1268
Термодинамические характеристики реакций образования бутиратных комплексов эрбия в водном растворе <i>В. Т. Панюшкин, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленев, М. М. Арутюнян</i>	1274

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод газо-жидкостной хроматографии в исследовании механизмов реакций полимеризации <i>Г. Л. Громова, Ю. А. Васильева, Н. А. Клещева, Л. М. Тимофеева, В. Г. Березкин, Д. А. Топчиев</i>	1277
Разделение бария и иттербия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии <i>Э. А. Чувелева, Л. А. Фирсова, В. М. Гелис, В. Н. Корноухов</i>	1283
Критерий оптимизации процесса разделения в каскаде Крэга <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	1289

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Особая точка в спектрах флуоресценции молекулярных эксимеров <i>О. А. Хахель</i>	1292
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зависимость энтальпий гидратации аминокислот и олигопептидов от их молекулярной структуры <i>В. Г. Баделин, В. И. Смирнов, И. Н. Межевой</i>	1299
Влияние гидратированных фуллеренов C ₆₀ на удельную поверхностную энергию водных растворов сыровоточного альбумина <i>С. П. Рожков, А. С. Горюнов</i>	1303
Влияние сорбции аминокислот на структуру макропористого анионита АВ-17-2П <i>В. Ф. Селеменев, А. Н. Зяблов, В. Н. Чиканов, В. А. Устиновский, М. В. Матвеева</i>	1310
Адсорбционные и каталитические свойства β-галактозидазы <i>Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторац, Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко</i>	1314

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Показатель преломления газовых гидратов <i>В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, В. В. Феклистов</i>	1318
Влияние условий восстановления AgNO ₃ на характер распределения серебра в пористом стекле <i>В. Н. Пак, Р. Л. Вережинская, Т. М. Буркат</i>	1324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние межфазного переноса воды на энергию Гиббса сорбции ароматических аминокислот на сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме <i>Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова</i>	1328
--	------

Кислотные свойства хлоридных расплавов при 600°C <i>В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, О. В. Демирская</i>	1331
Термодинамические характеристики взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина со спиртами <i>Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева</i>	1334
Влияние изотопного H/D-замещения и температуры на растворимость неона в метиловом спирте <i>Н. Г. Иванова, Е. В. Иванов, В. К. Абросимов, Е. Ю. Лебедева</i>	1337
Адсорбция <i>n</i> -гексана на поверхности никеля <i>З. В. Псху, Е. И. Карева, В. Д. Ягодковский</i>	1339

ХРОНИКА

Лев Александрович Блюменфельд (к 80-летию со дня рождения)	1343
--	------

Номер 8

Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей <i>Л. А. Серафимов</i>	1351
---	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Компьютерное моделирование образования различных конденсированных форм углерода <i>Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин</i>	1366
Модельные диаграммы состояния тройных систем с расслоением жидкости <i>К. А. Халдоянц</i>	1371
Кривая сосуществования с тремя критическими точками расслаивания для смеси вторичный бутанол–вода <i>С. В. Казаков, Н. И. Чернова</i>	1377
Температурная зависимость термодинамических характеристик ступенчатой диссоциации 1-амино-3-(<i>N</i> -глицин) пропилиден-1,1-дифосфоновой кислоты <i>С. В. Душина</i>	1383
Термодинамические свойства комплексных соединений бромидов и перхлората железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом <i>Г. А. Березовский, В. Г. Бессергенов, Л. Г. Лавренова, В. Н. Икорский</i>	1387
Теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана TiO _y <i>А. А. Валева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев</i>	1392
Термодинамические свойства ферроценилуксусной кислоты <i>М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, В. Н. Ларина, А. С. Смирнов</i>	1399

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика нуклеации на молекулярных ядрах конденсации <i>Е. Н. Рыбин</i>	1403
Формирование углеродсодержащих отложений при окислении спиртов C ₂ –C ₄ и этиленгликоля на поверхности серебряного катализатора <i>С. М. Самохвалова, О. В. Водянкина, А. Н. Саланов, В. Т. Якушко, Л. Н. Курина</i>	1407
Роль продуктов углеотложения в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на медном катализаторе <i>А. А. Князева, О. В. Водянкина, Л. Н. Курина, А. Н. Саланов, В. Т. Якушко</i>	1412

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Расчет минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов в воде
В. П. Святохина, О. Ю. Исаева, С. В. Пестриков, Н. Н. Красногорская 1416
- Термодинамические функции диссоциации валлина
 в системе вода–метанол при 278.15–318.15 К
Е. Н. Цурко, Т. М. Шихова, Н. В. Бондарев, О. В. Самарская 1418
- Термодинамические характеристики сольватации ионов
 в органических растворителях
Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, А. Н. Кинчин 1424

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Реориентационное движение метильной группы в комплексном соединении
 трихлорида сурьмы с этилбензолом (1 : 1) по данным ЯКР
И. А. Кюнцель 1431
- Синтез, структура и устойчивость интергалогенидов N-цетилпиридиния:
 экспериментальное и квантово-химическое изучение
*Г. В. Шилов, О. Н. Кажева, О. А. Дьяченко, М. С. Черновьянц,
 С. С. Симонян, В. Е. Гольева, А. И. Пыщев* 1436
- Компьютерный расчет взаимной диффузии в двухкомпонентной
 системе жестких сфер при различных отношениях радиусов и масс частиц
Д. К. Белащенко 1444
- Исследование структуры и энергетических параметров ионных пар
 $(\text{Me}_n\text{Cr})_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-$ ($n = 0, 2, 5$, $\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}_n$, $\text{A}^- = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$)
 методом функционала плотности
И. Э. Нифантьев, Л. Ю. Устынюк 1453
- Межатомное взаимодействие в комплексных фторидах ксенона
 $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)
А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон 1459

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Термодинамические параметры адсорбции четыреххлористого углерода
 на натриевой и тетраметиламмониевой формах монтмориллонита
С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Сеитова, Г. Б. Рахимова 1468
- Микропористая структура активированных углеродных волокнистых материалов
А. И. Юсевич, Е. И. Грушова 1472
- Экзоэмиссия и донорно-акцепторные свойства поверхности диоксида циркония,
 модифицированного оксидом иттрия
И. В. Крылова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин 1476

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Влияние комплексообразующих агентов на ионный обмен Ag(I)/Pb(II)
 в тонких поликристаллических пленках PbS
Н. Н. Умарова, Н. И. Мовчан, Р. А. Юсупов, В. Ф. Сопин 1485
- Влияние многопозиционного заполнения на термодинамический
 изотопный эффект в системе водород–гидриды $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x$
*С. А. Самойлов, Э. П. Магомедбеков, Е. Н. Корябкина,
 А. Б. Сазонов, А. В. Бочкарев* 1489

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- ^1H ЯМР-анализ самоассоциации рибофлавин-мононуклеотида
 и его комплексообразования с никотинамидом в водном растворе
А. Н. Веселков, А. О. Лантушенко, А. С. Чубаров, Д. А. Веселков, Д. Б. Дэвис 1495

Лазерно-индуцированные структурные и химические изменения жировой ткани <i>Н. Ю. Игнатьева, Т. Е. Гроховская, В. В. Лунин, В. Н. Баграташвили, А. П. Свиридов, Г. Ш. Махмутова</i>	1503
Влияние pH на термостабильность бактериальной β -галактозидазы <i>Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай</i>	1510
Кинетика ультразвуковой инактивации пероксидазы в водных растворах <i>Е. Э. Гринцевич, Д. И. Метелица</i>	1514

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Об аномальном характере фазовой диаграммы аммиака <i>Б. А. Мосиенко</i>	1521
--	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Уравнение для приближенного вычисления энтальпий образований двойных оксидов A_2BO_4 со структурой типа K_2NiF_4 из простых оксидов</i> <i>Л. А. Резницкий</i>	1525
Энтальпийный фактор стабилизации и высокая катионная проводимость молибдатов $M_2(MoO_4)_3$ со структурой типа $Sc_2(WO_4)_3$ <i>Л. А. Резницкий</i>	1528
Двулучепреломление и ориентационная упорядоченность эвтектической смеси 4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов <i>В. В. Александрыйский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров</i>	1531

ХРОНИКА

Константин Васильевич Чмутов (к 100-летию со дня рождения)	1535
--	------

Номер 9

Вычисление энтальпий образования манганитов – материалов электронной техники <i>Л. А. Резницкий, С. Е. Филиппова</i>	1543
---	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые равновесия и кривые открытой кристаллизации в системе $Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}-H_2O$ при 25°C <i>О. В. Проскурина, А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков</i>	1553
Термодинамические свойства и структура калийзамещенной формы натролита в области фазового перехода <i>И. Е. Пауков, Ю. А. Ковалевская, Ю. В. Сереткин, И. А. Белицкий</i>	1560
Энтальпии парообразования и образования производных фосфоновой и фосфористой кислот <i>Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина</i>	1565
Термодинамические свойства сополимеров гликолида с этиленоксалатом и с dl-лактидом в области 0–350 К <i>Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев, Т. Н. Овчинникова</i>	1572

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Особенности межмолекулярного переноса стерически экранированных протонов октафенилзамещенных тетраазпорфиринов в системе N-основание–бензол <i>О. А. Петров</i>	1577
--	------

Окисление тугоплавких металлов и сплавов
в присутствии активаторов, выделяющих HF

В. И. Костиков, Ю. С. Нечаев, Г. Я. Кульга

1583

Кинетика изотермического разложения селенитов сурьмы и висмута

Л. Т. Влаев, Г. Г. Господинов, С. Д. Геншева

1591

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимодействия с растворителями линейных олигопиррольных
соединений и их металлокомплексов

Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин, Е. В. Баланцева

1595

Влияние упругих напряжений на стабильность твердых растворов Sb–As

Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, Ю. М. Козлова

1600

Взаимодействие лимонной кислоты с моно- и олигосахаридами

И. В. Терехова, О. В. Куликов

1605

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Ионный циклотронный резонанс в реакциях ионных
кластеров оксида молибдена с аммиаком

В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко

1610

Построение моделей ионных жидкостей по дифракционным данным

Д. К. Белашенко

1618

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние диспергирования на донорно-акцепторные
свойства поверхности сегнетоэлектриков

*О. А. Черемисина, М. М. Сычев, С. В. Мякин,
В. Г. Корсаков, В. В. Попов, Н. Ю. Арицутанов*

1629

Формирование и свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт
на основе диацетиленсодержащих соединений

*Г. К. Жавнерко, Г. Н. Супиченко, В. Е. Агабеков, К. Л. Мойсейчук,
Е. А. Дикусар, М. О. Галлямов, И. В. Яминский*

1634

Теплоты адсорбции катионов металлов на силикагеле с ковалентно
закрепленной полиаспарагиновой кислотой

П. А. Кебец, К. А. Кузьмина, П. Н. Нестеренко

1639

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние спиртовых добавок к водным растворам солей на условия
ионного обмена и эффекты разделения катионов щелочных металлов

И. А. Тихомиров, Г. С. Тихонов, В. А. Власов, Д. В. Савостиков

1643

Биологически активные органические основания
в ион-парной тонкослойной хроматографии

А. И. Жебеняев, А. М. Дробышевский, Н. А. Алексеев

1647

Изучение термодинамических свойств бинарных растворов нематический
4-*n*-октилосифенил-4'-*n*-пентилоксибензоат – немезоморфный
компонент методом газожидкостной хроматографии

Л. А. Онучак, И. М. Муханова, Е. П. Соколова, В. П. Гарькин

1654

МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

Новые ионообменные и аффинные сорбенты на основе
полиэлектrolитных комплексов хитозана

Н. А. Самойлова, М. А. Краюхина, И. А. Ямсков

1660

Адсорбция фосфат-ионов на поверхности феррогелей <i>С. И. Печенюк, Ю. П. Исаева</i>	1666
Кинетические и структурные особенности модифицирования полиакрилонитрилом полимерных кремнеземных сорбентов для ВЭЖХ <i>Б. Д. Кабулов, С. В. Залялиева, О. Н. Рузимуродов, Г. З. Бекмирзаева, Д. Т. Сатыбалдыева, М. Ю. Юнусов, С. Ш. Рашидова</i>	1671
Сравнение сорбционных свойств пористых полистирольных сорбентов различного типа <i>Л. Д. Белякова, А. М. Волощук, Л. М. Воробьева, Э. Курбанбеков, О. Г. Ларионов, М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, В. А. Даванков</i>	1674
Подвижность молекул воды и бензола в сверхсшитых полистирольных адсорбентах <i>Р. Ш. Вартапетян, Е. В. Хозина, М. П. Цюрупа, В. А. Даванков</i>	1682
Физико-химические закономерности удерживания фенольных соединений в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>Л. А. Онучак, Р. А. Минахметов, В. А. Куркин</i>	1691
Физико-химические особенности метода мицеллярной тонкослойной хроматографии <i>Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, Н. В. Тюрина</i>	1697
Влияние структуры производных анилинхромтрикарбонила на их удерживание в высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>Н. П. Макаренко, Т. И. Куликова, В. К. Черкасов, Я. И. Яшин</i>	1703

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотоутомляемость пленок сульфидов кадмия и цинка <i>Г. Ф. Новиков, Ю. В. Метелева</i>	1708
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Растворимость кислорода в купрате (Bi,Pb)-2212 <i>Л. А. Андреев, О. Н. Петрова</i>	1711
Влияние электризации на локальные диссипативные процессы в полипропилене <i>В. А. Ломовской, А. А. Ходяков, В. В. Громов</i>	1715

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние оксидов железа на кинетику термического разложения $\text{CaCO}_3 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$ <i>А. А. Кабанов</i>	1719
Влияние солей щелочных металлов на электронные спектры поглощения пиридина в водных растворах <i>Г. А. Абакумов, О. В. Козырева, Б. И. Поляков, Л. С. Чуйко</i>	1722

ХРОНИКА

Владимир Вячеславович Болдырев (к семидесятипятилетию со дня рождения)	1725
Памяти И. С. Перельгина (1937–2002)	1727

Номер 10

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики донорно-акцепторного взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с азотсодержащими гетероциклами <i>Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева</i>	1735
Термодинамические свойства ураносиликата натрия <i>Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков</i>	1739
Статистическая термодинамика жидких растворов углерода в железе <i>Л. А. Большов, В. Н. Суслов</i>	1744

Оценка термодинамических свойств фаз
в системах Ln-Pd (Ln = Y, Nd, Gd, Tb, Ho, Er и Tm)

И. А. Успенская, В. И. Горячева, Р. В. Шерстьень, И. Б. Куценко

1748

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика щелочного гидролиза бутилацетата
в растворителях вода-1,4-диоксан

М. Ю. Панов, О. Б. Соколова

1754

Гидроксирование пропана пероксидом водорода
на перфтортетрафенилпорфирине Fe(III), нанесенном на оксид алюминия

А. А. Аббасов, С. З. Зулфугарова, Л. М. Гасанова, Т. М. Нагиев

1758

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Границы применимости правила аддитивности инкрементов
энергии Гиббса функциональных групп для описания
и прогнозирования распределения органических
неэлектролитов между *n*-октаном и водой

С. М. Лещев

1765

Корреляции термодинамических параметров растворения
фуллерена C₆₀ со свойствами неводных растворителей

А. Н. Кинчин, А. М. Колкер, Н. И. Исламова

1772

Растворимость пропилбензола и гексана
в воде в зависимости от температуры

Ю. А. Миргород

1776

Влияние сульфат-ионов на ЯМР-релаксацию
в водных растворах солей Cu(II) и Mn(II)

В. Е. Зорин, А. Г. Лундин

1780

Гидратация этанола в застеклованных водных растворах

В. Е. Зорин, А. Г. Лундин

1784

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние состава водно-органических сред на эффективность
образования эксимеров полициклических ароматических
углеводородов в синглетных и триплетных состояниях

*Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова,
И. Ю. Горячева, Е. В. Абрамова*

1790

Колебательная и ориентационная релаксации,
парные угловые корреляции молекул в жидком хлорбензоле

И. С. Перелыгин, С. В. Тучков, Л. В. Ланишина

1794

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Набухание каучука в различных растворителях

Р. Г. Макитра, Е. А. Загладько

1797

Влияние окисления активированного углеродного
волокна на его адсорбционные свойства

Н. В. Ковалева, А. И. Бавер, И. А. Бардина

1802

Сорбция примесей из расплава натрия в динамических условиях

*Н. Г. Богданович, А. Г. Карабаш, В. С. Копылов, В. П. Емельянов,
В. Д. Шумская, А. Б. Соколов, Е. А. Кочеткова*

1806

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности обмена H⁺-Cu²⁺ на электронокаатионообменнике
с ультрадисперсной медью

Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов

1812

Развитие концепции идеального каскада в жидкостной экстракции <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	1818
Распределение малорастворимых в воде ароматических соединений в системе вода-полимер <i>Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов</i>	1822
<hr/>	
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Термоинактивация, стабильность и активность олигомерных ферментов <i>О. М. Полторак, Е. С. Чухрай</i>	1836
Концентрационная денатурация ДНК в бессолевых растворах <i>О. В. Давыдова, А. Г. Козлов, С. И. Каргов</i>	1847
<hr/>	
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Влияние щелочи на азотфиксирующую активность системы $Ti(OH)_3-Mo(OH)_3$ <i>Н. Т. Денисов, С. И. Кобелева, А. Ф. Шестаков</i>	1851
Кинетика выделения растворенного кислорода при дегазации ВТСП-керамики $(Bi_{0,8}Pb_{0,2})_2Sr_{1,7}Ca_{1,3}Cu_2O_y$ <i>Л. А. Андреев, О. Н. Петрова</i>	1855
Спинодальное предрасслоение и "графитоидное мерцание" в жидком чугуна <i>В. В. Плошкин</i>	1862
Описание реологических свойств структурированных дисперсных систем (метод анализа размерностей) <i>Г. А. Григорьев, Ю. Ю. Столяров, Г. Р. Аллахвердов, О. В. Азарова</i>	1866
Взаимное влияние радиальных и поступательных пульсаций кавитационного пузырька <i>И. М. Маргулис, М. А. Маргулис</i>	1871
<hr/>	
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Спин-спиновая релаксация водных кластеров Na^+ и K^+ по данным спектроскопии ЯМР ^{17}O <i>Г. Р. Окроян, Д. Ф. Кушнарев, Г. А. Калабин, А. Г. Пройдаков</i>	1881
Энтропия агрегации холестерина в воде <i>К. Б. Тыныштыкбаев, Н. К. Кенишинбаев, А. Л. Даутов</i>	1884
Влияние природы галогена на мезоморфизм ацетиленовых соединений <i>М. Е. Агельменев, К. Т. Бажиков, З. М. Мулдахметов, М. Ю. Сизых</i>	1886
Термогравиметрическое исследование десорбции малых молекул с поверхности магнетита <i>А. В. Блинов, Н. Ш. Лебедева, Н. А. Павлычева, В. В. Королев</i>	1889
Железосодержащие цеолиты – катализаторы селективного окисления метанола <i>Е. В. Макина, А. Л. Кустов, Б. В. Романовский</i>	1892
Хроматографическое удерживание, разделение и адсорбция мезо-тетрагексилпорфирина и его комплексов с $Zn(II)$ и $Pd(II)$ в системе ацетонитрил-этилацетат-нуклеосил C_{18} <i>М. И. Уварова, Г. Д. Брыкина, Т. В. Афанаскина, О. А. Шпигун</i>	1895
Расчет энтальпий образования соединений $La_2Li_{0,5}M_{0,5}^{3+}O_4$ ($M = Co, Ni, Cu$), $La_2Co_xCu_{1-x}O_{4+\delta}$ и $Sr_{2-x}La_xFeO_4$ со структурой типа K_2NiF_4 из простых оксидов <i>Л. А. Резницкий, С. Е. Филиппова</i>	1898
Давление пара над заряженной каплей <i>В. Б. Лапшин, М. Ю. Яблоков, А. А. Палей</i>	1901
<hr/>	

ХРОНИКА

Олег Георгиевич Ларионов (К 70-летию со дня рождения)

1904

Номер 11**МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

- Предисловие 1911
- Строение конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном и возбужденных электронных состояниях: эксперимент и теория
И. А. Годунов, В. А. Батаев, Н. Н. Яковлев, В. И. Пуньшев 1912
- Свойства функций потенциальной энергии парного взаимодействия молекул воды
Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, М. Л. Антипова, А. В. Боровков 1924
- Молекулярно-динамическое моделирование жидкого формамида и диметилформамида с новым квантово-механическим потенциалом
Ю. П. Пуховский, Д. В. Сахаров, Л. П. Сафонова 1930
- Межчастичные взаимодействия в системах благородный газ– $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ –бромид калия по данным о растворимости аргона и криптона
В. Г. Баделин, Е. В. Иванов, В. К. Абросимов, Е. Ю. Лебедева 1940
- Адиабатическая сжимаемость, вязкость и структурные особенности системы вода–изопропанол–метилэтилкетон
Г. М. Дакар, О. В. Гринева 1945
- Структурно-кинетические характеристики и высокочастотные диэлектрические свойства жидкостей с диполь-дипольным взаимодействием
А. К. Лященко, Т. А. Новскова 1949
- Низкочастотные релаксационные процессы в планарно ориентированном сегнетоэлектрическом жидком кристалле
А. В. Ковальчук, Л. А. Кутуля, А. П. Федоряко, Е. В. Попова 1956
- Жидкокристаллические сегнетоэлектрические системы, содержащие хиральные производные 1R,4R-*n*-ментан-3-она со сложнэфирным молекулярным фрагментом
Е. В. Попова, Т. Г. Друшляк, В. В. Ващенко, А. П. Федоряко, Л. А. Кутуля 1960
- Кинетика превращения комплексов самария с мезогенными цианофенилами в низкотемпературных соконденсатах
А. В. Власов, Т. И. Шабатина, Г. Б. Сергеев 1965
- Фазовые состояния бинарных монослоев полиметилметакрилат/низкомолекулярный органический люминофор
К. Б. Водолажский, Н. И. Воронкина, А. В. Толмачев 1970
- Моделирование процессов необратимой агрегации разветвленных молекул различного строения
Ю. Н. Коваленко, Д. А. Мологин, П. Г. Халатур 1975
- Поведение агрегирующих молекулярных цепей в условиях стационарного потока Куэтта: компьютерный эксперимент
Д. А. Мологин, Ю. Н. Коваленко, Б. Н. Ключник, П. Г. Халатур 1980
- Молекулярно-динамическое моделирование реакции макромолекул дендримера на механическое сжатие*
В. В. Бессонов, Н. К. Балабаев, М. А. Мазо 1988
- Молекулярно-динамическое моделирование конформаций низкомолекулярных *цис*- и *транс*-полибутадиеновых цепей
М. М. Соловьев, М. Е. Соловьев 1993

Изучение свойств углеводородных олигомеров методом Монте-Карло <i>А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти</i>	1997
Исследование структуры и свойств полиненасыщенных липидных монослоев методом молекулярной динамики <i>В. В. Корнилов, А. Л. Рабинович, Н. К. Балабаев</i>	2002
Молекулярная динамика липидных бислоев: флуктуационные свойства углеводородных цепей <i>А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти, Н. К. Балабаев</i>	2007
Оценка коэффициента распределения пептидов в системе октанол–вода по корреляционному соотношению структура–свойство <i>И. Г. Цыганкова</i>	2012
Влияние ионной силы на взаимодействие ДНК с краунсодержащими производными актиноцина <i>Е. Б. Морошкина, А. В. Дрецинский, Н. Г. Плеханова, Д. В. Овчинников, Е. Н. Глибин</i>	2015
Комплексы ДНК с полиаллиламином в растворе <i>Н. А. Касьяненко, А. М. Копышев, О. Н. Обухова, О. В. Назарова, Е. Ф. Панарин</i>	2021
Комплексы ДНК с соединениями двухвалентной платины в присутствии диметилсульфоксида <i>Н. А. Касьяненко, А. А. Богданов, Ю. В. Космотынская, В. Н. Спевак</i>	2027
Влияние мицеллярных растворов ПАВ на реакционную способность длинноцепных аминов <i>А. Б. Миргородская, Л. А. Кудрявцева, Ю. Ф. Зуев, Н. Н. Вылегжанина</i>	2033
Реакционная способность полиэтилениминов в обращенных и прямых мицеллах поверхностно-активных веществ <i>Е. П. Жильцова, Д. Б. Кудрявцев, Л. Я. Захарова, С. С. Лукашенко, И. С. Рыжкина, Л. А. Кудрявцева</i>	2037
Каталитический эффект смешанных мицеллярных систем в реакциях переноса фосфорильной группы <i>Л. Я. Захарова, Ф. Г. Валева, А. Р. Ибрагимов, Л. А. Кудрявцева</i>	2042
Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем <i>В. М. Самсонов</i>	2047
Компьютерное моделирование формирования наноструктур при растекании малых капель по микрогетерогенным подложкам <i>В. М. Самсонов, В. В. Дронников, С. Д. Муравьев</i>	2052
Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов <i>А. Н. Базулев, В. М. Самсонов, Н. Ю. Сдобняков</i>	2057
Влияние вида потенциала взаимодействия на свойства парных функций распределения <i>Г. В. Ефимов, Е. А. Ноговицын</i>	2062
<hr/>	
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ	
Об изменении параметров фазовых переходов в статическом (электрическом или магнитном) однородном поле <i>М. Н. Магомедов</i>	2066
Энтальпии взаимодействия ионов Cu(II) с аминокислотами и аминокислотных комплексов меди(II) с амфолитом АНКБ-35 <i>В. Д. Копылова, Е. Е. Кузнецова, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов, Ж. С. Амелина</i>	2070

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика и механизм реакции дифенилкарбонилоксида с меркаптанами

П. В. Крупин, А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, В. Д. Комиссаров

2074

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм замещенных хинолона-2

*Н. Ю. Васильева, О. В. Вусович, Т. Н. Копылова,
Л. Г. Самсонова, А. В. Резниченко, М. А. Тавризова*

2080

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Динамика начальных стадий формирования покрытий политетрафторэтилена и их свойства

А. И. Егоров, В. П. Казаченко, А. В. Рогачев, М. Ю. Яблоков

2085

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯСвойства поверхности ZrO_2 как носителя для палладиевого катализатора в реакции окисления CO по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*М. А. Васильев, Е. В. Иценко, А. В. Яцимирский, М. В. Бакунцева*

2090

Оценка количества первичных адсорбционных центров углеродных адсорбентов при адсорбции молекул воды по данным метода ЯМР

Г. Ш. Гогелашвили, Д. В. Ладычук, Ю. Б. Грунин, Р. Ш. Вартапетян

2094

К сведению читателей и авторов

2096

Номер 12**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

О взаимном согласовании термодинамических данных

А. Н. Корнилов, В. А. Титов

2103

Термодинамическая устойчивость смешанных растворов, содержащих микрокомпоненты

Д. А. Денисов

2110

Топологический изоморфизм диагональных разрезов диаграмм растворимости и плавкости взаимных систем

Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова

2114

Расчет термодинамических свойств ферритов редкоземельных элементов, легированных щелочно-земельными металлами

И. М. Оскембеков, Б. К. Касенов

2126

Термодинамические характеристики испарения жидких сплавов железа с оловом

А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Е. Х. Шахпазов, Б. М. Могутнов

2129

Состав продуктов пиролиза органических соединений в пламени

Э. Г. Раков, Лишен Ван, И. С. Ненаглядкин

2137

Энтальпия растворения $GeCl_4$ в растворах гидроксида натрия и стандартная энтальпия образования иона $[Ge(OH)_6]^{2-}$ *П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, О. В. Платоньчева*

2142

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Различия молекулярно-массовых распределений продуктов синтеза Фишера-Тропша

М. Н. Якубович

2145

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кислотно-основные свойства аминокислотной кислоты в водно-изопропанольном растворителе <i>В. А. Исаева, Н. В. Ганичева, В. А. Шарнин</i>	2151
Дипольные моменты молекул 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола <i>Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев</i>	2154
Эмпирическое уравнение растворимости неполярных газов и паров в концентрированных водно-кислотных и водно-солевых средах <i>А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, А. В. Акопов, В. Н. Мочалин</i>	2160
Парциальные молярные объемы благородных газов в водных растворах <i>Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, Л. С. Ефремова, В. К. Абросимов</i>	2166
Структурные свойства концентрированных водных растворов бромидов и иодида лития при низких температурах <i>А. А. Грибков, М. В. Федотова, В. Н. Тростин</i>	2172
Влияние амилозы на константы устойчивости трийодидных комплексов и растворимость иода в водных растворах <i>А. В. Владимиров, Т. В. Волкова</i>	2181
Неэмпирические расчеты свойств протонных комплексов H_5O_2^+ и H_9O_4^+ в триплетном состоянии в водном растворе <i>А. А. Тулуб</i>	2185
Пероксидазно-миметический сенсор для определения низких концентраций этанола в водных растворах <i>Л. М. Агамамедова, М. Т. Аббасова, Т. М. Нагиев</i>	2194
Применение степенных функций для описания избыточной энергии Гиббса растворов <i>В. А. Лысенко</i>	2199

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Метод расчета межмолекулярных функций распределения на основе теории RISM <i>Г. С. Дьяконов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, В. В. Никешин</i>	2204
Квантово-химические и электрохимические методы оценки способности дифенилгидразонов бензальдегида к транспорту носителей заряда <i>Е. В. Микубаева, Н. В. Сваровская, Н. С. Коботаева, Е. Е. Сироткина</i>	2212
Эффект экранирования в межатомных взаимодействиях <i>А. М. Долгоносков</i>	2216
Донорно-акцепторное взаимодействие в системе сопряженных связей при валентном колебании атомов акцепторной группы <i>А. Н. Исаев, П. П. Шорыгин</i>	2221
Квантово-химический анализ механизма реакции 1,1,5-тригидроперфторпентанола с ϵ -капролактамом <i>Н. А. Сторожаква, Р. Г. Федун, А. И. Рахимов, Е. Ю. Ефанова</i>	2228

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

К теории поверхностного натяжения жидкости <i>Р. Р. Салем</i>	2232
Кинетика редокс-сорбции в мембранах с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах <i>Т. А. Кравченко, Л. Н. Полянский, Д. В. Конев, В. А. Крысанов, Л. С. Миловская</i>	2240

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Особенности гидратации алифатических аминокислот <i>Д. Л. Котова, О. А. Виноградова, Л. М. Калинина</i>	2247
Кинетика адсорбции β -галактозидазы на силикагеле <i>Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, О. С. Пилипенко</i>	2251
Сорбция паров воды и ацетонитрила сывороточным альбумином человека <i>В. А. Сироткин, Б. Н. Соломонов, Д. А. Файзуллин, В. Д. Федотов</i>	2255

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диффузия в системах с кооперативным эффектом Яна–Теллера <i>В. Б. Выходец, А. Я. Фишман</i>	2263
Особенности изменения электропроводности льда при постоянном и переменном электрическом токе <i>А. В. Сколунов</i>	2270

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Парциальные термодинамические свойства кислорода в сплавах титана и циркония с малым содержанием переходных металлов и кислорода <i>Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева</i>	2276
Влияние термообработки на активность гопкалита в разложении озона <i>А. В. Завадский, С. Г. Киреев, В. М. Мухин, С. Н. Ткаченко, В. В. Чебыкин, В. Н. Клушин, Д. Э. Тепляков</i>	2278
Стандартная энтальпия образования кристаллического иодида тулия (III) <i>С. А. Лежава, А. С. Монаенкова, В. Ф. Горюшкин</i>	2280
Термодинамические свойства ураносиликата калия <i>Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков</i>	2282
Теплоемкость гидратации децилсульфата натрия в водном растворе <i>В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева</i>	2286

В 2002 г. БЫЛ ИЗДАН ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ НОМЕР

Russian Journal of Physical Chemistry

CHEMICAL PHYSICS OF ATOMIC AND MOLECULAR COLLISIONS

Complex Coordinate Calculations on Predissociated States of Diatomic Molecules <i>I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, and R. J. Buenker</i>	S1
Recharging of H^+ and D^+ on H at Superlow Energies <i>A. I. Reznikov and S. Ya. Umanskii</i>	S7
Interaction of a Halogen Atom with a Homonuclear Diatomic Molecule at Medium Distances <i>A. I. Reznikov and S. Ya. Umanskii</i>	S13
Understanding Reactive Angular Distributions <i>D. Sokolovski</i>	S21
Stochastic Dynamics of a Rydberg Electron during a Single Atom–Atom Ionizing Collision <i>N. N. Bezuglov, V. M. Borodin, A. N. Klyucharev, and A. A. Matveev</i>	S27
Direct Ionization in Slow Atomic Collisions <i>G. N. Ogurtsov, Yu. S. Gordeev, and S. Yu. Ovchinnikov</i>	S43
Resonance Exchange Interaction Effects on Radiation of Multicharged Ions <i>A. Devdariani, E. Leboucher-Dalimier, P. Sauvan, and P. Angelo</i>	S50

Tunneling of Electrons through Atoms and Molecules. The STM Image of Physisorbed Particles <i>M. A. Kozhushner and R. R. Muryasov</i>	S57
On Nonadiabatic Couplings, Coupled Channel Equations, and the Scattering Matrix within the Standard Adiabatic Approach <i>A. K. Belyaev</i>	S68
Nearside–Farside Theory of Differential Cross Sections: Resummation of a Partial Wave Series Involving Legendre Polynomials <i>C. Noli and J. N. L. Connor</i>	S77
Direct Observation of Atom–Molecule Collisions by Optical Excitation <i>C. Figl, A. Grimpe, R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, F. Rebentrost, D. Wöflner, M. Jungen, M. Lehner</i>	S90
On the Construction and Use of <i>ab initio</i> Quantum Defect Functions for the Rydberg Spectra of Molecules <i>G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, and M. S. Child</i>	S95
Investigation of Excitation–Ionization Using Double Coincidence Measurements <i>M. Dogan</i>	S104
Electron Impact Excitation Cross Sections of Helium Atom Levels from the 2^3S_1 Metastable State According to Experiment and Theory <i>A. A. Mityureva and V. V. Smirnov</i>	S109
Dissociative Recombination of Slow Electrons and O_2^+ Molecular Ions under the Action of Monochromatic Laser Radiation in the Frequency Range $13000\text{--}22000\text{ cm}^{-1}$ <i>G. V. Golubkov, M. G. Golubkov, and A. N. Romanov</i>	S115
Perturbation of the Rydberg States of Atoms near the Surface of a Solid <i>G. K. Ivanov and V. L. Bodneva</i>	S126
Plasma-Statistical Models of the Atom in the Theory of Some Collisional and Radiative Processes <i>V. A. Astapenko</i>	S133
Dynamical Aspects of Longitudinal Polarization Measurements for Weak Decay Processes: Suggestion for An Experimental Test of the Two-Component Theory of the Neutrino <i>R. J. Buenker</i>	S144
Scattering of Slow Ions by the Surface of a Solid as a Method for Measuring Electron Density <i>M. V. Grishin, F. I. Dalidchik, S. A. Kovalevskii, and N. N. Kolchenko</i>	S157
Quantum and Classical Characteristics of Glancing Scattering of Fast Atoms on the Surface of a Crystal <i>E. A. Andreev</i>	S164
Scattering of Heavy Atoms by the Surface of a Solid <i>A. S. Prostnev</i>	S170

Сдано в набор 24.07.2002 г.

Подписано к печати 11.11.2002 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 367 экз.

Зак. 6859

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