

Том 77, Номер 4

ISSN 0044-4537

Апрель 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.malk.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 4 2003 Апрель

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароковский 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 4, 2003

| | |
|--|-----|
| Аналитические потенциальные поверхности и диабатические матричные элементы взаимодействия электронных состояний системы атом инертного газа–молекула галогена. Ионно-парные состояния <i>Т. В. Щербуль, А. В. Зайцевский, А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов</i> | 583 |
|--|-----|

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты <i>Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин, В. П. Васильев, В. В. Черников</i> | 594 |
| Энтальпии и энтропии комплексообразования Cd(II) с этилендиамином в различных растворителях <i>С. Ф. Леденков, Г. В. Чистякова</i> | 600 |
| Парциальные термодинамические функции водорода в сложных гидратированных оксидах ванадия (V) и вольфрама (VI) <i>В. Л. Волков, Г. С. Захарова</i> | 605 |
| Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации Mg ₂ Si <i>М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин</i> | 610 |
| Энтальпии смешения N,N-дизамещенных амидов муравьиной и уксусной кислот с 1,2-диолами <i>А. М. Зайчиков</i> | 617 |

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

| | |
|---|-----|
| Активность диоксидов элементов в реакции жидкофазного окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона <i>А. Б. Шишмаков, В. Г. Харчук, О. В. Кузнецова, Ю. В. Микушина, О. В. Корякова, Е. Г. Ковалева, Л. А. Петров, Л. С. Молочников, О. Н. Чупахин</i> | 623 |
| Модель формирования оксидной пленки при термическом окислении монокристаллического кремния <i>А. М. Ховив, Н. Н. Афонин</i> | 629 |
| Кинетика и механизм окисления монооксида углерода атомами кислорода на платине <i>В. Ф. Харламов, Т. С. Рогожина</i> | 632 |
| Окисление наночастиц кобальта в кобальт-нанесенных катализаторах <i>П. А. Чернавский</i> | 636 |
| Физико-химические свойства поверхности твердых растворов CeO ₂ -ZrO ₂ и M ₂ O ₃ -CeO ₂ -ZrO ₂ (M = Y, La) <i>А. Н. Харланов, А. А. Аксенов, Г. Л. Маркарян, <u>Е. В. Лунина</u>, В. В. Лунин</i> | 641 |
| Кинетика реакции метилурацила с гипохлоритом натрия <i>В. П. Хейдоров, Ю. А. Ершов, О. А. Зябкина</i> | 648 |
| Кинетика и механизм окисления циклогексана пероксидом водорода, катализируемого биядерным комплексом железа <i>Ю. Н. Козлов, Л. Гонзалес-Куэрво, Г. Зюсс-Финк, Г. Б. Шульпин</i> | 652 |
| Выделение хлора при взаимодействии озона с раствором хлорида натрия в присутствии диоксида углерода <i>В. В. Лунин, А. В. Леванов, И. В. Кусков, А. В. Зосимов, Э. Е. Антипенко</i> | 657 |
| Кинетические закономерности озонлиза модельных соединений лигнина в водных растворах <i>Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин</i> | 663 |
| Кислотно-основные свойства родственных лигнину фенолов в системе вода–апротонный растворитель <i>К. Г. Боголицын, Н. С. Горбова, Д. С. Косяков</i> | 667 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

| | |
|--|-----|
| Энтальпия растворения фенилаланина в воде <i>Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина</i> | 672 |
| Особенности сольватации газообразных <i>n</i> -алканов в Н/Д-изотопомерах воды <i>Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, В. К. Абросимов</i> | 675 |
| Расчет энтальпий переноса растворенных веществ в бинарных смешанных растворителях <i>А. В. Кустов, В. П. Королев</i> | 682 |
| Парциальные характеристики компонентов бинарных жидких систем <i>В. Н. Афанасьев, А. Г. Гречин</i> | 686 |
| Температурная зависимость констант устойчивости комплекса иод–йодид–амилоза <i>А. В. Владимиров, Т. В. Волкова, А. В. Агафонов</i> | 690 |

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Электронное строение новых “смешанных” нанокристаллитов $Ti_{13}MSc_{13}$ ($M = Sc, V, \dots, Cu$) <i>В. В. Ивановская, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, А. Л. Ивановский</i> | 694 |
| Расчет β -факторов с помощью неэмпирических квантово-химических методов <i>А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, Н. А. Цурков, Г. Д. Клинский</i> | 700 |
| Компьютерное моделирование структуры жидких галогенидов: RbBr, CuCl, CuBr, CuI, AgBr <i>Д. К. Белащенко, О. И. Островский</i> | 705 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

| | |
|---|-----|
| Кластерный подход при анализе ориентационных состояний адсорбированных молекул “квадратной” формы <i>Ю. К. Товбин, М. М. Сенявин, Е. П. Соколова</i> | 714 |
| Неупругие процессы в гидратированном поверхностном слое кварцевого стекла <i>Б. С. Лунин, С. Н. Торбин</i> | 722 |
| Термодинамические параметры адсорбции поверхностно-активных веществ на границах воздух/раствор и металл/раствор <i>Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова, О. Р. Яковлева</i> | 727 |
| Термическая деформация микропористой структуры активированных углеродных волокнистых материалов <i>А. И. Юсевич, Е. И. Грушова</i> | 732 |
| Адсорбция акриловой кислоты на платиново-родиевых электродах различного состава <i>А. М. Мерецкий, Н. И. Кудряшов, М. Цзя</i> | 736 |
| Влияние неоднородности поверхности адсорбента на диффузию метана в микропорах <i>В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i> | 742 |

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Модельный расчет динамического поверхностного натяжения водных растворов некоторых белков и биологических жидкостей <i>И. Г. Герасимов, В. Б. Файнерман, И. А. Зайцев, М. А. Котельницкий</i> | 748 |
|---|-----|

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Свойства ионообменных мембран в гетероионной форме
Н. П. Гнусин, О. А. Демина 753
- Влияние импульсной магнитной обработки на кристаллизацию
и плавление полиэтиленоксида
М. Н. Левин, В. В. Постников, Н. Н. Матвеев 758
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Термодинамические характеристики взаимодействий L-серина
и DL-лейцина с сахарозой в воде
Е. В. Парфенюк, Н. Ш. Лебедева, О. И. Давыдова 762
- Влияние постоянного внешнего электрического поля на светопропускание
в углеводородной среде
Н. Н. Красиков 764
-

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- Вискозиметр для измерения удельной магнитной восприимчивости растворов
В. П. Курбатов, Б. Д. Высоцкий 767
-
-

Contents

Vol. 77, No. 4, 2003

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

- Analytic Potential Surfaces and Diabatic Interaction Matrix Elements
between Electronic States in the Inert Gas Atom–Halogen Molecule System: Ion-Pair States
T. V. Shcherbul', A. V. Zaitsevskii, A. A. Buchachenko, and N. F. Stepanov 583
-

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Thermodynamical Characteristics of Acid–Base Interactions
in an Aqueous Solution of Citric Acid
T. E. Zelenina, O. Yu. Zelenin, V. P. Vasil'ev, and V. V. Chernikov 594
- The Enthalpies and Entropies of Formation of Cd(II) Complexes with Ethylenediamine
S. F. Ledenkov and G. V. Chistyakova 600
- The Partial Thermodynamic Functions of Hydrogen in Complex
Hydrated Vanadium(V) and Tungsten(VI) Oxides
V. L. Volkov and G. S. Zakharova 605
- A Mass Spectrometric Study of Thermal Dissociation of Mg₂Si
M. F. Butman and L. S. Kudin 610
- The Enthalpies of Mixing of N,N-Disubstituted Amides
of Formic and Acetic Acids with 1,2-Diols
A. M. Zaichikov 617
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Activity of Element Dioxides in Liquid-Phase Oxidation
of 2,3,5-Trimethyl-1,4-hydroquinone
*A. B. Shishmakov, V. G. Kharchuk, O. V. Kuznetsova, Yu. V. Mikushina,
O. V. Koryakova, E. G. Kovaleva, L. A. Petrov,
L. S. Molochnikov, and O. N. Chupakhin* 623
- A Model of Oxide Film Formation in Thermal Oxidation of Silicon Single Crystals
A. M. Khoviv and N. N. Afonin 629
- The Kinetics and Mechanism of Oxidation of Carbon Monoxide
by Oxygen Atoms on Platinum
V. F. Kharlamov and T. S. Rogozhina 632
- The Oxidation of Cobalt Nanoparticles in Cobalt-Deposited Catalysts
P. A. Chernavskii 636
- The Physicochemical Properties of the Surface of CeO₂–ZrO₂ and M₂O₃–CeO₂–ZrO₂
(M = Y and La) Solid Solutions
A. N. Kharlanov, A. A. Aksenov, G. L. Markaryan, E. V. Lunina, and V. V. Lunin 641
- The Kinetics of the Reaction between Methyluracil and Sodium Hypochlorite
V. P. Kheidorov, Yu. A. Ershov, and O. A. Zhabkina 648
- The Kinetics and Mechanism of Cyclohexane Oxygenation
by Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Binuclear Iron Complex
Yu. N. Kozlov, L. Gonzalez-Cuervo, G. Süß-Fink, and G. B. Shul'pin 652

| | |
|--|-----|
| Chlorine Evolution in the Interaction between Ozone and a Solution of Sodium Chloride in the Presence of Carbon Dioxide <i>V. V. Lunin, A. V. Levanov, I. V. Kuskov, A. V. Zosimov, and E. E. Antipenko</i> | 657 |
| The Kinetic Patterns of Ozonolysis of Model Lignin Compounds in Aqueous Solutions <i>E. M. Ben'ko, M. N. Bokova, A. N. Pryakhin, and V. V. Lunin</i> | 663 |
| Acid–Base Properties of Phenols Related to Lignin in the Water–Aprotic Solvent System <i>K. G. Bogolitsyn, N. S. Gorbova, and D. S. Kosyakov</i> | 667 |

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

| | |
|--|-----|
| Enthalpy of Dissolution of Phenylalanine in Water <i>D. L. Kotova and D. S. Beilina</i> | 672 |
| Specific Features of Solvation of Gaseous <i>n</i> -Alkanes in Water H/D Isotopomers <i>E. V. Ivanov, E. Yu. Lebedeva, and V. K. Abrosimov</i> | 675 |
| Calculations of the Enthalpies of Transfer of Solutes in Binary Mixed Solvents <i>A. V. Kustov and V. P. Korolev</i> | 682 |
| The Partial Characteristics of Binary Liquid System Components <i>V. N. Afanas'ev and A. G. Grechin</i> | 686 |
| Temperature Dependence of Stability Constants of the Iodine–Iodide–Amylose Complexes <i>A. V. Vladimirov, T. V. Volkova, and A. V. Agafonov</i> | 690 |

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

| | |
|---|-----|
| The Electronic Structure of New “Mixed” Ti ₁₃ MC ₁₃ Nanocrystallites (M = Sc, V, ..., Cu) <i>V. V. Ivanovskaya, Yu. N. Makurin, A. A. Sofronov, and A. L. Ivanovskii</i> | 694 |
| Calculations of β-Factors by <i>Ab Initio</i> Quantum-Chemical Methods <i>A. V. Bochkarev, A. N. Trefilova, N. A. Tsurkov, and G. D. Klinskii</i> | 700 |
| Computer Simulation of the Structure of Liquid Metal Halides RbBr, CuCl, CuBr, CuI, and AgBr <i>D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii</i> | 705 |

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

| | |
|--|-----|
| Cluster Approach to Analysis of the Orientational States of Adsorbed “Square” Molecules <i>Yu. K. Tovbin, M. M. Senyavin, and E. P. Sokolova</i> | 714 |
| Irreversible Processes in the Hydrated Surface Layer of Quartz Glass <i>B. S. Lunin and S. N. Torbin</i> | 722 |
| The Thermodynamic Parameters of Adsorption of Surface-Active Substances at Air/Solution and Metal/Solution Interfaces <i>B. N. Afanas'ev, Yu. P. Akulova, and O. R. Yakovleva</i> | 727 |
| Thermal Deformation of the Microporous Structure of Activated Carbon Fibrous Materials <i>A. I. Yusevich and E. I. Grushova</i> | 732 |
| Adsorption of Acrylic Acid at Platinum–Rhodium Electrodes <i>A. M. Meretskii, N. I. Kudryashov, and M. Tszya</i> | 736 |
| Effect of the Surface Inhomogeneity of the Adsorbent on Diffusion of Methane in Micropores <i>V. V. Sizov, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya</i> | 742 |

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Simulation of the Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions
of Some Proteins and Biological Fluids

I. G. Gerasimov, V. B. Fainerman, I. A. Zaitsev, and M. A. Kotel' nitskii

748

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Properties of Ion-Exchange Membranes in the Heteroionic Form

N. P. Gnusin and O. A. Demina

753

Effect of the Pulse Magnetic Field on the Crystallization
and Melting of Poly(Ethylene Oxide)

M. N. Levin, V. V. Postnikov, and N. N. Matveev

758

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Characteristics of the Interaction of L-Serine
and DL-Leucine with Sucrose in Water

E. V. Parfenyuk, N. Sh. Lebedeva, and O. I. Davydova

762

Effect of the External Electrostatic Field on the Light Transmittance
in Hydrocarbon Medium

N. N. Krasikov

764

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

A Viscosimeter for Measuring the Specific Magnetic Susceptibility of Solutions

V. P. Kurbatov and B. D. Vysotskii

767

УДК 539.192

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ И ДИАБАТИЧЕСКИЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ АТОМ ИНЕРТНОГО ГАЗА–МОЛЕКУЛА ГАЛОГЕНА. ИОННО-ПАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ

© 2003 г. Т. В. Щербуль, А. В. Зайцевский, А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 14.05.2002 г.

С использованием первого порядка теории возмущений по межмолекулярному взаимодействию на базе приближения двухатомных фрагментов в молекуле исследована электронная структура комплексов молекул галогенов в ионно-парных состояниях с атомами инертных газов. Получены аналитические представления для фрагментных матриц и формулы, задающие поверхности потенциальной энергии и диабатические взаимодействия комплексов в ионно-парных состояниях первого яруса. Развитый подход применен для описания электронной структуры системы Ar-I_2 . Потенциалы взаимодействия двухатомных фрагментов Ar-I^+ и Ar-I , используемые для параметризации модели, получены в неэмпирических расчетах. Охарактеризованы топология и энергия потенциальных поверхностей и свойства симметрии матричных элементов взаимодействия.

Неадиабатические переходы, индуцированные межмолекулярными взаимодействиями, играют значительную роль в химических реакциях, процессах переноса энергии и излучения в газовой и конденсированной фазах. Несмотря на малость их энергии по сравнению с энергией внутримолекулярных взаимодействий химической природы, межмолекулярные силы могут оказывать значительное влияние на электронную структуру, особенно в случае радикалов или молекул в возбужденных состояниях. Снижение симметрии системы под действием межмолекулярных сил вызывает расщепление вырожденных состояний и ослабление правил отбора для оптических и неадиабатических переходов, что может быть заметно уже у димеров или при молекулярных столкновениях. В кластерах же и конденсированных фазах, где межмолекулярные взаимодействия многократно усиливаются благодаря увеличению числа взаимодействующих частиц, влияние межмолекулярного взаимодействия зачастую становится доминирующим.

В качестве характерных примеров неадиабатических процессов, индуцированных межмолекулярным взаимодействием в трехатомных системах, можно привести электронную преддиссоциацию комплексов молекулы иода в валентном состоянии VO_u^+ с атомами инертных газов [1–3] и переходы между высоковозбужденными ионно-парными состояниями молекулы иода при столкновениях с атомными и молекулярными частицами [4–8]. В первом случае взаимодействие с ато-

мом инертного газа приводит к открытию каналов электронного распада через отталкивательные состояния, запрещенных в изолированной молекуле иода [9–14]. Во втором примере межмолекулярное взаимодействие индуцирует неадиабатические переходы внутри совокупности связанных близлежащих ионно-парных состояний, в частности, переход $E0_g^+ - D0_u^+$. Замечательно, что даже в случае столкновений с инертными газами He и Ar сечения неадиабатического процесса могут превышать газокинетические, а в случае столкновений с молекулами иода достигают огромной величины в 400 \AA^2 [5, 7].

Основные сложности теоретического исследования неадиабатических процессов, индуцированных межмолекулярным взаимодействием, связаны с решением электронной задачи, поскольку при этом требуется совместить детальное описание совокупности возбужденных состояний молекулы, зачастую с учетом релятивистских эффектов, с аккуратным воспроизведением анизотропных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) должны быть дополнены вычислением матричных элементов взаимодействия, предпочтительно в диабатическом представлении. Альтернативой неэмпирическим расчетам может служить применение полуэмпирических моделей на базе приближения двухатомных фрагментов в молекуле (ДФВМ), способных дать простые (вплоть до аналитических) и согласованные по точности оценки ППЭ и матричных элементов

диабатического взаимодействия электронных состояний для последующего использования в динамических расчетах. В частности, теория возмущений на базе метода ДФВМ (ДФВМ ТВ1) в первом порядке по межмолекулярному взаимодействию [12, 13, 15, 16] была успешно применена для решения задачи об электронной преддиссоциации комплексов $I_2(B)$ с атомами инертных газов [14]. Следует отметить, что методы типа ДФВМ уже применялись для описания спектров молекул галогенов в ионно-парных состояниях в инертных матрицах [17, 18] и эффектов взаимодействия валентных и ионно-парных состояний в трехатомных комплексах [19, 20].

В данной статье, которую можно рассматривать как продолжение работы [13], представлено обобщение модели ДФВМ ТВ1 для описания системы молекула галогена в ионно-парном состоянии – атом инертного газа. Дана аналитическая формулировка модели и представлены результаты для системы ArI_2 , в частности, обсуждена топология ППЭ и получены правила отбора для неадиабатических переходов.

МОДЕЛЬ ДФВМ ТВ1 ДЛЯ ИОННО-ПАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Полный электронный гамильтониан системы ArI_2 в приближении Борна–Оппенгеймера записывается в виде разложения по вкладам атомных и двухатомных фрагментов [21, 22]:

$$H = H_{I_2}(r) + H_{ArI_a}(R_a) + H_{ArI_b}(R_b) - H_{I_a} - H_{I_b} - H_{Ar}, \quad (1)$$

где индексы a и b нумеруют атомы иода и явно указано, от каких межъядерных расстояний зависят гамильтонианы двухатомных фрагментов: r – расстояние I–I, R_a и R_b – расстояния Ar– I_a и Ar– I_b соответственно.

Если невозмущенный гамильтониан относится к системе невзаимодействующих фрагментов

$$H_0 = H_{I_2} + H_{Ar}, \quad (2)$$

то оператор возмущения имеет вид

$$V = H - H_0 = V_a + V_b = (H_{ArI_a} - H_{I_a} - H_{Ar}) + (H_{ArI_b} - H_{I_b} - H_{Ar}). \quad (3)$$

Энергия взаимодействия ArI_2 в k -м электронном состоянии в первом порядке теории возмущений определяется стандартной формулой:

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^0 | V | \psi_k^0 \rangle, \quad (4)$$

где ψ_k^0 – собственная функция невозмущенного гамильтониана (1):

$$H_0 \psi_k^0 = \varepsilon_k^0 \psi_k^0. \quad (5)$$

Уравнения (1)–(5) задают самый общий вид приближения ДФВМ ТВ1 для системы атом – двухатомная молекула [12, 13, 15]. Их реализация для описания совокупности электронных состояний системы определенного типа зависит от способа построения набора невозмущенных функций ψ_k^0 , несущих всю информацию об электронной структуре двухатомного фрагмента комплекса. В рамках метода ДФВМ для решения уравнения (5) удобно использовать многоатомные базисные функции (МБФ), построенные как произведения (в общем случае антисимметризованные) многоэлектронных функций, описывающих возможные электронные состояния атомов (атомные базисные функции (АБФ)) [21].

Ионно-парные состояния образуют группу состояний молекул галогенов, лежащую непосредственно над группой валентных состояний; они коррелируют с диссоциационными пределами $I^+(^3P_j) + I(^1S_0)$ [23, 24]. В первом приближении, следуя работе [17], взаимодействием ионно-парных и валентных состояний можно пренебречь. Тогда базис АБФ должен включать девять функций $|jm\rangle$, описывающих состояние 3P_j катиона иода (где j и m – величины полного электронного углового момента атома и его проекции на ось квантования), одну функцию $|00\rangle$ аниона иода и одну функцию $|00\rangle$ атома аргона. В пренебрежении перекрыванием АБФ, относящихся к разным центрам, набор из девяти МБФ, построенных как произведения трех АБФ, локализованных на разных центрах, можно считать ортонормированным. Кроме того, поскольку спин-орбитальное взаимодействие в катионе иода велико, ионно-парные состояния образуют три выделенных яруса, коррелирующих с диссоциационными пределами $j = 2, 0, 1$ соответственно [23, 24].

Если не рассматривать взаимодействия между состояниями разных ярусов, то каждый ярус будет характеризоваться своим набором МБФ в зависимости от величины квантового числа j . В этом случае невозмущенные волновые функции ψ_k^0 совпадают с асимптотическими функциями, т.е. такими линейными комбинациями МБФ, которые обладают определенным значением Ω – проекции полного электронного углового момента на ось r , симметрией σ по отношению к отражению в плоскости, содержащей ось молекулы, и по отношению к инверсии $w = u, g$ в соответствии с классификацией Ω_{σ}^w для случая связи Гунда (с). Такая модель полностью аналогична развитой для валентных состояний ArI_2 [12, 13] и получившей название “межмолекулярной модели ДФВМ ТВ1” (МДФВМ ТВ1). Таким образом, невозмущенные волновые функции имеют вид

$$\psi_k^0 = |00\rangle_{\text{Ag}} \phi_k, \quad (6)$$

где ϕ_k – электронная волновая функция молекулы I_2 в k -м состоянии. В общем случае она выражается через АБФ как

$$\phi_k = \sum_{jm} C_{jm}^{(k)} (|jm\rangle_{\Gamma^+} |00\rangle_{\Gamma^-} \pm |00\rangle_{\Gamma^-} |jm\rangle_{\Gamma^+}). \quad (7)$$

Приближение, в котором структура каждого яруса рассматривается независимо, делает j хорошим квантовым числом; тогда исчезает и суммирование по m , так как при выборе \mathbf{r} в качестве оси квантования $m = \Omega$.

Поскольку основной мотивацией данной работы служили экспериментальные исследования столкновений I_2 в состояниях первого яруса ($j = 2$) с Ag [4–8], в дальнейшем мы будем явно рассматривать только эти состояния, а именно, $E0_g^+$, $D0_u^+$, $\beta1_g$, $\gamma1_u$, $D2_g$ и $\delta2_u$ [23, 24]. Невозмущенные волновые функции (7), описывающие эти состояния, сведены в табл. 1 (см. также [17]). Матричные элементы взаимодействия (4) на этих функциях вычисляются по тем же принципам, что и в [13]. Сначала в базисе МБФ строятся матрицы V_α двухатомных фрагментов AgI_α , приведенные к своим собственным осям квантования \mathbf{R}_α ($\alpha = a, b$). Для аниона матрица вырождается в скаляр, равный потенциалу взаимодействия $\text{Ag}-\text{I}$ в состоянии $^1\Sigma^+$ как функции межъядерного расстояния $V_-(R_\alpha)$ при заданном межъядерном расстоянии. Вид матрицы 9×9 гамильтониана H_{AgI_α} , описывающей взаимодействие $\text{Ag}-\text{I}^+$, хорошо известен (см. [25–29] и приложение А). Она выражается через энергии состояний I^+ при $j = 0$ и 1 , равные 6451 и 7090 см^{-1} соответственно [30], и через потенциалы взаимодействия $\text{Ag}-\text{I}^+$ в состояниях симметрии $^3\Sigma^-$ и $^3\Pi$ в случае связи Гунда (a), обозначаемые ниже как V_Σ и V_Π . Необходимо отметить, что при вычитании матрицы атомного гамильтониана H_I в операторе (3) величины атомных энергий в диагональных матричных элементах обращаются в нуль.

Преобразование поворота, приводящее матрицы гамильтонианов фрагментов $\text{Ag}-\text{I}$ к общей оси квантования \mathbf{r}

$$\tilde{V}_\alpha = \mathbf{D}_\alpha^+ \mathbf{V}_\alpha \mathbf{D}_\alpha \quad (8)$$

задается матрицами вращения Вигнера \mathbf{D}_α [31] с элементами $D_{mm}^j(0, \beta_\alpha, 0)$, зависящими от углов Эйлера между осями \mathbf{R}_α и \mathbf{r} , из которых отличен от нуля только угол β_α , лежащий в плоскости трех атомов. Скалярная величина взаимодействия $\text{Ag}-\text{I}$ при повороте осей не изменяется, а преобразованная матрица взаимодействия $\text{Ag}-\text{I}^+$ вычисляется аналитически (как и в случае валент-

Таблица 1. Невозмущенные волновые функции ионно-парных состояний первого яруса молекулы галогена в виде разложения по произведениям атомных функций

| Состояние | ψ_k^0 |
|-----------|--|
| D' | $1/\sqrt{2} [22\rangle 00\rangle - 00\rangle 22\rangle]$ $1/\sqrt{2} [2-2\rangle 00\rangle - 00\rangle 2-2\rangle]$ |
| β | $1/\sqrt{2} [21\rangle 00\rangle - 00\rangle 21\rangle]$ $1/\sqrt{2} [2-1\rangle 00\rangle - 00\rangle 2-1\rangle]$ |
| D | $1/\sqrt{2} [20\rangle 00\rangle + 00\rangle 20\rangle]$ |
| E | $1/\sqrt{2} [20\rangle 00\rangle - 00\rangle 20\rangle]$ |
| γ | $1/\sqrt{2} [21\rangle 00\rangle + 00\rangle 21\rangle]$ $1/\sqrt{2} [2-1\rangle 00\rangle + 00\rangle 2-1\rangle]$ |
| δ | $1/\sqrt{2} [22\rangle 00\rangle + 00\rangle 22\rangle]$ $1/\sqrt{2} [2-2\rangle 00\rangle + 00\rangle 2-2\rangle]$ |

ных состояний системы AgI_2 , где фигурируют матрицы взаимодействия $\text{Ag}-\text{I}(^2P)$ размерности 6×6 [13]. Эта матрица представляет интерес для построения моделей ДФВМ многих систем, включающих атомы в 3P -состоянии. Явные выражения для ее элементов даны в приложении Б.

На последнем этапе матрица оператора возмущения, записанная в базисе АБФ, преобразуется к базису невозмущенных волновых функций (6), (7):

$$\mathbf{V} = \mathbf{C}^+ (\tilde{\mathbf{V}}_a + \tilde{\mathbf{V}}_b) \mathbf{C}, \quad (9)$$

где матрица \mathbf{C} составлена из коэффициентов разложения (7). Диагональные элементы этой матрицы, согласно (4), представляют собой ППЭ взаимодействия AgI_2 в соответствующих ионно-парных состояниях, недиагональные элементы задают диабатические взаимодействия электронных состояний. С использованием формул для элементов матрицы $\tilde{\mathbf{V}}_\alpha$, приведенных в приложении, и коэффициентов \mathbf{C} из табл. 1 легко получить аналитический вид матрицы (9). Особый интерес представляют выражения для ППЭ ионно-парных состояний первого яруса и ненулевых матричных элементов взаимодействия E состояния с другими состояниями первого яруса. Для состояния с $\Omega \neq 0$ целесообразно применять невозмущенные функции, приведенные по четности (линейные комбинации функций с положительным и отрицатель-

ным значением Ω). Полученные выражения имеют вид

$$V_{DD} = (1/12)(5V_{\Pi}^a + V_{\Sigma}^a + 5V_{\Pi}^b + V_{\Sigma}^b) - (1/4)[(V_{\Pi}^a - V_{\Sigma}^b)\cos^2\beta_a + (V_{\Pi}^b - V_{\Sigma}^a)\cos^2\beta_b] + (1/2)V_{-}^a + (1/2)V_{-}^b, \quad (10)$$

$$V_{\beta\beta} = (1/4)[V_{\Sigma}^a + 3V_{\Pi}^a - (V_{\Pi}^a - V_{\Sigma}^a)\cos^2\beta_a + V_{\Sigma}^b + 3V_{\Pi}^b - (V_{\Pi}^b - V_{\Sigma}^b)\cos^2\beta_b] + V_{-}^a + V_{-}^b, \quad (11)$$

$$V_{D'D'} = (1/2)[V_{\Sigma}^a + V_{\Pi}^a + (V_{\Pi}^a - V_{\Sigma}^a)\cos^2\beta_a + V_{\Sigma}^b + V_{\Pi}^b + (V_{\Pi}^b - V_{\Sigma}^b)\cos^2\beta_b] + V_{-}^a + V_{-}^b, \quad (12)$$

$$V_{ED} = (1/12)(5V_{\Pi}^a + V_{\Sigma}^a - 5V_{\Pi}^b - V_{\Sigma}^b) - (1/4)[(V_{\Pi}^a - V_{\Sigma}^a)\cos^2\beta_a - (V_{\Pi}^b - V_{\Sigma}^b)\cos^2\beta_b] - (1/2)V_{-}^a + (1/2)V_{-}^b, \quad (13)$$

$$V_{E\beta} = -(1/4\sqrt{3})[(V_{\Sigma}^a - V_{\Pi}^b)\cos\beta_a\sin\beta_a + (V_{\Sigma}^b - V_{\Pi}^a)\cos\beta_b\sin\beta_b], \quad (14)$$

$$V_{E\delta} = (1/4\sqrt{3})[(V_{\Pi}^a - V_{\Sigma}^a)\sin^2\beta_a - (V_{\Pi}^b - V_{\Sigma}^b)\sin^2\beta_b], \quad (15)$$

$$V_{ED'} = (1/4\sqrt{3})[(V_{\Pi}^a - V_{\Sigma}^a)\sin^2\beta_a + (V_{\Pi}^b - V_{\Sigma}^b)\sin^2\beta_b], \quad (16)$$

$$V_{E\gamma} = -(1/4\sqrt{3})[(V_{\Sigma}^a - V_{\Pi}^a)\cos\beta_a\sin\beta_a - (V_{\Sigma}^b - V_{\Pi}^b)\cos\beta_b\sin\beta_b], \quad (17)$$

причем

$$V_{EE} = V_{DD}, \quad V_{\gamma\gamma} = V_{\beta\beta}, \quad V_{\delta\delta} = V_{D'D'}, \quad (18)$$

где в качестве индексов использованы спектроскопические (буквенные) обозначения ионно-парных состояний $E0_g^+$, $D0_u^+$, $\beta1_g$, $\gamma1_u$, $D'2_g$ и $\delta2_u$. В этих уравнениях использования обозначения $V_{\Sigma}^{\alpha} = V_{\Sigma}(R_{\alpha})$, $V_{\Pi}^{\alpha} = V_{\Pi}(R_{\alpha})$ и $V_{-}^{\alpha} = V_{-}(R_{\alpha})$.

ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФРАГМЕНТОВ

Для вычисления ППЭ и матричных элементов адиабатического взаимодействия ионно-парных состояний системы AgI_2 по формулам, выведенным выше, необходимо знать потенциал V_{-} основного состояния аниона AgI^{-} и потенциалы V_{Π} , V_{Σ} двух низших электронных состояний ${}^3\Sigma^{-}$, ${}^3\Pi$ катиона AgI^{+} . Эти потенциальные кривые были рас-

считаны неэмпирически. Расчет выполнялся в рамках модели усредненных по спину релятивистских псевдопотенциалов атомных остовов I^{17+} и Ag^{8+} [32, 33]. Задача описания подсистемы валентных электронов с учетом кулоновских корреляционных эффектов на высоком уровне решалась при помощи приближенного квадратичного варианта метода связанных кластеров [34, 35], обеспечивающего почти точную размерную согласованность оценок энергии. В качестве базиса использовалась четырехэкспонентная совокупность атомных натуральных псевдоорбиталей, дополненная примитивными диффузными гауссовыми функциями s -, p -, d - и f -типа на каждом из атомных центров. Результирующий базисный набор имел размерность $[5s5p5d3f2g]$ для I и $[5s5p4d3f2g]$ для Ag . Процедура построения атомных натуральных псевдоорбиталей путем диагонализации усредненных матриц плотности свободных атомов и атомных ионов была аналогична предложенной в [36]; ее детальное описание и значения параметров могут быть найдены на странице <http://moleq1.chem.msu.ru/qrmdb/appro.html>. Возбуждения с МО, соответствующих $5d$ -орбиталям системы I , не учитывались.

Ошибки вследствие суперпозиции атомных базисов компенсировались методом Бойса–Бернарди [37]. Поскольку эти ошибки составляют лишь несколько процентов от значений энергии диссоциации AgI^{+} , конкретный выбор способа их устранения не имел значения. Все расчеты выполнялись при помощи комплекса программ для квантово-химических расчетов COLUMBUS [38, 39].

Рассчитанные энергии как функции межъядерного расстояния $Ag-I$ (ρ) аппроксимировались аналитической формулой [40]:

$$V(\rho) = \sum_{l=0}^3 g_l \rho^l e^{-\alpha(\rho-\beta)} - \frac{1}{2}[1 + \text{th}(\gamma + \delta\rho)] \left[\frac{B_4}{\rho^4} + \frac{B_6}{\rho^6} \right]. \quad (19)$$

Для обеспечения корректного описания индукционного взаимодействия (см. ниже), параметр B_4 считался фиксированным и равным $\alpha_1/2$, где α_1 – статическая дипольная поляризуемость атома Ag (11.10 а.е.). Значения параметров приведены в табл. 2.

Равновесные характеристики потенциалов приведены в табл. 3. Конфигурацию внешней электронной оболочки I^{+} в состояниях ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^{-}$ катиона AgI^{+} можно представить как $p_x^2 p_y^1 p_z^1$ и $p_x^1 p_y^1 p_z^2$ соответственно. В первом случае атом Ag располагается по направлению однократно занятой орбитали, а во втором – двукратно занятой. Поэтому энергия взаимодействия $Ag-I^{+}$ в состоянии ${}^3\Pi$ существенно больше, чем в состоянии ${}^3\Sigma^{-}$. Анало-

Таблица 2. Параметры потенциальных кривых $V_{\Sigma}(\rho)$, $V_{\Pi}(\rho)$, $V_{-}(\rho)$

| Параметр | V_{Π} | V_{Σ} | V_{-} |
|----------------------|-----------|--------------|----------|
| g_0 | 140055.0 | 57172.3 | 10004.9 |
| g_1 | -85100.0 | -32183.0 | 143184.0 |
| g_2 | 20129.3 | 6039.7 | -44334.0 |
| g_3 | -2073.6 | -373.3 | 7882.0 |
| B_4 | 95517.30 | 95517.30 | 95517.30 |
| $B_6 \times 10^{-5}$ | 6.15298 | 5.04958 | 50.1601 |
| α | 2.65759 | 1.87547 | 2.95808 |
| β | 2.1045 | 2.9704 | 1.8539 |
| γ | -3.96456 | 3.98763 | 0.02417 |
| δ | 1.60470 | 3.87915 | 0.01901 |

хождение достаточно типично для слабосвязанных комплексов (в частности, нейтральной системы ArI [44]). По-видимому, результаты для катиона имеют ту же погрешность. Для более аккуратного определения потенциалов взаимодействия необходимо использовать расширенные базисные наборы и учитывать поправку на трехкратные возбуждения в методе связанных кластеров (см., например, [41, 42, 45]).

Следует указать, что прямое использование потенциалов ArI⁺ и ArI⁺ для параметризации модели МДФВМ ТВ1 для ионно-парных состояний должно приводить к некорректным результатам. Действительно, если проанализировать асимптотическое поведение ППЭ МДФВМ ТВ1 (10)–(12) при $R \rightarrow \infty$ ($R_a, R_b \rightarrow \infty$), то окажется, что они включают члены, пропорциональные $1/R^4$, $1/R^6$ и описывающие индукционное взаимодействие атома аргона с точечными зарядами. В реальности же молекула иода в ионно-парном состоянии дипольным моментом не обладает, и индукционные эффекты проявляются только в членах более высокого порядка. В этом заключается известный недостаток приближения ДФВМ, не способного учесть коллективный характер перераспределения заряда, особенно заметный в случае полярных и ионных систем. Для устранения указанного недостатка в [46, 47] предложен так называемый метод двухатомных фрагментов в ионных системах, суть которого сводится к следующему. При построении матрицы гамильтониана метода ДФВМ используются потенциалы двухатомных фрагментов, из которых исключены взаимодействия, не проявляющиеся в многоатомной системе. Многочастичные взаимодействия, если необходимо, добавляются к конечному результату для ППЭ всей системы.

В рассматриваемом случае нефизичной является индукционная составляющая потенциалов

гичная закономерность характерна для систем Rg–O(³P) [41] и Rg–S(³P) [42], изоэлектронных катионам Rg–X⁺. Наличие однократно занятых *p*-орбиталей, перпендикулярных межъядерной оси, способствует дополнительной стабилизации ArI⁺ в ³Σ⁻-состоянии по сравнению с анионом, где *p*-оболочка полностью заполнена.

Данные о потенциалах ArI⁺ в литературе отсутствуют, а неэмпирический потенциал аниона можно сопоставить с определенным по данным фотоэлектронной спектроскопии с регистрацией электронов с нулевой кинетической энергией [43]. Неэмпирический расчет серьезно недооценивает энергию взаимодействия и завышает равновесное межъядерное расстояние. Такое рас-

В рассматриваемом случае нефизичной является индукционная составляющая потенциалов

Таблица 3. Равновесные расстояния (ρ_e , Å) и энергии связи (D_e , см⁻¹) неэмпирических потенциалов ArI⁺ и ArI⁻

| Система | Состояние | I | | II | | III | |
|-----------------------|-----------------------------|----------|--------|----------|-------|----------|-------|
| | | ρ_e | D_e | ρ_e | D_e | ρ_e | D_e |
| ArI ⁺ | ³ Π | 3.25 | 1039.9 | 3.60 | 243.4 | 3.55 | 261.4 |
| ArI ⁺ | ³ Σ ⁻ | 3.98 | 324.0 | 4.73 | 12.9 | 4.73 | 12.9 |
| ArI ⁻ | ¹ Σ ⁺ | 4.34 | 282.1 | 4.91 | 49.9 | 4.59 | 139.1 |
| ArI ⁻ [43] | ¹ Σ ⁺ | 4.07 | 358.8 | – | – | – | – |

Примечание. Данные I – для исходных потенциалов, II и III – для модифицированных по методу 1 и 2, полученных по формулам (21) и (22) соответственно. Для сравнения приведены также характеристики эмпирического потенциала ArI⁻ из [43].

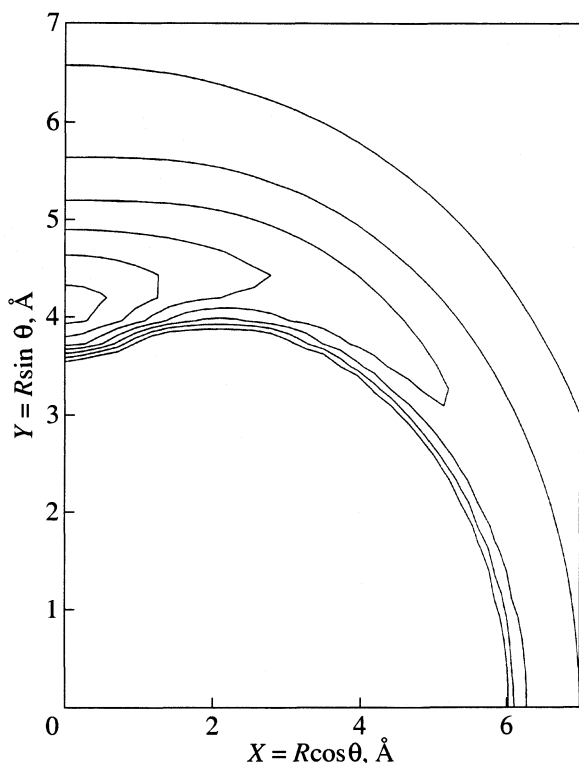


Рис. 1. Контурная карта поверхности потенциальной энергии комплекса AgI_2 в состоянии E_0^+ .

атом аргона – ион иода, связанная с наличием точечного заряда:

$$V_{\text{ind}}(\rho) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{\rho^4} - \frac{1}{2} \frac{\alpha_2}{\rho^6}, \quad (20)$$

где α_2 – первая (квадрупольная) гиперполяризуемость Ag , равная 52.4 а.е. Модифицированные потенциалы двухатомных анионов Ag-I можно определить как

$$V^{(1)}(\rho) = V(\rho) - V_{\text{ind}}(\rho). \quad (21)$$

Тогда при $\rho \rightarrow \infty$ член, пропорциональный $1/\rho^4$, полностью исчезает, а от членов, пропорциональных $1/\rho^6$, остается только дисперсионная составляющая.

В реальных системах, однако, формула (20) переоценивает индукционное взаимодействие при конечных значениях ρ . Для учета этого фактора часто вводят демпфирующую функцию $f(\rho)$, записывая индукционное взаимодействие в виде $f(\rho)V_{\text{ind}}(\rho)$. Поскольку неэмпирические потенциалы представлены именно в такой форме (19), более целесообразно использовать модифицированный потенциал вида

$$\begin{aligned} V^{(2)}(\rho) &= V(\rho) - f(\rho)V_{\text{ind}}(\rho), \\ f(\rho) &= [1 + \text{th}(\gamma + \delta\rho)]/2, \end{aligned} \quad (22)$$

где параметры γ и δ определены для каждого потенциала независимо. В дальнейшем мы будем называть потенциалы, построенные по формулам (21) и (22), модифицированными по методу 1 и 2.

Равновесные характеристики истинных и модифицированных потенциалов представлены в табл. 3. Очевидно, что индукционное взаимодействие составляет наиболее существенный вклад в энергию взаимодействия ионов AgI , особенно катиона. Различие характеристик потенциалов, модифицированных с использованием формул (19) и (20), для катиона невелико, но весьма значительно для аниона. Вероятно, оно обусловлено различием обменных взаимодействий и роли переноса заряда в случаях катиона и аниона.

Поскольку молекула I_2 не обладает постоянным дипольным моментом, вводить поправочные члены в формулы для ППЭ трехатомных систем не следует. Что касается дисперсионного взаимодействия, то оно достаточно неплохо аппроксимируется суммой двухчастичных вкладов.

Необходимо помнить, что любой способ модификации потенциалов имеет эмпирический характер и не дает однозначных результатов. Его использование, с физической точки зрения необходимое, снижает предсказательную способность развитой модели МДФВМ ТВ1. Наилучшим выходом из положения было бы введение в формулы (20)–(22) подгоночных параметров и их подбор по данным о трехатомной системе, как это сделано, например, в [48, 49]. В отсутствие таких данных, однако, и простые методы модификации полезны для получения качественных результатов. Следует подчеркнуть, что, влияя на энергетические свойства ППЭ, они не затрагивают их топологических характеристик и свойств симметрии.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ППЭ И МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИАБАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОННО-ПАРНЫХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ AgI_2

Потенциальные поверхности и матричные элементы взаимодействия ионно-парных состояний Ag-I_2 рассчитаны по формулам (10)–(17) с использованием исходных и модифицированных потенциалов двухатомных фрагментов. В табл. 4 представлены данные о стационарных точках ППЭ ионно-парных состояний AgI_2 при равновесных расстояниях r , а именно, равновесные расстояния R_e между центром масс молекулы I_2 и атомом Ag и энергии связи D_e при линейном и T -образном расположении атомов. Для всех состояний глобальный минимум соответствует T -образной конфигурации.

ППЭ состояний $D'2_g$ и $\delta 2_u$ имеют и второй минимум при линейной конфигурации, лежащий значительно выше по энергии. В остальных слу-

Таблица 4. Характеристики ППЭ системы AgI_2 в ионно-парных состояниях первого яруса: равновесные расстояния между центром масс I_2 и атомом Ag (R_e , Å) и энергии взаимодействия (D_e , см^{-1}) в Т-образной ($\theta = 90^\circ$) и линейной ($\theta = 0^\circ$) конфигурациях по данным расчета с истинным (I) и модифицированными по методу 1 и 2 (II и III соответственно) потенциалами двухатомных ионов. Седловые точки в линейной конфигурации помечены звездочкой. Межъядерное расстояние во фрагменте I_2 считалось равным равновесному для каждого состояния

| Состояние | Расчет | $\theta = 0^\circ$ | | $\theta = 90^\circ$ | |
|--------------|--------|--------------------|--------|---------------------|-------|
| | | R_e | D_e | R_e | D_e |
| $E0_g^+$ | I | 5.92 | 352.0* | 3.58 | 736.7 |
| | II | 6.56 | 40.6* | 4.24 | 107.3 |
| | III | 6.34 | 94.4* | 4.02 | 217.5 |
| D^2_g | I | 5.71 | 440.6 | 3.61 | 704.1 |
| | II | 6.32 | 64.7 | 4.30 | 94.6 |
| | III | 6.11 | 130.5 | 4.07 | 200.3 |
| $D0_u^+$ | I | 5.89 | 353.0* | 3.59 | 737.5 |
| | II | 6.53 | 40.7* | 4.25 | 107.4 |
| | III | 6.31 | 94.6* | 4.03 | 217.8 |
| $\beta 1_g$ | I | 5.86 | 371.0* | 3.59 | 728.7 |
| | II | 6.49 | 45.8* | 4.26 | 104.1 |
| | III | 6.27 | 102.2* | 4.04 | 213.2 |
| $\gamma 1_u$ | I | 5.90 | 369.8* | 3.57 | 728.1 |
| | II | 6.53 | 45.7* | 4.25 | 104.0 |
| | III | 6.31 | 101.9* | 4.02 | 213.0 |
| $\delta 2_u$ | I | 5.91 | 433.8 | 3.50 | 709.6 |
| | II | 6.51 | 64.1 | 4.21 | 95.7 |
| | III | 6.31 | 128.8 | 3.97 | 202.2 |

чаях (помеченных в табл. 4 звездочкой) линейной конфигурации соответствует седловая точка (минимум по координате R и максимум по деформационному углу θ между векторами \mathbf{r} и \mathbf{R}). В качестве примера на рис. 1 и 2 показаны контурные карты ППЭ состояний $E0_g^+$ и $D0_u^+$ в декартовых координатах $x = R\cos\theta$, $y = R\sin\theta$.

Как и следовало ожидать, модификация потенциалов двухатомных фрагментов сильно влияет на характеристики ППЭ трехатомной системы. Поправка на индукционное взаимодействие составляет более 600 см^{-1} при модификации по методу 1 и $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ при модификации по методу 2. При этом величина поправки хорошо коррелирует со средней поправкой для двухатомных ионов (см. табл. 3). Значительно изменяются и равновесные расстояния. По-видимому, предпочтительнее использовать потенциалы двухатомных

фрагментов, модифицированные по методу 2. Он более согласован по построению и, если и занижает вклад индукционного взаимодействия, то тем самым отчасти компенсирует погрешность неэмпирических расчетов.

Исходя из асимптотических моделей, авторы [50] оценили эффективные параметры одномерного потенциала взаимодействия в состоянии $E0_g^+$. Равновесное расстояние между фрагментами, оцененное по значениям газокинетических радиусов I_2 и Ag , составляет 4.55 Å^2 , что заметно превышает оценку метода ДФВМ ТВ1 (см. табл. 4). Значение энергии взаимодействия составляет 144 см^{-1} [50] и попадает в интервал оценок метода ДФВМ ТВ1, полученных с различной модификацией двухатомных потенциалов.

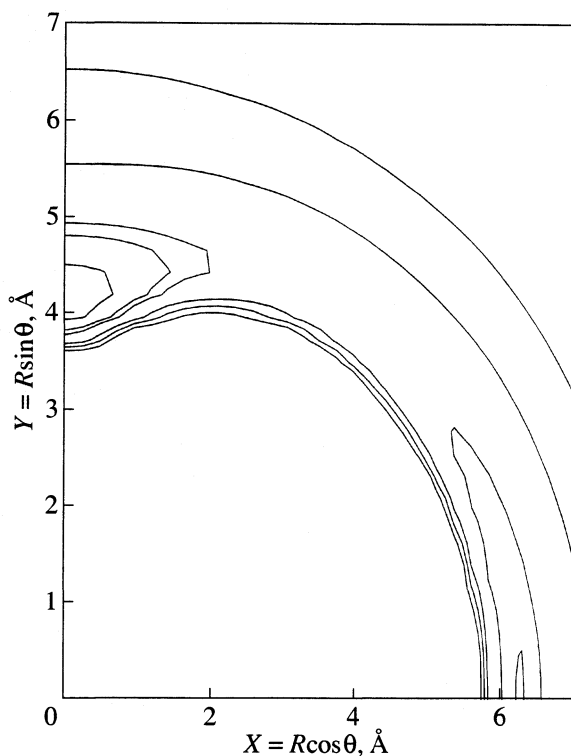


Рис. 2. Контурная карта поверхности потенциальной энергии комплекса AgI_2 в состоянии $D0_u^+$.

Если рассматривать более правдоподобные оценки с потенциалами, модифицированными по методу 2, то окажется, что энергия связи комплексов в ионно-парных состояниях несколько меньше таковой в валентных состояниях. Так, энергия связи T -образного изомера в основном состоянии $X0_g^+$ составляет ~ 230 , а в возбужден-

Таблица 5. Симметричные свойства матричных элементов диабатического взаимодействия E состояния Ag-I_2 с другими ионно-парными состояниями первого яруса

| Состояние | $\theta = 0^\circ$ | $\theta = 90^\circ$ | Четность |
|---------------|--------------------|---------------------|----------|
| $V_{ED'}$ | 0 | | + |
| $V_{E\beta}$ | 0 | 0 | - |
| V_{ED} | | 0 | - |
| $V_{E\gamma}$ | 0 | | + |
| $V_{E\delta}$ | 0 | 0 | - |

Примечание. Указаны элементы, обращающиеся в нуль в T -образной и линейной конфигурациях, а также симметрия (четность) по отношению к отражению в плоскости, проходящей через центр фрагмента I_2 перпендикулярно его оси.

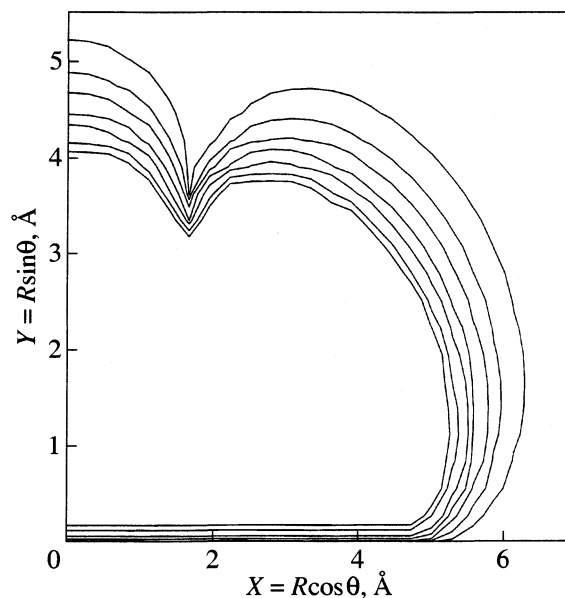


Рис. 3. Контурная карта поверхности матричного элемента диабатического взаимодействия состояний $E0_g^+$ и $\beta1_g$ в комплексе AgI_2 .

ном $\sim 220 \text{ см}^{-1}$ [51]. Равновесные расстояния для валентных состояний короче приблизительно на 0.1 \AA . На основании этих данных можно заключить, что линии однофотонного ($D \leftarrow X$) и двухфотонного ($E \leftarrow B \leftarrow X$) спектров возбуждения комплекса в ионно-парных состояниях должны быть смещены от линий аналогичных переходов в изолированной молекуле в сторону больших частот на $\sim 10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$.

Декартовы контурные карты матричных элементов диабатического взаимодействия, связывающих состояние E с состояниями β , D и δ при расстоянии r , равновесном для состояния E , приведены на рис. 3–5. В общем случае (группа симметрии C_s) все матричные элементы отличны от нуля, однако в выделенных конфигурациях, T -образной (группа симметрии C_{2v}) и линейной ($C_{\infty v}$), они ведут себя по-разному. Кроме того, они могут быть четными или нечетными функциями по отношению к отражению в плоскости, перпендикулярной оси фрагмента I_2 и проходящей через ее центр. Свойства симметрии диабатических взаимодействий отражены в табл. 5, где указаны элементы, обращающиеся в нуль в выделенных конфигурациях, и охарактеризована их четность. Следует отметить, что эти характеристики, рассчитанные с помощью модели МДФВМ ТВ1, находятся в согласии с данными простой модели дипольного взаимодействия [7], предложенной в [12].

Что касается относительной величины диабатических взаимодействий с различными состояниями, то матричный элемент связи с D -состоянием

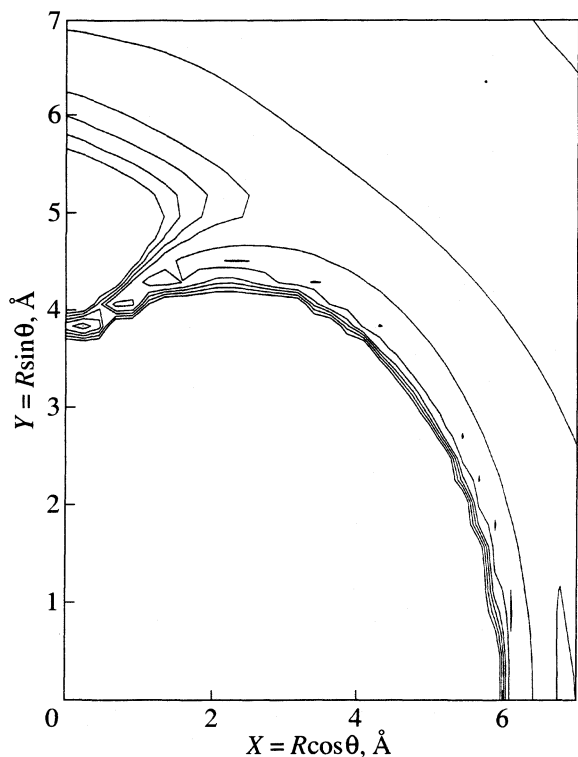


Рис. 4. Контурная карта поверхности матричного элемента диабатического взаимодействия состояний $E0_g^+$ и $D0_u^+$ в комплексе ArI_2 .

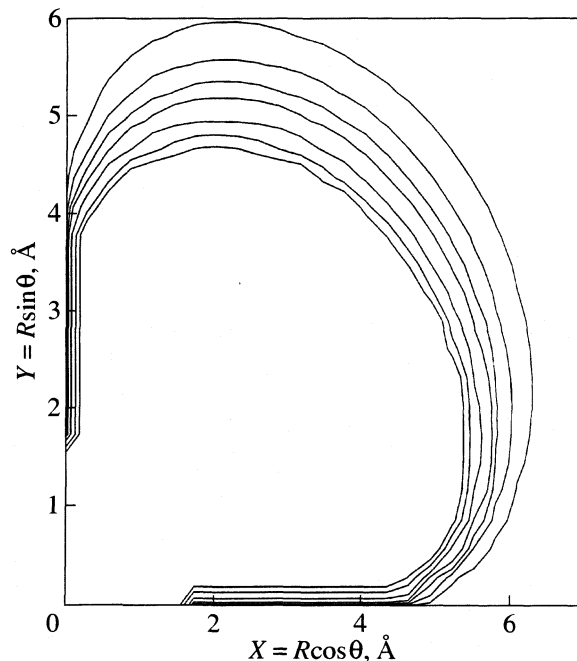


Рис. 5. Контурная карта поверхности матричного элемента диабатического взаимодействия состояний $E0_g^+$ и $\delta 2_u$ в комплексе ArI_2 .

должен быть больше остальных благодаря наличию в формуле (13) дополнительных изотропных членов, пропорциональных разностям потенциалов взаимодействия Ar с катионом и анионом иода. Он возникает вследствие того, что разложения волновых функций состояний E и D по атомным различаются только знаком линейной комбинации. Альтернативное объяснение следует из асимптотической модели [50]: дипольный момент перехода между состояниями E и D очень велик, и матричный элемент диабатического взаимодействия увеличивается за счет индукционных эффектов. Этот результат объясняет, почему при столкновении с атомом аргона вероятность неадиабатического перехода молекулы иода в состояние D больше, чем вероятности других переходов [4, 7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение метода теории возмущений первого порядка по межмолекулярному взаимодействию на базе приближения ДФВМ, представленное в данной работе, приводит к аналитическим формулам для поверхностей потенциальной энергии и матричных элементов диабатического взаимодействия состояний трехатомного ком-

плекса молекулы галогена с атомом инертного газа, коррелирующих с ионно-парными состояниями изолированной молекулы. С использованием разумных приближений для потенциалов взаимодействия двухатомных фрагментов (катиона и аниона ArI) можно охарактеризовать структуру и энергию комплексов, проанализировать правила предпочтительности для неадиабатических переходов в комплексе и в столкновениях. Хотя и сама модель, и ее параметризация допускают многочисленные уточнения (применение более корректных схем исключения индукционных взаимодействий, учет взаимодействия валентных и ионно-парных состояний при построении невозмущенных волновых функций, более точное рассмотрение спин-орбитального взаимодействия в катионе ArI^+ и т.п.), полученные данные о ППЭ и диабатических взаимодействиях, безусловно, стоит использовать для исследования динамики переноса энергии в столкновениях и предсказания спектров ван-дер-ваальсовых комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-32676 и № 00-03-33004). Часть вычислений выполнена с использованием оборудования ЦКП “Университетский центр теоретических исследований структуры и динамики молекулярных систем”. Авторы признательны А.М. Правилу за полезные обсуждения.

ПРИЛОЖЕНИЕ

А. НЕНУЛЕВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МАТРИЦЫ V_α :

$$\langle 2-2|V|2-2\rangle = V_\Pi,$$

$$\langle 2-1|V|2-1\rangle = (1/2)(V_\Sigma + V_\Pi),$$

$$\langle 20|V|20\rangle = (1/3)(2V_\Sigma + V_\Pi),$$

$$\langle 21|V|21\rangle = (1/2)(V_\Sigma + V_\Pi),$$

$$\langle 22|V|22\rangle = V_\Pi,$$

$$\langle 11|V|1-1\rangle = (1/2)(V_\Sigma + V_\Pi) + \Delta_1,$$

$$\langle 10|V|10\rangle = V_\Pi + \Delta_1$$

$$\langle 1-1|V|1-1\rangle = (1/2)(V_\Sigma + V_\Pi) + \Delta_1,$$

$$\langle 00|V|00\rangle = (1/3)(V_\Sigma + V_\Pi) + \Delta_0,$$

$$\langle 1-1|V|2-1\rangle = (1/2)(V_\Sigma - V_\Pi),$$

$$\langle 11|V|21\rangle = (1/2)(V_\Pi - V_\Sigma),$$

$$\langle 00|V|20\rangle = (\sqrt{2/3})(V_\Pi - V_\Sigma).$$

Б. НЕНУЛЕВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МАТРИЦЫ \tilde{V}_α :

$$\langle 2-2|\tilde{V}|2-2\rangle = (1/2)[V_\Pi + V_\Sigma + (V_\Pi - V_\Sigma)\cos^2\beta],$$

$$\langle 2-2|\tilde{V}|2-1\rangle = (1/2)(V_\Pi - V_\Sigma)\sin\beta\cos\beta,$$

$$\langle 2-2|\tilde{V}|20\rangle = (1/2\sqrt{6})(V_\Pi - V_\Sigma)\sin^2\beta,$$

$$\langle 2-2|\tilde{V}|10\rangle = (1/2\sqrt{2})(V_\Pi - V_\Sigma)\sin^2\beta,$$

$$\langle 2-2|\tilde{V}|00\rangle = (1/2\sqrt{3})(V_\Pi - V_\Sigma)\sin^2\beta,$$

$$\langle 2-1|\tilde{V}|2-1\rangle = (1/4)[3V_\Pi + V_\Sigma + (V_\Pi - V_\Sigma)\cos^2\beta],$$

$$\langle 2-1|\tilde{V}|20\rangle = (1/2\sqrt{6})(V_\Pi - V_\Sigma)\sin\beta\cos\beta,$$

$$\langle 2-1|\tilde{V}|21\rangle = (1/4)(V_\Pi - V_\Sigma)\sin^2\beta,$$

$$\langle 2-1|\tilde{V}|11\rangle = (1/4)(V_\Pi - V_\Sigma)(1 - 3\cos^2\beta),$$

$$\langle 2-1|\tilde{V}|10\rangle = -(1/2\sqrt{2})(V_\Pi - V_\Sigma)\sin\beta\cos\beta,$$

$$\langle 2-1|\tilde{V}|00\rangle = -(1/\sqrt{3})(V_\Pi - V_\Sigma)\sin\beta\cos\beta,$$

$$\langle 20|\tilde{V}|20\rangle = (1/6)(5V_\Pi + V_\Sigma) - (1/2)(V_\Pi - V_\Sigma)\cos^2\beta,$$

$$\langle 20|\tilde{V}|11\rangle = -(3/8)^{1/2}(V_\Pi - V_\Sigma)\sin\beta\cos\beta,$$

$$\langle 20|\tilde{V}|00\rangle = (1/3\sqrt{2})(V_\Pi - V_\Sigma)(3\cos^2\beta - 1),$$

$$\langle 2-2|\tilde{V}|11\rangle = \langle 2-2|\tilde{V}|2-1\rangle = \langle 21|\tilde{V}|22\rangle,$$

$$\langle 2-1|\tilde{V}|1-1\rangle = \langle 2-1|\tilde{V}|21\rangle = -\langle 21|\tilde{V}|11\rangle,$$

$$\langle 20|\tilde{V}|22\rangle = \langle 2-2|\tilde{V}|20\rangle,$$

$$\langle 20|\tilde{V}|1-1\rangle = \langle 20|\tilde{V}|11\rangle,$$

$$\langle 21|\tilde{V}|21\rangle = \langle 2-1|\tilde{V}|2-1\rangle =$$

$$= \langle 1-1|\tilde{V}|1-1\rangle = \langle 11|\tilde{V}|11\rangle,$$

$$\langle 21|\tilde{V}|11\rangle = -\langle 2-1|\tilde{V}|1-1\rangle,$$

$$\langle 21|\tilde{V}|00\rangle = -\langle 2-1|\tilde{V}|00\rangle,$$

$$\langle 22|\tilde{V}|22\rangle = \langle 2-2|\tilde{V}|2-2\rangle = \langle 10|\tilde{V}|10\rangle,$$

$$\langle 22|\tilde{V}|10\rangle = -\langle 2-2|\tilde{V}|00\rangle,$$

$$\langle 22|\tilde{V}|11\rangle = \langle 2-2|\tilde{V}|1-1\rangle,$$

$$\langle 21|\tilde{V}|10\rangle = \langle 10|\tilde{V}|21\rangle = \langle 2-1|\tilde{V}|10\rangle,$$

$$\langle 1-1|\tilde{V}|11\rangle = -\langle 2-1|\tilde{V}|11\rangle,$$

$$\langle 10|\tilde{V}|11\rangle = -\langle 2-1|\tilde{V}|10\rangle,$$

$$\langle 22|\tilde{V}|00\rangle = \langle 2-2|\tilde{V}|00\rangle,$$

$$\langle 20|\tilde{V}|2-1\rangle = -\langle 2-1|\tilde{V}|20\rangle.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubiak G., Fitch P.S., Wharton L., Levy D.H. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 4477.
2. Goldstein N., Brack T.L., Atkinson G.H. // Ibid. 1986. V. 85. P. 2684.
3. Willberg D.M., Gutmann M., Zewail A.H. // Ibid. 1992. V. 96. P. 198.
4. Urbachs W., Aben I., Milan J.B. et al. // Chem. Phys. 1993. V. 184. P. 285.
5. Akopyan M.E., Bibinov N.K., Kokh D.B. et al. // Chem. Phys. 1999. V. 242. P. 263.
6. Teule R., Stolte S., Urbachs W. // Laser Chem. 1999. V. 18. P. 111.
7. Akopyan M.E., Bibinov N.K., Kokh D.B. et al. // Chem. Phys. 2001. V. 263. P. 459.
8. Fecko C.J., Freedman M.A., Stephenson T.A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 4132.
9. Vigue J., Broyer M., Lehmann J.C. // J. Phys. (Paris). 1981. V. 42. P. 961.
10. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Pupyshv V.I. et al. // Mol. Phys. 2001. V. 99. P. 91.
11. Roncero O., Halberstadt M.A., Beswick J.A. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 7554.
12. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // Ibid. 1996. V. 104. P. 9913.
13. Бучаченко А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 69.
14. Buchachenko A.A. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. P. 273.
15. Buchachenko A.A., Roncero O., Stepanov N.F. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. 5193.

16. *Roncero O., Lepetit B., Beswick J.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 6961.
17. *Batista V.S., Cocker D.F.* // Ibid. 1997. V. 106. P. 6923.
18. *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Ozhegova N.V.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 296. P. 84.
19. *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Apkarian V.A.* // Chem. Phys. 1997. V. 219. P. 161.
20. *Naumkin F.Y., McCourt F.R.W.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. P. 63.
21. *Туллу Дж.* // Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сигала. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 221.
22. *Немухин А.В., Степанов Н.Ф.* // Физика молекул. 1979. Т. 7. С. 87.
23. *Правиллов А.М.* // Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992.
24. *Lawley K.P., Donovan R.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 1885.
25. *Aquilanti V., Casavecchia P., Grossi G., Lagana A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 1173.
26. *Alexander M.H., Orlikowski T., Straub J.E.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 73.
27. *Ma Z., Liu K., Harding L.B. et al.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 8026.
28. *Buchachenko A.A., Jakowski J., Chalasinski G. et al.* // Ibid. 2000. V. 112. P. 5852.
29. *Buchachenko A.A., Krems R.V.* // J. Phys. B. 2000. V. 33. P. 4551.
30. *Moore C.E.* Table of Atomic Energy Levels. Washington: Nat. Bur. Stand. (U.S.), 1971.
31. *Зап Р.* Теория углового момента. М.: Мир, 1993.
32. *Pacios L.F., Christiansen P.A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 2664.
33. *LaJohn L.A., Christiansen P.A., Ross R.B. et al.* // Ibid. 1987. V. 87. P. 2812.
34. *Szalay P.G., Bartlett R.J.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 214. P. 481.
35. *Szalay P.G., Bartlett R.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 3600.
36. *Pierloot K., Dumez B., Wildmark P.-O., Ross R.B.* // Theor. Chim. Acta. 1995. V. 90. P. 87.
37. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 553.
38. *Shepard R., Shavitt I., Pitzer R.M. et al.* // Int. J. Quantum. Chem. 1988. S22. P. 149.
39. *Lischka H., Shepard R., Shavitt I. et al.* // COLUMBUS: An ab initio Electronic Structure Program 2000. Release 5.6.
40. *Degli Esposti A., Werner H.-J.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 3351.
41. *Krems R.V., Buchachenko A.A., Szczesniak M.M. et al.* // Ibid. 2002. V. 116. P. 1457.
42. *Klos J., Chalasinski G., Krems R.V. et al.* // Ibid. 2002. V. 116. P. 9269.
43. *Zhao Y., Yourshaw I., Reiser G. et al.* // Ibid. 1994. V. 101. P. 6538.
44. *Naumkin F.Y., McCourt F.R.W.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 294. P. 71.
45. *Buchachenko A.A., Krems R.V., Szczesniak M.M. et al.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 9919.
46. *Last I., George T.F.* // Ibid. 1987. V. 87. P. 1183.
47. *Last I., George T.F., Fajardo M.E., Apkarian V.A.* // Ibid. 1987. V. 87. P. 5917.
48. *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Apkarian V.A.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 5510.
49. *Buchachenko A.A., Stepanov N.F., Grigorenko B.L., Nemukhin A.V.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 2470.
50. *Akopyan M.E., Pravilov A.M., Stepanov M.B. et al.* // Chem. Phys. In Press.
51. *Blazy J.A., DeKoven B.M., Russel T.D., Levy D.H.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 63.

УДК 536: (539.196.6:547.466.63)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

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

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов лимонной кислоты с раствором HCl при нескольких значениях pH, температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.2 и 0.3 на фоне хлорида тетраэтиламмония (ТЭАСl). Тепловые эффекты диссоциации кислоты рассчитаны с использованием программы "RRSU". Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита и температуры на теплоты диссоциации лимонной 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 растворе лимонной кислоты. Рассчитаны изменения энтропии и теплоемкости. Измерены тепловые эффекты растворения кристаллической лимонной кислоты в водных растворах гидроксида тетраэтиламмония (ТЭАОН) при 298.15 К. Рассчитаны стандартные энтальпии образования кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе при 298.15 К.

Анализ работ по константам ионизации лимонной кислоты [1] показал, что наиболее вероятными значениями при 298.15 К являются: $pK_1^\circ = 3.15 \pm 0.03$, $pK_2^\circ = 4.79 \pm 0.03$ и $pK_3^\circ = 6.41 \pm 0.03$. Авторы [2] по температурной зависимости констант диссоциации рассчитали значения ΔH° протолитических равновесий в растворах лимонной кислоты: $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_3\text{Cit}}^\circ = 4.17$, $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_2\text{Cit}^-}^\circ = 2.44$ и $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{HCit}^{2-}}^\circ = -3.36$ кДж/моль при 298.15 К.

В работе [3] прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты ионизации кислоты при 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия. Стандартные энтальпии диссоциации кислоты при 298.15 К по данным [3] составили: $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_3\text{Cit}}^\circ = 4.67$, $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_2\text{Cit}^-}^\circ = 3.52$ и $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{HCit}^{2-}}^\circ = -2.32$ кДж/моль с погрешностью ± 0.30 кДж/моль. Стандартные тепловые эффекты диссоциации лимонной кислоты при 298.15 К по данным [4] равны: $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_3\text{Cit}}^\circ = 4.18$, $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_2\text{Cit}^-}^\circ = 2.43$ и $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{HCit}^{2-}}^\circ = -3.35$ кДж/моль.

Одной из наиболее вероятных причин противоречивости приведенных данных, по-видимому, является пренебрежение эффектом взаимодействия анионов кислоты с катионом фонового электролита. Таким образом, возникает необходимость экспериментального определения теплот реак-

ций кислотного-основного взаимодействия в растворах лимонной кислоты на фоне "инертного" электролита, в присутствии которого эффектом комплексообразования катиона фонового электролита с анионами кислоты можно было бы действительно пренебречь.

Целью настоящей работы является калориметрическое определение энтальпий ионизации лимонной кислоты в водном растворе при 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.2 и 0.3 на фоне хлорида тетраэтиламмония; расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых процессов; определение энтальпий растворения кристаллической лимонной кислоты (H_3Cit) в водных растворах гидроксида тетраэтиламмония и расчет стандартных энтальпий образования кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат лимонной кислоты марки "ч.д.а.", содержание основного вещества в котором составляло 99.95%; для поддержания постоянного значения ионной силы раствора – хлорид тетраэтиламмония марки "ч.", перекристаллизованный из смеси изопропиловый спирт–ацетон и высушенный до постоянной массы. Содержание хлорида тетраэтиламмония в препарате (98.5%) контролировали методом потенциометрического титрования. Раствор хлороводородной кислоты готовили из

фиксана, концентрация контролировалась по тетраборату натрия. В работе также использовали гидроксид тетраэтиламмония марки “х.ч.”, содержание карбонатов в растворе не превышало 1.5% и контролировалось методом кислотно-основного титрования с использованием двух индикаторов.

На основании констант ионизации, приводимых в [1], рассчитали диаграмму протолитических равновесий лимонной кислоты в водном растворе при ионной силе 0.1 (рис. 1). Исходя из этой диаграммы, выбрали оптимальные концентрационные условия проведения калориметрических опытов по определению теплот ионизации кислоты.

Тепловой эффект присоединения протона к дигидроцитрат-иону H_2Cit^- определяли в интервале pH от 3.0 до 1.0 по следующей методике. Калориметрической жидкостью служил 0.01 М раствор лимонной кислоты ($pH_{исх}$ 3.0) и заданным значением ионной силы; в ампулу помещали навеску раствора хлороводородной кислоты (исходная концентрация 0.5105 моль/кг раствора). Эту же кислоту использовали и в последующих опытах. Величина pH раствора в конце калориметрического опыта равнялась 1.0. Также измеряли тепловые эффекты разведения HCl в растворе фонового электролита. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех-четырёх опытов приведены в табл. 1.

При изменении pH от 9.0 до 7.0 в растворе происходит процесс протонирования цитрат-иона Cit^{3-} до $HCit^{2-}$. Энтальпию протонирования частицы Cit^{3-} измеряли следующим образом: в калориметрический стакан помещали 0.01 М раствор лимонной кислоты, нейтрализованной гидроксидом тетраэтиламмония до pH 9.0 и заданным значением ионной силы, а ампулу – навеску раствора хлороводородной кислоты. После смешения растворов pH изменялся до 7.0, но наряду с изучаемым процессом протекал процесс взаимодействия протона с гидроксид-ионом. Тепловые эффекты разведения раствора хлороводородной кислоты в растворах фонового электролита определяли при изучении диссоциации частицы H_3Cit . Данные по теплотам смешения растворов ($\Delta_{mix}H^I$) приведены в табл. 1.

Процесс взаимодействия частицы $HCit^-$ с ионом водорода изучали в интервале pH от 5.0 до 4.0. В калориметрический стакан помещали 0.01 М раствор лимонной кислоты, нейтрализованной гидроксидом тетраэтиламмония до pH 5.0, в ампулу вносили точную навеску хлороводородной кислоты. При разрушении ампулы наряду с процессом протонирования гидроцитрат-иона протекает процесс образования частицы H_3Cit . Экспериментальные данные по $\Delta_{mix}H^{II}$ в виде среднеарифметических результатов трех-четырёх опытов приведены в табл. 1. Тепловые эффекты разведения

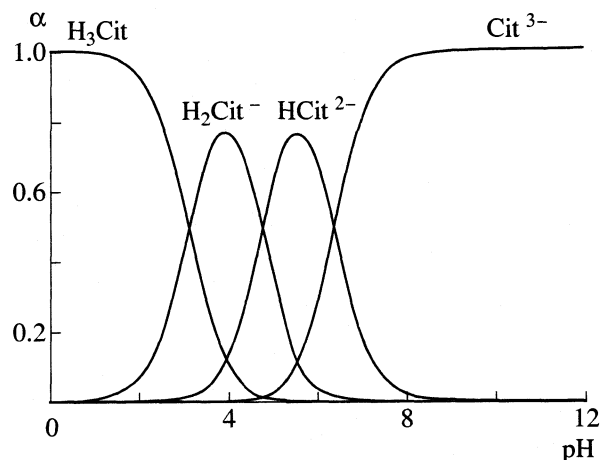


Рис. 1. Диаграмма кислотно-основных равновесий при $I = 0.1$ и 298.15 К лимонной кислоты в водном растворе.

определяли при изучении диссоциации частицы H_3Cit .

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. Равновесный состав растворов в каждом случае рассчитывали по универсальной программе “RRSU” [6] с использованием ступенчатых констант ионизации лимонной кислоты и общих концентраций реагентов. Погрешность рассчитывали как стандартное отклонение от среднеарифметической величины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет теплот ионизации лимонной кислоты по первой ступени проводили по уравнению

Таблица 1. Теплоты взаимодействия (± 0.20 кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты (0.5105 моль/1000 г раствора) с 0.01 М раствором лимонной кислоты на фоне хлорида тетраэтиламмония в различных интервалах pH

| T, К | I | $-\Delta_{dil}H$ | $-\Delta_{mix}H$ | $-\Delta_{mix}H^I$ | $-\Delta_{mix}H^{II}$ |
|------|-----|------------------|------------------|--------------------|-----------------------|
| | | | pH 3.0–1.0 | pH 9.0–7.0 | pH 5.0–4.0 |
| 288 | 0.1 | 0.86 | 2.65 | 0.87 | 2.77 |
| | 0.2 | 0.82 | 2.72 | 0.79 | 2.96 |
| | 0.3 | 0.77 | 2.75 | 0.72 | 2.87 |
| 298 | 0.1 | 1.08 | 2.63 | 1.52 | 1.50 |
| | 0.2 | 1.08 | 2.69 | 1.49 | 1.59 |
| | 0.3 | 1.06 | 2.77 | 1.45 | 1.61 |
| 308 | 0.1 | 1.28 | 2.54 | 2.15 | 1.69 |
| | 0.2 | 1.30 | 2.61 | 2.14 | 1.84 |
| | 0.3 | 1.32 | 2.74 | 2.13 | 1.96 |

$$\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_3\text{Cit}} = -(\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H) / \alpha_{\text{H}_3\text{Cit}}, \quad (1)$$

где

$$\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}} = \Delta[\text{H}_3\text{Cit}] / c_{\text{HCl}}^\circ = \\ = ([\text{H}_3\text{Cit}]_{\text{кон}} - [\text{H}_3\text{Cit}]_{\text{нач}}) / c_{\text{HCl}}^\circ. \quad (2)$$

После подстановки (2) в (1) и несложного преобразования имеем:

$$\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_3\text{Cit}} = -(\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H) \times \\ \times c_{\text{HCl}}^\circ / ([\text{H}_3\text{Cit}]_{\text{кон}} - [\text{H}_3\text{Cit}]_{\text{нач}}), \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{mix}} H$ – тепловой эффект смешения (кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты с 0.01 М раствором лимонной кислоты в интервале рН от 3.0 до 1.0, $\Delta_{\text{dil}} H$ – тепловой эффект разведения (кДж/моль) навески раствора хлороводородной кислоты в водном растворе фонового электролита, $\Delta[\text{H}_3\text{Cit}] = [\text{H}_3\text{Cit}]_{\text{кон}} - [\text{H}_3\text{Cit}]_{\text{нач}}$ – изменение равновесной концентрации частицы H_3Cit в ходе калориметрического опыта, c_{HCl}° – общая концентрация хлороводородной кислоты, введенной в ампулу, с учетом разведения до объема калориметрической жидкости. Полнота реакции протонирования частицы $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$ составляет 40–42%. Данные, полученные для теплот ионизации лимонной кислоты по первой ступени, представлены в табл. 2.

При взаимодействии минеральной кислоты с 0.01 М раствором лимонной кислоты в интервале рН от 9.0 до 7.0 наряду с протонированием цитрат-иона протекает процесс нейтрализации гидроксид-ионов. Тепловой эффект диссоциации лимонной кислоты по III ступени находили по соотношению

$$\Delta_{\text{dis}} H_{\text{HCit}^{2-}} = -(\Delta_{\text{mix}} H^I - \Delta_{\text{dil}} H + \alpha_w \Delta H_w) / \alpha_{\text{HCit}^{2-}}, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{mix}} H^I$ – тепловой эффект смешения (кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты с 0.01 М раствором лимонной кислоты в интервале рН от 9.0 до 7.0; $\alpha_w \Delta H_w$ – вклад теплового эффекта образования воды из ионов H^+ и OH^- в измеряемый тепловой эффект, ΔH_w – тепловой эффект образования воды из ионов H^+ и OH^- [7], $\alpha_{\text{HCit}^{2-}} = ([\text{HCit}^{2-}]_{\text{кон}} - [\text{HCit}^{2-}]_{\text{нач}}) / c_{\text{HCl}}^\circ$ – доля протекания процесса взаимодействия аниона Cit^{3-} с ионом водорода в условиях калориметрического опыта, $\alpha_w = ([\text{OH}^-]_{\text{кон}} - [\text{OH}^-]_{\text{нач}}) / c_{\text{HCl}}^\circ$ – доля протекания процесса взаимодействия ионов водорода и гидроксид-ионов. Остальные обозначения аналогичны введенным при определении тепловых эффектов ионизации частицы H_3Cit . Термодинамические данные представлены в табл. 2.

При взаимодействии хлороводородной кислоты с 0.01 М раствором лимонной кислоты в ин-

тервале рН от 5.0 до 4.0 наряду с протонированием частицы HCit^{2-} идет процесс протонирования частицы H_2Cit^- . Тепловой эффект диссоциации лимонной кислоты по второй ступени рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_2\text{Cit}^-} = \frac{\Delta_{\text{mix}} H^{\text{II}} - \Delta_{\text{dil}} H + \alpha_{\text{H}_3\text{Cit}} \Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_3\text{Cit}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{Cit}^-}}, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{mix}} H^{\text{II}}$ – тепловой эффект смешения (кДж/моль) раствора хлороводородной кислоты с 0.01 М раствором лимонной кислоты в интервале рН от 5.0 до 4.0, $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{H}_3\text{Cit}}$ – теплота ионизации лимонной кислоты по первой ступени, $\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}}$ – полнота протекания процесса протонирования дигидроцитрат-иона, которая в условиях калориметрического опыта составляет 9–10%. Остальные обозначения аналогичны введенным при определении тепловых эффектов ионизации частицы H_3Cit . Полнота процесса ионизации дигидроцитрат-иона составляет 34–35%. Значения тепловых эффектов диссоциации частицы H_2Cit^- приведены в табл. 2.

Тепловые эффекты диссоциации кислоты в стандартном растворе найдены экстраполяцией на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром

$$\Delta_r H_i - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_r H_i^\circ + bI, \quad (6)$$

где $\Delta_r H_i$ и $\Delta_r H_i^\circ$ – величины тепловых эффектов при конечном и нулевом значениях ионной силы раствора, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, $\Psi(I)$ – функция от ионной силы раствора, рассчитанная теоретически, b – эмпирический коэффициент.

На рис. 2 представлен пример графической экстраполяции тепловых эффектов ионизации лимонной кислоты по (6). Точки удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат тепловые эффекты диссоциации при нулевой ионной силе раствора. Оптимальные положения прямых найдены по методу наименьших квадратов. Стандартные тепловые эффекты ступенчатой диссоциации кислоты приведены в табл. 2.

Температурные коэффициенты теплот диссоциации при всех значениях ионной силы остаются отрицательными и постоянными в пределах указанной погрешности, однако с увеличением концентрации фонового электролита можно говорить о некоторой тенденции к уменьшению значения $\Delta_r C_p$ по абсолютной величине по всем ступеням (табл. 2).

Изменение теплоемкости в процессах ионизации карбоксильных групп лимонной кислоты отрицательно и значительно по абсолютной величине. Полученные значения энтальпий диссоциации невелики по абсолютной величине, что типично

Таблица 2. Термодинамические характеристики ионизации частиц H_3Cit , H_2Cit^- и HCit^{2-}

| <i>I</i> | <i>pK</i> | $\Delta_{\text{dis}}G$ | $\Delta_{\text{dis}}H$ | $-\Delta_{\text{dis}}S$ | $\Delta_{\text{dis}}C_p$ |
|--|-----------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | кДж/моль | | Дж/(моль К) | |
| $\text{H}_3\text{Cit} = \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$ | | | | | |
| 288.15 К | | | | | |
| 0.0 | 3.16 ± 0.06 | 17.43 ± 0.33 | 3.99 ± 0.60 | 46.6 ± 1.7 | |
| 0.1 | 2.94 ± 0.05 | 16.21 ± 0.28 | 4.44 ± 0.54 | 40.8 ± 1.6 | |
| 0.2 | 2.89 ± 0.05 | 15.94 ± 0.28 | 4.55 ± 0.54 | 39.5 ± 1.6 | |
| 0.3 | 2.83 ± 0.05 | 15.60 ± 0.28 | 4.78 ± 0.54 | 37.5 ± 1.6 | |
| 298.15 К | | | | | |
| 0.0 | 3.14 ± 0.04 | 17.92 ± 0.23 | 3.16 ± 0.60 | 49.5 ± 1.9 | 79 ± 30 |
| 0.1 | 2.92 ± 0.03 | 16.66 ± 0.17 | 3.72 ± 0.54 | 43.4 ± 1.7 | 71 ± 25 |
| 0.2 | 2.87 ± 0.03 | 16.35 ± 0.17 | 3.85 ± 0.54 | 41.8 ± 1.7 | 69 ± 25 |
| 0.3 | 2.81 ± 0.03 | 16.03 ± 0.17 | 4.09 ± 0.54 | 40.0 ± 1.7 | 67 ± 25 |
| 308.15 К | | | | | |
| 0.0 | 3.12 ± 0.06 | 18.40 ± 0.35 | 2.41 ± 0.60 | 51.9 ± 1.6 | |
| 0.1 | 2.90 ± 0.05 | 17.10 ± 0.29 | 3.02 ± 0.54 | 45.7 ± 1.5 | |
| 0.2 | 2.85 ± 0.05 | 16.81 ± 0.29 | 3.16 ± 0.54 | 44.3 ± 1.5 | |
| 0.3 | 2.79 ± 0.05 | 16.45 ± 0.29 | 3.42 ± 0.54 | 42.8 ± 1.5 | |
| $\text{H}_2\text{Cit}^- = \text{HCit}^{2-} + \text{H}^+$ | | | | | |
| 288.15 К | | | | | |
| 0.0 | 4.80 ± 0.05 | 26.47 ± 0.28 | 2.97 ± 0.60 | 81.6 ± 1.8 | |
| 0.1 | 4.35 ± 0.05 | 23.99 ± 0.28 | 4.20 ± 0.50 | 68.7 ± 1.4 | |
| 0.2 | 4.26 ± 0.05 | 23.49 ± 0.28 | 4.51 ± 0.50 | 65.9 ± 1.4 | |
| 0.3 | 4.14 ± 0.05 | 22.83 ± 0.28 | 4.62 ± 0.50 | 63.2 ± 1.4 | |
| 298.15 К | | | | | |
| 0.0 | 4.79 ± 0.04 | 27.33 ± 0.23 | 1.13 ± 0.60 | 87.9 ± 1.9 | 178 ± 30 |
| 0.1 | 4.34 ± 0.03 | 24.76 ± 0.17 | 2.25 ± 0.50 | 75.5 ± 1.6 | 150 ± 25 |
| 0.2 | 4.24 ± 0.03 | 24.19 ± 0.17 | 2.56 ± 0.50 | 72.5 ± 1.6 | 143 ± 25 |
| 0.3 | 4.12 ± 0.03 | 23.51 ± 0.17 | 2.74 ± 0.50 | 69.7 ± 1.6 | 140 ± 25 |
| 308.15 К | | | | | |
| 0.0 | 4.78 ± 0.04 | 28.20 ± 0.31 | -0.59 ± 0.60 | 93.4 ± 1.8 | |
| 0.1 | 4.33 ± 0.05 | 25.24 ± 0.29 | 0.32 ± 0.50 | 81.8 ± 1.3 | |
| 0.2 | 4.23 ± 0.05 | 24.95 ± 0.29 | 0.63 ± 0.50 | 78.9 ± 1.3 | |
| 0.3 | 4.11 ± 0.05 | 24.24 ± 0.29 | 0.90 ± 0.50 | 75.7 ± 1.3 | |
| $\text{HCit}^{2-} = \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+$ | | | | | |
| 288.15 К | | | | | |
| 0.0 | 6.38 ± 0.05 | 35.18 ± 0.28 | -0.75 ± 0.60 | 124.7 ± 1.8 | |
| 0.1 | 5.73 ± 0.05 | 31.60 ± 0.28 | 0.03 ± 0.54 | 109.6 ± 1.6 | |
| 0.2 | 5.56 ± 0.05 | 30.66 ± 0.28 | 0.10 ± 0.54 | 106.1 ± 1.6 | |
| 0.3 | 5.44 ± 0.05 | 29.99 ± 0.28 | 0.15 ± 0.54 | 103.6 ± 1.6 | |
| 298.15 К | | | | | |
| 0.0 | 6.40 ± 0.04 | 36.52 ± 0.23 | -3.14 ± 0.60 | 133.2 ± 1.9 | 202 ± 30 |
| 0.1 | 5.75 ± 0.03 | 32.81 ± 0.17 | -1.77 ± 0.54 | 116.0 ± 1.7 | 185 ± 25 |
| 0.2 | 5.58 ± 0.03 | 31.84 ± 0.17 | -1.67 ± 0.54 | 112.4 ± 1.7 | 193 ± 25 |
| 0.3 | 5.46 ± 0.03 | 31.15 ± 0.17 | -1.57 ± 0.54 | 109.7 ± 1.7 | 188 ± 25 |
| 308.15 К | | | | | |
| 0.0 | 6.42 ± 0.06 | 37.86 ± 0.35 | -4.79 ± 0.60 | 138.4 ± 1.6 | |
| 0.1 | 5.78 ± 0.05 | 24.07 ± 0.29 | -3.54 ± 0.54 | 122.1 ± 1.5 | |
| 0.2 | 5.60 ± 0.05 | 33.03 ± 0.29 | -3.40 ± 0.54 | 118.2 ± 1.5 | |
| 0.3 | 5.48 ± 0.05 | 32.32 ± 0.29 | -3.25 ± 0.54 | 115.4 ± 1.5 | |

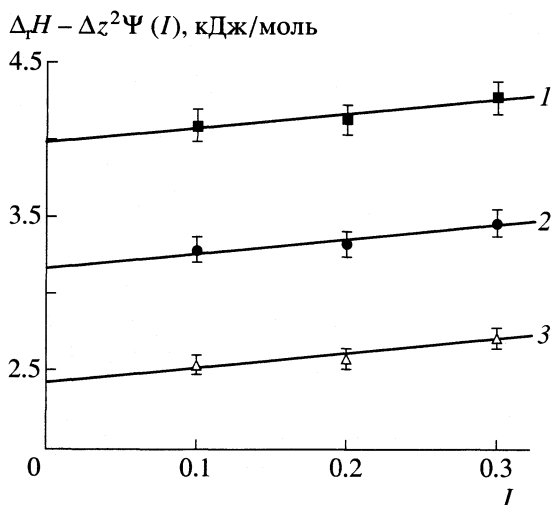


Рис. 2. Графическое определение стандартного теплового эффекта ионизации частицы H_3Cit при 288.15 (1), 298.15 (2) и 308.15 (3) К.

для процесса диссоциации карбоксильных групп. С ростом температуры от 288.15 до 308.15 К наблюдается изменение знака теплот диссоциации кислоты (табл. 2). По уравнению

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298.15} / \Delta C_p \quad (7)$$

рассчитано, что тепловые эффекты ионизации по всем ступеням изменяют свой знак при температурах Θ , близких к температурам проведения эксперимента (для $I = 0.0$ величины $\Theta_I = 338$ К, $\Theta_{II} = 304$ К, $\Theta_{III} = 283$ К). С ростом ионной силы значения Θ смещаются в область более высоких температур. Температурная зависимость теплот диссоциации лимонной кислоты при нулевой ионной силе приведена на рис. 3. При других значениях ионной силы раствора зависимость теплот дис-

Таблица 3. Тепловые эффекты растворения (кДж/моль) лимонной кислоты в растворе ТЭАОН при 298.15 К

| q , г | $c_{\text{ТЭАОН}}$, моль/л | $c_{\text{H}_3\text{cit}}$, моль/л | I | $-\Delta_{\text{sol}}H$ | $-(\Delta_{\text{sol}}H - \Delta z^2\Psi(I))$ |
|---------|-----------------------------|-------------------------------------|-------|-------------------------|---|
| 0.05260 | 0.015 | 0.005 | 0.030 | 143.46 | 144.25 |
| 0.10520 | 0.030 | 0.010 | 0.060 | 142.98 | 144.01 |
| 0.15780 | 0.045 | 0.015 | 0.090 | 142.76 | 143.95 |
| 0.21040 | 0.060 | 0.020 | 0.120 | 142.51 | 143.81 |
| 0.26300 | 0.075 | 0.025 | 0.150 | 142.12 | 143.52 |
| 0.31560 | 0.090 | 0.030 | 0.180 | 141.88 | 143.48 |
| 0.36820 | 0.105 | 0.035 | 0.210 | 141.72 | 143.25 |
| 0.42080 | 0.120 | 0.040 | 0.240 | 141.47 | 143.09 |
| 0.47340 | 0.135 | 0.045 | 0.270 | 141.22 | 142.89 |
| 0.52600 | 0.150 | 0.050 | 0.300 | 140.96 | 142.68 |

Обозначения: q – навеска лимонной кислоты, I – ионная сила.

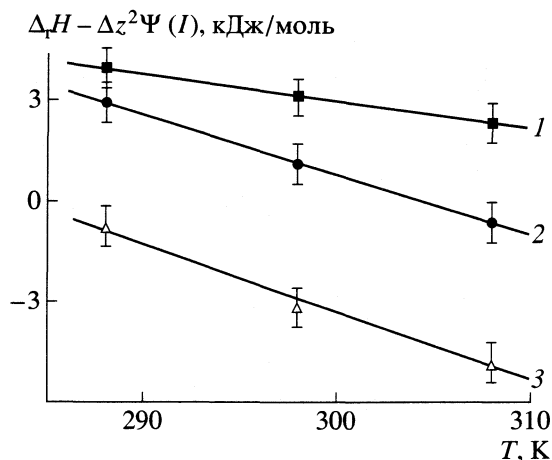


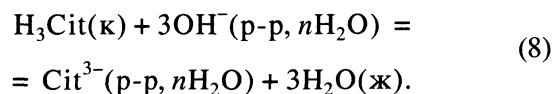
Рис. 3. Зависимости теплоты диссоциации H_3Cit (1), H_2Cit^- (2) и HCit^{2-} (3) от температуры при нулевой ионной силе.

социации аналогична рис. 3. Линейный характер этой зависимости иллюстрирует практическую независимость ΔC_p от T .

Изменение энтропии в процессах диссоциации лимонной кислоты отрицательно, причем $\Delta_r S^\circ$ диссоциации последующей карбоксильной группы по абсолютной величине больше, чем предыдущей. Это обычно связывается с более существенным уменьшением $\Delta_r S^\circ$ при координации молекул воды в гидратных оболочках продуктов диссоциации в связи с увеличением заряда продуктов ионизации кислоты по каждой следующей ступени.

С ростом ионной силы раствора происходит увеличение эндотермичности ступенчатой диссоциации кислоты (табл. 2). Изменение энтропии отрицательно и остается практически постоянным в исследуемом интервале концентрации фонового электролита, но резко возрастает по абсолютной величине при переходе к растворам с нулевой ионной силой. Рост температуры приводит к увеличению величины энтропии ионизации по абсолютной величине, что может быть связано с относительным возрастанием организующей роли ионов.

Стандартную энтальпию образования частицы Cit^{3-} в водном растворе определили, используя данные по теплоте растворения кислоты в растворах ТЭАОН при соотношении эквивалентов не менее, чем 1 : 3 (табл. 3). Процесс растворения лимонной кислоты в растворе ТЭАОН можно представить следующей схемой



Обоснованность такой схемы подтверждается диаграммой равновесий в растворе лимонной кислоты (рис. 1), из которой видно, что при $\text{pH} > 8.0$ в растворе кислоты преобладает частица Cit^{3-} .

В условиях нашего эксперимента рН раствора изменяется в пределах от 12.0 до 13.0, что гарантирует полноту протекания процесса (8), которая составляла не менее 99.9%.

Тепловой эффект реакции (8) в стандартном состоянии найден экстраполяцией теплот растворения лимонной кислоты в водных растворах ТЭАОН на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром (6). В результате расчета по МНК для (8) получена величина $\Delta_r H_{(8)}^\circ = -144.43 \pm 0.30$ кДж/моль. С использованием значения стандартной энтальпии процесса (8) $\Delta_r H_{(8)}^\circ$ и величин $\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Cit}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1551.7 \pm 1.3$ кДж/моль [9], $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ К}) = -230.04 \pm 0.04$ 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 [10], по закону Гесса рассчитали стандартную энтальпию образования Cit^{3-} в стандартном состоянии (ст.с.).

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Cit}^{3-}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Cit}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ 3\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ \Delta_r H_{(8)}^\circ(298.15 \text{ К}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = \\ &= -1551.7 + 3(-230.04) - 144.43 - 3(-285.83) = \\ &= -1528.76 \pm 1.34 (-1528.5 \pm 1.3 \text{ по [3]}) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (9)$$

Стандартные энтальпии образования частиц HCit^{2-} , H_2Cit^- и H_3Cit в водном растворе также были рассчитаны по закону Гесса

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCit}^{2-}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) = -1525.62 \pm 1.47 (-1526.2 \pm 1.3 \text{ по [3]}) \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Cit}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) = -1526.75 \pm 1.59 (-1529.7 \pm 1.3 \text{ по [3]}) \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Cit}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) = -1529.91 \pm 1.70 (-1534.3 \pm 1.3 \text{ по [3]}) \text{ кДж/моль.}$$

Значения стандартных энтальпий образования лимонной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии изучаемого класса соединений и открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с их участием.

Различия наших данных по стандартным термодинамическим характеристикам лимонной кислоты и полученных в [3], по-видимому, связаны с тем, что в [3] не учитывались известные процессы комплексообразования цитрат-ионов с ионом кальция [11–13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Черников В.В., Голубева Т.Е. // Изв. Вузов "Химия и химическая технология". 2001. Вып. 1. С. 14.
2. Bates R.G., Pinching G.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 1274.
3. Крутов Д.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1998. 201 с.
4. Martell A., Smith R. Critical stability constants. N.Y.: Plenum Press, 1974. V. 1. 713 p.
5. Черников В.В. 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. Марьина Т.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1983. 169 с.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
9. Волков А.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1996. 104 с.
10. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
11. Rechnitz G., Zamochnick S. // Talanta. 1964. V. 11. № 6. P. 979.
12. Pearce K. // Australian J. Chem. 1980. V. 33. P. 1511.
13. Robertis A., Giacomo H., Foti V. // Anal. Chim. Acta. 1995. P. 300.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:546–386

ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cd(II) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2003 г. С. Ф. Леденков*, Г. В. Чистякова**

*Ивановский государственный химико-технологический университет
oxt@isuct.ru**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
Поступила в редакцию 29.04.2002 г.

Рассмотрено влияние состава смешанного растворителя вода–ДМСО на энтальпии и энтропии реакций ступенчатого комплексообразования кадмия(II) с этилендиамином. Тепловые эффекты реакций определены калориметрическим методом. Показано, что энтальпия координации этилендиамином практически не зависит от степени комплексообразования при любом составе смешанного растворителя. Для энтропий ступенчатых реакций установлено, что $\Delta_r S_1^\circ > \Delta_r S_2^\circ > \Delta_r S_3^\circ$; для первой и второй ступеней комплексообразования наблюдается энтальпийно-энтропийный “компенсационный эффект”. Обсуждены термодинамические аспекты образования водородной связи между комплексным ионом и растворителем.

Исследованию комплексообразования Cd(II) с этилендиамином, согласно ссылкам термодинамической базы SCQUERY [1], посвящено не менее двух десятков оригинальных работ, опубликованных за последние полвека. И хотя этот список не исчерпывающий, к настоящему времени отсутствует надежное и достаточно полное термодинамическое описание процесса образования комплексов $[Cd(En)]_2^{2+}$ в растворе. Значения констант устойчивости, приводимые разными авторами, часто не согласуются, причем расхождения в величинах K_c достигают иногда 1–2 порядков и более, нет также ясности относительно числа и состава образующихся этилендиаминовых комплексов, что непосредственным образом отражается на расчете констант устойчивости и других параметров. В [2, 3] взаимодействие кадмия с этилендиамином изучено калориметрическим методом [2, 3], однако, найденные для водного раствора энтальпии комплексообразования не совпадают: $\Delta_r H_1^\circ = -5$ [2], -25.5 [3] кДж/моль, 298 К, $\mu = 0.5$ (KNO₃).

Рассмотрение термодинамики комплексообразования ионов *d*-металлов с лигандами различных типов в водно-органических растворителях [4] доказывает важную роль сольватационных эффектов, которые в значительной мере определяют устойчивость, а иногда и стехиометрию комплексов. Нам представляется интересным установить, как изменение состава бинарного растворителя и сольватации реагентов отражается на термодинамических параметрах ступенчатого комплексообразования. Данное сообщение посвящено исследованию влияния смешанного растворителя

вода–ДМСО на энтальпии и энтропии взаимодействия кадмия (II) с этилендиамином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

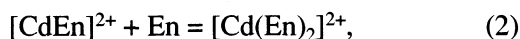
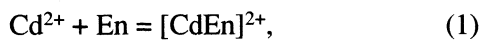
В работе использовали нитрат кадмия квалификации “х.ч.” и перхлорат натрия “ч.”, перекристаллизованный и высушенный при 80°C. Перхлорат кадмия получали растворением свежесозданного Cd(OH)₂ в хлорной кислоте с последующим выпариванием раствора на водяной бане и кристаллизацией Cd(ClO₄)₂ в виде гидрата. Кристаллизацию повторяли несколько раз до получения нейтральной реакции рабочего раствора, титр которого устанавливали по трилону Б. Замена Cd(NO₃)₂ на Cd(ClO₄)₂ практически не сказывалась на результатах измерений. Очевидно нитрат кадмия диссоциирует в ДМСО полностью, так же как нитрат цинка [5].

Этилендиамин (En) очищали дистилляцией в присутствии щелочи. Рабочие растворы En были стандартизованы по фиксаналу HCl; ДМСО очищали по методу [6]. Рабочие растворы готовили весовым методом из концентрированных стандартных растворов на дистиллированной, деаэрированной воде. Для измерения тепловых эффектов реакций использовали калориметр Кальве, имеющий две сменные ячейки: с разбиваемыми стеклянными ампулами и с калиброванным шприцом–дозатором. Проверку калориметра проводили по методу [7]. Измеряли тепловые эффекты комплексообразования, возникающие при смешении раствора Cd(NO₃)₂ или Cd(ClO₄)₂ с раствором En, который находился в ампуле или дозирующем устройстве. Концентрация соли кадмия в ячейке со-

ставляла от 0.0025 до 0.033 моль/л. Для поддержания постоянной ионной силы применяли NaClO_4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное ранее [8, 9] рН-метрическое изучение взаимодействия Cd(II) с En показало, что поведение реакционной системы в водном растворе хорошо описывается уравнениями



а также уравнениями кислотно-основного взаимодействия лиганда. Протонированные комплексы состава $[\text{CdEnH}]^{3+}$ или $[\text{CdEn}_2\text{H}]^{3+}$, упоминаемые в [10], относительно неустойчивы и в нейтральной среде по-видимому не образуются, поскольку в достаточно широком диапазоне концентраций реагентов измеренные величины рН растворов совпадают с вычисленными на основе равновесий (1)–(3) с учетом кислотно-основных свойств лиганда.

В растворах, содержащих более 0.2–0.3 мол. доли ДМСО и избыток лиганда, образуется комплекс $[\text{Cd}(\text{En})_4]^{2+}$. Константа устойчивости этого комплекса составляет $\lg K_4 = 4.1$ при содержании в растворителе 0.9 мол. доли ДМСО [9]. Расчеты равновесных концентраций реагентов по программе RRSU [11] показывают, что небольшие количества гидроксидных комплексов могут образоваться при добавлении к раствору соли кадмия первых порций En, но при дальнейшем добавлении лиганда их относительная доля быстро уменьшается до пренебрежимо малой величины.

Измеряемая в опыте теплота смешения растворов соли металла и лиганда Q_{mix} (Дж) складывается из Q_c – теплоты комплексообразования и Q_{dil} – теплоты разведения концентрированного титранта (лиганда) в объеме ячейки

$$Q_{\text{mix}} = Q_c + Q_{\text{dil}}. \quad (4)$$

Величина Q_{dil} сравнительно невелика и с достаточной точностью была определена в отдельных “холостых” опытах.

На рис. 1 представлены теплоты комплексообразования Q'_c (пересчитанные на 1 моль кадмия) в зависимости от молярного отношения En/Cd в опыте. Величина Q'_c прямо пропорциональна количеству добавленного лиганда вплоть до En/Cd ~ 2 (рис. 1, кривая 1), если начальная концентрация кадмия мала, и до En/Cd ~ 2.8 (рис. 1, кривые 2–5) – при $c_{\text{Cd}} \sim 0.03$ моль/л.

Линейный график в виде двух пересекающихся прямых получается, если вместо параметра En/Cd на ось абсцисс наносится функция образо-

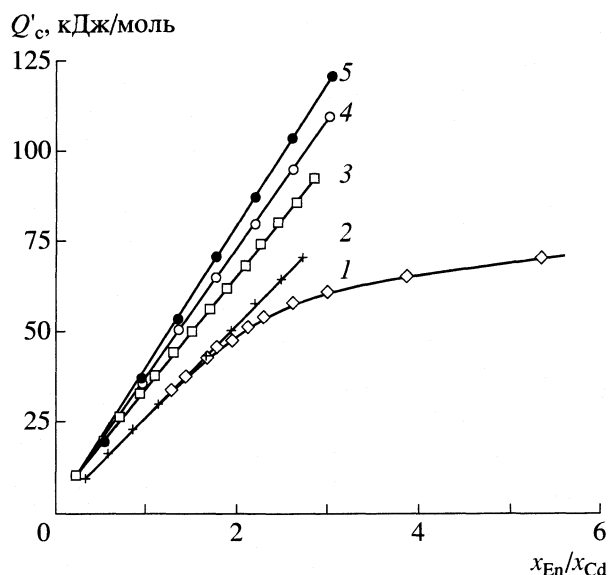


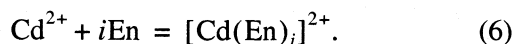
Рис. 1. Зависимости теплоты комплексообразования Q'_c (кДж на моль Cd) от молярного отношения лиганд/металл при различных концентрациях Cd (1 – 4, 2 – 34, 3 – 33, 4 и 5 – 23 ммоль/л) и составе растворителя (1, 2 – вода; 3, 4 и 5 – с добавлением 0.5, 0.7 и 0.9 мол. долей ДМСО соответственно).

вания Бьеррума $\bar{n} = (c_L - [\text{L}])/c_M$, представляющая собой отношение концентрации лиганда, связанного в комплекс, к общей концентрации иона-комплексообразователя. В этом случае точка пересечения находится при $\bar{n} = 3$ (для водного раствора), что соответствует составу координационно-насыщенного комплекса. Кривая титрования 1 на рис. 1 не имеет четкого перегиба, это объясняется сильной диссоциацией комплекса $[\text{Cd}(\text{En})_3]^{2+}$ в разбавленном растворе. Константа устойчивости последнего, найденная потенциометрически, составляет $\lg K_3 = 2.96$. Тангенс угла наклона начального участка графика (рис. 1) соответствует молярной энтальпии координации этилендиамина. Таким образом, по виду графиков можно заключить, что энтальпии координации первой и второй молекул En примерно равны как в случае водного раствора, так и для смесей вода–ДМСО.

Более точный расчет энтальпий комплексообразования, учитывающий долевое распределение комплексов, можно провести на основе уравнения

$$-Q_c = \Delta n_1 \Delta_r H_1 + \Delta n_2 \Delta_r H_2 + \Delta n_3 \Delta_r H_3, \quad (5)$$

где Δn_i – изменение числа молей комплекса $[\text{Cd}(\text{En})_i]^{2+}$ в ходе смешения реагентов, $\Delta_r H_i$ – молярная энтальпия реакции вида



Уравнение (5) позволяет провести расчет $\Delta_r H_i$ с помощью метода наименьших квадратов. Необ-

Термодинамические параметры ступенчатых реакций образования $[\text{Cd}(\text{En})_i]^{2+}$ в растворителях вода–ДМСО при 298.15 К, $\mu = 0.3$ (NaClO_4)

| $x_{\text{ДМСО}}$, мол. доли | $-\Delta_r H_1^\circ \pm 0.8$ | $-\Delta_r H_2 \pm 0.5$ | $-\Delta_r H_3 \pm 0.9$ | $\lg K_1 \pm 0.1$ | $\lg K_2 \pm 0.1$ | $\lg K_3 \pm 0.12$ |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| 0.0 | 25.2 | 26.7 | 29.5 | 5.48 | 4.68 | 2.96 |
| 0.05 | 26.1 | 26.8 | 27.3 | 5.65 | 4.88 | 3.00 |
| 0.1 | 28.7 | 27.8 | 27.9 | 5.63 | 4.78 | 2.96 |
| 0.2 | 29.7 | 28.2 | 27.7 | 5.72 | 4.89 | 3.29 |
| 0.3 | 30.4 | 30.5 | 27.7 | 5.94 | 5.26 | 3.63 |
| 0.5 | 34.4 | 33.7 | 33.2 | 6.06 | 5.25 | 4.37 |
| 0.7 | 38.5 | 37.4 | 38.4 | 6.32 | 5.26 | 4.98 |
| 0.9 | 41.0 | 41.7 | 42.8 | 6.62 | 5.56 | 5.41 |

Примечание. Размерность $\Delta_r H^\circ$ кДж/моль, величины $\lg K$ даны в молярной шкале.

ходимые для этого значения Δl_i получают, рассчитывая равновесные концентрации комплексов на момент окончания опыта.

Молярные энтальпии ступенчатых реакций, рассчитанные с использованием найденных ранее [9] значений $\lg K_c$, приведены в таблице. Величина $\lg K_3$ комплекса $[\text{Cd}(\text{En})_3]^{2+}$ для водного раствора, определенная методом калориметрического титрования, равна 2.18, т.е. несколько меньше, чем найденная рН-метрическим титрованием ($\lg K_3 = 2.96$). Нами использован метод одновременного расчета энтальпий и констант равновесия реакций, описанный в [7]. Для условий, принятых в качестве стандартных: 298.15 К, $\mu = 0.3$

(NaClO_4), рассчитаны энергии Гиббса и энтропии реакций по соотношениям

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Изменение термодинамических параметров ступенчатых реакций в зависимости от состава смешанного растворителя показано на рис. 2. Энтальпия $\Delta_r H_1^\circ$ более значительно изменяется с изменением состава растворителя, чем величина $\Delta_r G_1^\circ$. Ту же закономерность можно наблюдать для величин $\Delta_r H_2^\circ$ и $\Delta_r G_2^\circ$ (на рис. 2 не приводятся). Приблизительное равенство энтальпий ступенчатой координации $\Delta_r H_1^\circ \approx \Delta_r H_2^\circ \approx \Delta_r H_3^\circ$ сохраняется во всем диапазоне составов смешанного растворителя. Для сравнения отметим, что для комплексов $[\text{Ni}(\text{En})_i]^{2+}$ в растворителях вода–ДМСО [12], вода–этанол [13], и комплексов $[\text{Cu}(\text{En})_i]^{2+}$ в растворителях вода–ДМСО [14] так же было установлено равенство энтальпий ступенчатой координации: растворитель изменяет эти величины в одинаковой пропорции.

Величина энтропийного термина $T \Delta_r S^\circ$ зависит от степени комплексообразования: для первой ступени характерны более положительные значения $T \Delta_r S^\circ$, чем для второй и тем более третьей ступени (рис. 2). Поскольку энтальпия координации лиганда почти одинакова на различных ступенях комплексообразования, то отношение ступенчатых констант устойчивости определяется преимущественно энтропийным фактором. Это согласуется с представлениями Я. Бьеррума о природе так называемого статистического эффекта, который численно равен разности $\lg K_i - \lg K_{i+1}$.

Однако отношение ступенчатых констант устойчивости зависит и от растворителя, поскольку графики зависимостей $\Delta_r G_1^\circ$ и $\Delta_r G_3^\circ$ (рис. 2) не па-

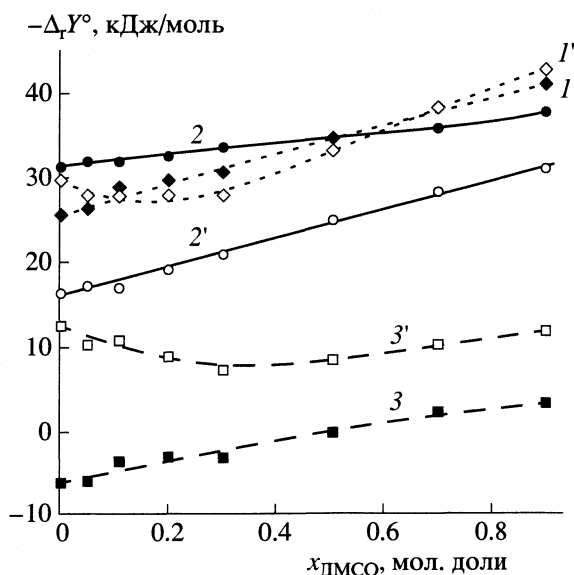


Рис. 2. Зависимости термодинамических параметров комплексообразования ($\Delta_r Y^\circ$) от состава смешанного растворителя вода–ДМСО: 1, 1' — $\Delta_r H_1^\circ$, $\Delta_r H_3^\circ$; 2, 2' — $\Delta_r G_1^\circ$, $\Delta_r G_3^\circ$; 3, 3' — $\Delta_r S_1^\circ$, $\Delta_r S_3^\circ$.

раллельны друг другу. Устойчивость координационно-насыщенного комплекса при переносе его из воды в ДМСО увеличивается больше, чем монокомплекса. Интересно отметить, что координационно-насыщенные этилендиаминовые комплексы Ni(II) и Zn(II) при переносе из воды в ДМСО стабилизируются больше, чем аналогичные монокомплексы [15, 16], а при переносе комплексов $[\text{Ni}(\text{En})_1]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$ в водно-спиртовые растворители константы их устойчивости изменяются почти на одну и ту же величину [13]. По-видимому, присущая водным и спиртовым растворителям склонность к образованию водородной связи отражается в термодинамике комплексообразования, в частности это выражается в неординарном изменении устойчивости моно- и трис-комплексов в зависимости от состава водно-апротонного растворителя. Вероятно, величина $\Delta_r S_3^\circ$ более чувствительна к наличию водородных связей, образуемых растворителем с координационной сферой комплекса, чем $\Delta_r S_1^\circ$, это в конечном счете приводит и к большей зависимости $\Delta_r G_3^\circ$ от состава растворителя.

Для многих процессов в растворе характерна взаимная корреляция величин ΔH° и ΔS° , наблюдаемых в каком-либо последовательном ряду, известная как “компенсационный” эффект. Обычно рост экзотермичности реакции сопровождается более или менее пропорциональным уменьшением энтропии процесса. В рассматриваемом случае “компенсационный” эффект проявляется при координации первой и второй молекул En. График на рис. 3 показывает, что с ростом концентрации ДМСО величины $\Delta_r H^\circ$ и $T\Delta_r S^\circ$ как первой, так и второй ступенчатой реакции изменяются почти прямо пропорционально друг другу. Для третьей ступени координации соотношение $\Delta_r H_3^\circ$ и $T\Delta_r S_3^\circ$ зависит от состава растворителя сложным образом.

При увеличении концентрации ДМСО от 0.3 до 0.9 мол. доли энтальпия $\Delta_r H_3^\circ$ становится более отрицательной и способствует росту $\lg K_3$, а энтропийный терм $T\Delta_r S_3^\circ$ смещается в область отрицательных значений, т.е. противоположным образом влияет на величину $\lg K_3$. В растворителях, содержащих от 0 до 0.3 мол. доли ДМСО, энтальпийно-энтропийная компенсация не проявляется, так как энтальпия реакции почти не зависит от состава растворителя, и рост $\lg K_3$ связан с увеличением энтропии процесса. Для этилендиаминовых комплексов никеля наблюдаются аналогичные термодинамические соотношения [12, 15].

Результаты многочисленных исследований физико-химических и структурных свойств смесей вода–ДМСО однозначно указывают на существование специфического взаимодействия между

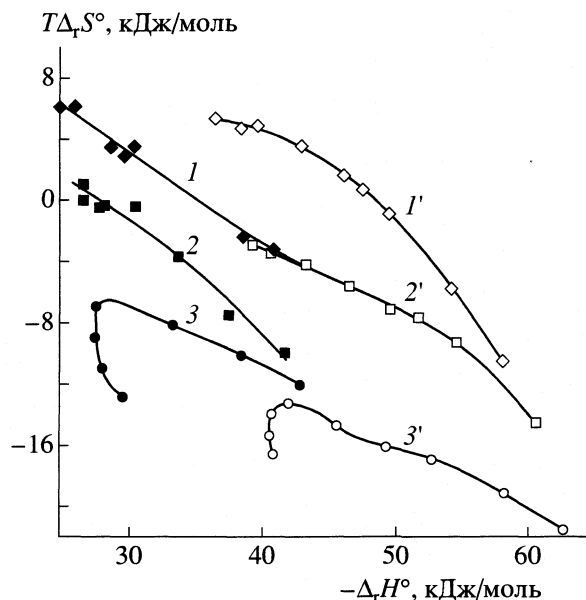


Рис. 3. Соотношение $\Delta_r H^\circ$ и $T\Delta_r S^\circ$ в реакциях комплексообразования при различных составах растворителя вода–ДМСО: 1, 2, 3 – для ступенчатых реакций образования $[\text{Cd}(\text{En})_i]^{2+}$, 1', 2', 3' – то же для комплексов $[\text{Ni}(\text{En})_i]^{2+}$.

компонентами смешанного растворителя. С помощью спектроскопии ЯМР доказано, что между протоном воды и кислородом ДМСО образуется связь [17], причем максимальное взаимодействие наблюдается в растворе, содержащем 0.3–0.4 мол. доли ДМСО. Хотя вода и ДМСО могут образовывать несколько комплексов, состав которых определяется конкретным составом растворителя [18, 19], типичными ассоциатами для смеси, содержащей 0.3 мол. доли ДМСО являются, по-видимому, частицы состава $\text{ДМСО} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отклонение от аддитивности различных свойств системы H_2O –ДМСО косвенно это подтверждает. Аномальные свойства растворителя, содержащего 0.2–0.4 мол. доли ДМСО проявляются так же в термодинамике диссоциации катионных кислот RNH_3^+ , а именно, кислотные свойства протонированных аминов более выражены в смешанном растворителе, чем в воде или ДМСО [16, 20].

Наличие экстремума на диаграмме $(T\Delta_r S^\circ) - (\Delta_r H^\circ)$ (рис. 3) можно объяснить тем, что способность растворителя к образованию Н-связей существенно различна в диапазонах $0 < x_{\text{ДМСО}} < 0.33$ и $0.33 < x_{\text{ДМСО}} < 1$. В растворителях, обогащенных ДМСО, концентрация “свободной” воды не достаточна для образования Н-связей между участниками химической реакции и растворителем; напротив, в области $0 < x_{\text{ДМСО}} < 0.33$ влияние водородной связи растворителя на устойчивость мультилигандного комплекса велико. Образование водородной связи возможно как между свободным лигандом и

молекулами воды, так и между координационной сферой комплексного иона и молекулами воды. Пересольватация свободного лиганда одинаковым образом сказывается на каждой из ступеней комплексообразования, как это следует из самой записи реакций (1)–(3), а различия в сольватации отдельных комплексов $[Cd(En)_i]^{2+}$ вызывают неодинаковое изменение их устойчивости в процессе переноса из протолитического растворителя в апротонный.

Способность растворителя включать координационную сферу иона в сеть Н-связей отражается в термодинамике образования трис-этилендиаминных комплексов, и, вероятно, других аминных мультлигандных комплексов. Образование Н-связи между молекулами лиганда, заполняющими координационную сферу и растворителем вызывает дестабилизацию координационной сферы и способствует уменьшению устойчивости комплекса за счет энтропийного фактора, энтальпия диссоциации комплекса при этом почти не изменяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petit L.D., Powell H.K.I.* SCQUERY, IUPAC Stability Constants Database, IUPAC and Academic Software (UK), 1993.
2. *Davies T., Singer S., Staveley L.* // *J. Chem. Soc.* 1954. № 7. P. 2304.
3. *Фролов В.Ю.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново. 1988. 14 с.
4. *Шарнин В.А.* // *Журн. общ. химии.* 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1421.
5. *Дулова В.И., Шрам В.П.* // *Коорд. химия.* 1985. Т. 11. Вып. 8. С. 1064.
6. *Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Шарнин В.А.* // Там же. 2001. Т. 27. Вып. 3. С. 222.
7. *Усачева Т.Р., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // *Журн. общ. химии.* 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 754.
8. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1994. Т. 39. Вып. 12. С. 2028.
9. *Леденков С.Ф., Чистякова Г.В.* // *Изв. АН. Сер. хим. В печати.*
10. *Wilgocki M., Vjerrum J.* // *Acta Chem. Scand.* 1983. A37. № 4. P. 307.
11. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
12. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // *Коорд. химия.* 1991. Т. 17. Вып. 4. С. 496.
13. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1989. Т. 15. Вып. 11. С. 1576.
14. *Мухеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. Вып. 1. С. 13.
15. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // *Коорд. химия.* 1990. Т. 16. Вып. 9. С. 1264.
16. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Исаева В.А.* // Там же. 1993. Т. 19. Вып. 9. С. 691.
17. *Parker K.J., Tomlinson D.J.* // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. B. 5. P. 1302.
18. *Martin D., Hauthal H.G.* Dimethylsulfoxid. Akademie Verlag. Berlin. 1971. 494s.
19. *Шахпаронов М.И., Галиярова Н.М.* // *Физика и физикохимия жидкостей.* М.: Изд-во МГУ, 1980. Вып. 4. С. 75.
20. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Исаева В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. Вып. 6. С. 994.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.881:536.7

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВОДОРОДА В СЛОЖНЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДАХ ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI)

© 2003 г. В. Л. Волков, Г. С. Захарова

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

e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 24.04.2002 г.

Методом ЭДС определены парциальные термодинамические характеристики водорода в сложных гидратированных оксидах ванадия (V) и вольфрама (VI), полученных золь–гель-методом, общей формулы $H_2V_{12-y}W_yO_{31+\delta} \cdot nH_2O$ ($0 < y \leq 3$) и $H_xV_xW_{1-x}O_3 \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 0.33$). Обсуждены изменения величин $\Delta\bar{G}(H_2)$, $\Delta\bar{H}(H_2)$ и $\Delta\bar{S}(H_2)$ в зависимости от состава соединений. Установлено, что $\Delta\bar{G}(H_2)$ рентгеноаморфных фаз определяется значением $\Delta\bar{S}(H_2)$, а кристаллических – $\Delta\bar{H}(H_2)$. Приведена схема фазовых соотношений системы $H_2O-H-WO_3-V_2O_5$, к которой относятся данные фазы.

Термодинамические характеристики дегидратации оксида $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученного золь–гель-методом, подробно изучены [1, 2]. Установлено, что изменение энтальпии процесса удаления воды из этого соединения очень незначительно по сравнению с тем, что наблюдается для обычных гидратов. Поэтому его нельзя относить к гидратам в обычном смысле этого понятия. Согласно исследованиям [3] он является твердой поливанадиевой кислотой $H_2V_{12}O_{31-\delta} \cdot nH_2O$. Имеются сведения и об энергетических характеристиках процесса сорбции паров воды гидратированным оксидом ванадия (V) [4] и десорбции ее с поликристаллической пленки V_2O_5 [5]. Авторами [6] определены парциальные термодинамические характеристики водорода в ксерогеле $H_2V_{12}O_{31-\delta} \cdot nH_2O$.

Для гидратированных оксидов вольфрама $WO_3 \cdot nH_2O$ ($n = 2$ и 1) известны изменения энтальпии их образования в стандартных условиях [7]. Изучена термохимия соединений внедрения водорода на основе структуры данных гидратов состава: $H_xWO_3 \cdot 2H_2O$ и $H_xWO_3 \cdot H_2O$ [8]. Ионы ванадия (V) и вольфрама (VI) замещают друг друга в соответствующих гидратированных оксидах с образованием фаз общей формулы $H_2V_{12-y}W_yO_{31+\delta} \cdot nH_2O$ [9], $H_xV_xW_{1-x}O_3 \cdot nH_2O$ ($x = 0.125$ и $n = 1.5$ или $x = 0.33$ и $n = 0.33$) [10] и соединения $H_{0.27}V_{0.27}W_{0.73}O_3 \cdot 0.33H_2O$ изоструктурного $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ [11]. Термодинамические свойства этих веществ не изучены.

Гидратированные простые и сложные оксиды ванадия (V) и вольфрама (VI) представляют интерес как протонные проводники [12, 13]. Пленки данных соединений обладают высоким цветовым эффектом в электрохромных приборах и диспле-

ях [14]. Добавки ванадия к оксиду WO_3 делают их более прозрачными с низкой преломляющей способностью [15].

Цель настоящей работы – исследование парциальных термодинамических свойств водорода сложных гидратированных оксидов ванадия (V) и вольфрама (VI), полученных золь–гель-методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза образцов использовали V_2O_5 , W_2C и 30% пероксид водорода марки не ниже “ч.”. Порошки V_2O_5 и W_2C растворяли в перексиде водорода при 2–5°C. Нерастворимый остаток отфильтровывали, растворы анализировали, сливали в стехиометрических количествах согласно формуле $V_{12-y}W_yO_{30+\delta}$ ($0 \leq y \leq 12$) и суммарной концентрации $(V + W) = 0.2$ М. Полученный раствор нагревали до 50–70°C и выдерживали при этой температуре до полного разложения пероксидных соединений и высушивания. Фазовый состав синтезированных веществ устанавливали ИК-спектроскопическим (Specord 75 IR) и рентгенографическим (ДРОН-2 с $Cu K_\alpha$ -излучением) методами. Содержание воды в образцах определяли по результатам термического анализа на дериватографе Q-1000.

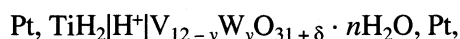
Электропроводность гидратов, спрессованных под давлением $\sim 10^9$ Па, с втертыми графитовыми и прижимными платиновыми контактами измеряли в режиме иммитансов полных проводимостей цифровым прибором Е-7-12 на переменном токе с частотой 1 МГц в атмосфере воздуха с относительной влажностью 12%. Проводимость, соответствующую геометрической емкости измерительной ячейки и равную 4.2×10^{-2} См, вычи-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллогидратов

| Кристаллогидрат | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ |
|---|---------------|---------------|---------------|
| $\text{WO}_3 \cdot (1.5-1.7)\text{H}_2\text{O}$ (1) | 7.68(3) | 13.81(5) | 7.39(3) |
| $\text{H}_{0.08}\text{V}_{0.08}\text{W}_{0.92}\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ (2) | 5.208(3) | 10.607(9) | 5.079(3) |
| $\text{H}_{0.17}\text{V}_{0.17}\text{W}_{0.83}\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (3) | 7.60(3) | 13.86(5) | 7.37(3) |

тали из полученного значения полной проводимости образца.

Термодинамические свойства водорода в сложных гидратированных оксидах ванадия и вольфрама определяли из результатов измерения ЭДС ячейки



где в качестве твердого протонпроводящего электролита [16] использовали кремневольфрамовую кислоту $\text{H}_8\text{SiW}_{12}\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а.". Методика проведения этих исследований и обработка экспериментальных данных описаны в [6]. Равновесные значения ЭДС достаточно быстро устанавливались при высоких температурах и в процессе охлаждения системы. Однако при последующем нагревании установление равновесия кинетически затруднено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам фазового анализа полученных образцов $\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{30+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ установле-

но образование соединения $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq y \leq 3$ и $8.6 \leq n \leq 18.3$), которое имеет структуру поливанадиевой кислоты $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [9]. При больших концентрациях вольфрама зафиксирован ряд фаз общей формулы $\text{H}_x\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Три фазы, известные ранее [8, 10], образуют кристаллы орторомбической сингонии (табл. 1).

Два соединения $\text{H}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) и $\text{H}_{0.33}\text{V}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) рентгеноаморфны и родственны орторомбическим фазам аналогичного состава с содержанием $0.33\text{H}_2\text{O}$ [10, 11]. Фаза (2) изоструктурна описанной ранее $\text{H}_{0.10}\text{WO}_3 \cdot 1.06\text{H}_2\text{O}$ [8], а фаза (3) – соединению $\text{H}_{0.125}\text{V}_{0.125}\text{W}_{0.875}\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [10]. Полученные сложные гидратированные оксиды ванадия (V) и вольфрама (VI) относятся к системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, схема фазовых соотношений которой изображена на рис. 1 с использованием литературных данных [8, 10, 11, 17-21].

Предварительными исследованиями установлено, что температурные зависимости электропроводности соединений в координатах Аррениу-

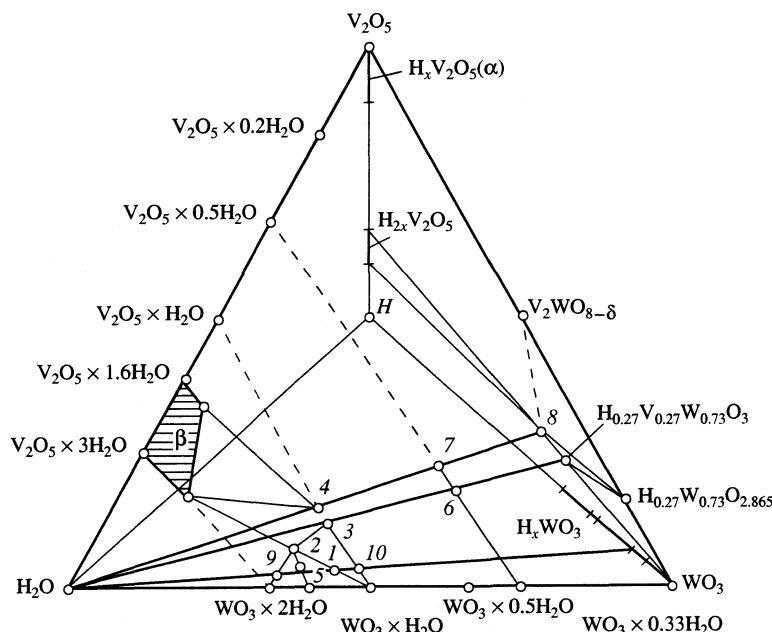


Рис. 1. Схема фазовых соотношений в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ (мол. %): 1 – $\text{H}_{0.08}\text{V}_{0.08}\text{W}_{0.92}\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{H}_{0.17}\text{V}_{0.17}\text{W}_{0.83}\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{H}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{H}_{0.33}\text{V}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5 – $\text{H}_{0.125}\text{V}_{0.125}\text{W}_{0.875}\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [10], 6 – $\text{H}_{0.27}\text{V}_{0.27}\text{W}_{0.73}\text{O}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ [11], 7 – $\text{H}_{0.33}\text{V}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ [10], 8 – $\text{H}_{0.33}\text{V}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_3$ [11], 9 – $\text{H}_{0.12}\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8], 10 – $\text{H}_{0.1}\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8] и $\beta\text{-H}_2\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

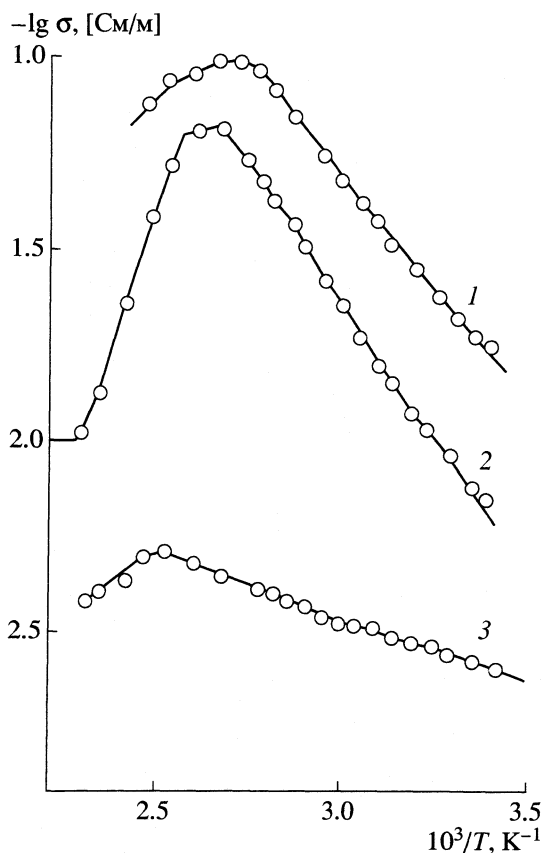


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности соединений $\text{H}_2\text{V}_9\text{W}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{H}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{H}_{0.17}\text{V}_{0.17}\text{W}_{0.83}\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (3).

са близки к прямолинейной при нагревании до $T \leq 373$ К (рис. 2). При более высоких температурах происходит заметная дегидратация гидратов и уменьшение проводимости вследствие нарушения системы водородных связей. В связи с этим определение термодинамических свойств проводили в интервале температур линейной зависимости $\lg \sigma - 1/T$. Полученные результаты для основных составов гидратов приведены на рис. 3 и в табл. 2. Согласно этим данным изменение парциальной энергии Гиббса водорода в зависимости от соотношения ионов ванадия и вольфрама в образцах $\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{30+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ немонотонно (рис. 4). С увеличением количества ионов вольфрама в твердом растворе $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (β) величина $\Delta \bar{G}(\text{H}_2)$ уменьшается до состава $y = 2$. В интервале $2 < y < 3$ она увеличивается и в двухфазной области ($3 < y < 8$) практически не изменяется. Парциальные значения $\Delta \bar{H}(\text{H}_2)$ и $\Delta \bar{S}(\text{H}_2)$, взятые из зависимости $\Delta \bar{G}(\text{H}_2) = \Delta \bar{H}(\text{H}_2) - \Delta \bar{S}(\text{H}_2)T$, максимальны по абсолютной величине для образца $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{W}_2\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4).

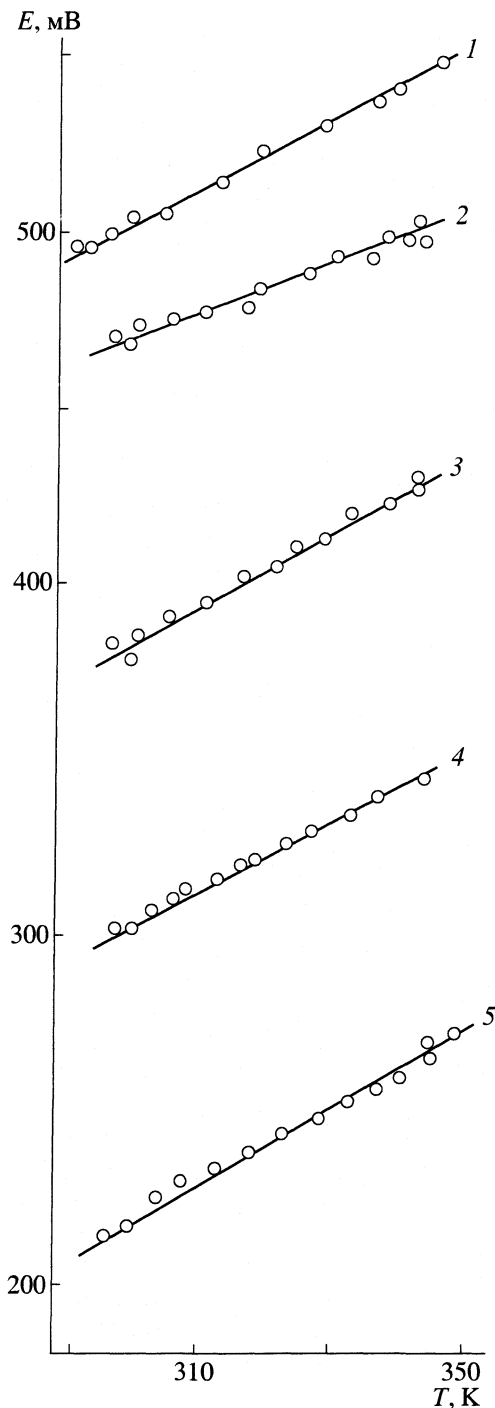


Рис. 3. Температурные зависимости ЭДС электрохимической ячейки для образцов состава $\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{30+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $y = 2$ (1), 10 (2), 11 (3), 8 (4) и 12 (5).

Подобные результаты получены [6] для ксерогеля поливанадиевомолибденовой кислоты $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и объяснены упорядоченным расположением гидратированных ионов водорода в межслоевом пространстве соединения. Анализ этого процесса, проведенный [22],

Таблица 2. Результаты определения термодинамических свойств водорода в гидратированных сложных оксидах состава $V_{12-y}W_yO_{30+\delta} \cdot nH_2O$ ($290 \leq T \leq 350$ K)

| y | $E \pm 1$, мВ | $\Delta\bar{G}(H_2)$, кДж/моль |
|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | $(312.8 \pm 26.4) + (1.05 \pm 0.08)T$ | $-(71.7 \pm 5.1) + (0.32 \pm 0.02)T$ |
| 1 | $(372.4 \pm 13.4) + (0.66 \pm 0.04)T$ | $-(60.2 \pm 2.6) + (0.25 \pm 0.01)T$ |
| 1.5 | $(261.4 \pm 13.5) + (0.92 \pm 0.04)T$ | $-(81.6 \pm 2.6) + (0.30 \pm 0.01)T$ |
| 2 | $(192.3 \pm 14.8) + (1.05 \pm 0.05)T$ | $-(95.0 \pm 2.8) + (0.32 \pm 0.01)T$ |
| 2.5 | $(273.1 \pm 2.02) + (1.00 \pm 0.06)T$ | $-(79.4 \pm 3.9) + (0.31 \pm 0.01)T$ |
| 3 | $(338.6 \pm 12.6) + (0.78 \pm 0.04)T$ | $-(66.7 \pm 2.4) + (0.27 \pm 0.01)T$ |
| 6 | $(254.6 \pm 13.8) + (0.81 \pm 0.04)T$ | $-(83.0 \pm 2.7) + (0.28 \pm 0.01)T$ |
| 8 | $(240.2 \pm 5.0) + (0.94 \pm 0.02)T$ | $-(85.7 \pm 1.0) + (0.30 \pm 0.01)T$ |
| 9 | $(213.9 \pm 13.5) + (1.01 \pm 0.04)T$ | $-(90.8 \pm 2.6) + (0.32 \pm 0.01)T$ |
| 10 | $(259.9 \pm 16.0) + (0.70 \pm 0.05)T$ | $-(81.9 \pm 3.1) + (0.26 \pm 0.01)T$ |
| 11 | $(50.7 \pm 11.9) + (1.11 \pm 0.04)T$ | $-(122.3 \pm 2.3) + (0.34 \pm 0.01)T$ |
| 12 | $-(93.8 \pm 9.6) + (1.04 \pm 0.03)T$ | $-(150.2 \pm 1.8) + (0.32 \pm 0.01)T$ |

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций внедрения водорода в гексагональный триоксид вольфрама

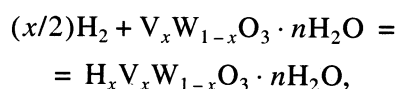
| Соединение | $\Delta\bar{G}(H_2)$, кДж/моль | $-\Delta\bar{H}(H_2)$, кДж/моль | $-\Delta\bar{S}(H_2)$, Дж/(моль К) |
|--|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| $H_{0.33}V_{0.33}W_{0.67}O_3 \cdot H_2O$ | 3.7 | 85.7 ± 1.0 | 300 |
| $H_{0.30}WO_3$ [24] | -45 | 84 | 131 |

позволил установить, что вблизи состава $y = 2$ нарушается статистическое распределение ионов молибдена и кислородно-водородных групп в структуре данного вещества. Кроме этого наблюдается отклонение от монотонного изменения межслоевого расстояния в зависимости от состава гидрата [23]. Совокупность приведенных выше данных свидетельствует о совместном упорядочении ионов вольфрама (молибдена) и гидроксония в структуре сложных поливанадатов при $y = 2$.

Изменение парциальной энергии Гиббса водорода фаз $H_xV_xW_{1-x}O_3 \cdot nH_2O$ имеет максимальное отрицательное значение при $x = 0$, т.е. для гидрата $WO_3 \cdot nH_2O$. С ростом степени замещения ионов ванадия на вольфрам $\Delta\bar{G}(H_2)$ увеличивается с характерными изломами вблизи составов индивидуальных фаз (2)–(4). Подобную зависимость от состава данных фаз имеет величина $\Delta\bar{H}(H_2)$. Наиболее четко отражает существование дискретного ряда гидратов общей формулы $H_xV_xW_{1-x}O_3 \cdot nH_2O$ концентрационная зависимость изменения парциальной энтропии водорода. Экстремальная величина $\Delta\bar{S}(H_2)$ соответствует фазе $H_{0.17}V_{0.17}W_{0.83}O_3 \cdot 1.5H_2O$, которая содержит наибольшее количество молекул воды среди ванадийсодержащих соединений данного типа.

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что изменение парциальной энергии Гиббса водорода для изученных рентгеноаморфных гидратов имеет положительное, а для кристаллических фаз $H_xV_xW_{1-x}O_3 \cdot nH_2O$ – отрицательное значение. Следовательно, наиболее вероятным является внедрение водорода в соединения на основе структуры оксидов $WO_3 \cdot nH_2O$ с низким содержанием ванадия. При этом в температурном интервале исследований $\Delta\bar{G}(H_2)$ сложных гидратированных оксидов ванадия (V) и вольфрама (VI) определяется величиной изменения парциальной энтропии и энтальпии водорода соответственно. Установленная зависимость хорошо коррелирует с термодинамическими характеристиками реакций внедрения водорода в гексагональный триоксид вольфрама при 298 K (табл. 3).

Для соединений с близким содержанием ионов водорода, но различным совершенством кристаллической структуры, изменения парциальных энтальпий практически одинаковы, а величины $\Delta\bar{S}(H_2)$ отличаются более чем в два раза. Согласно полученным результатам изменение интегральной энергии Гиббса для реакции



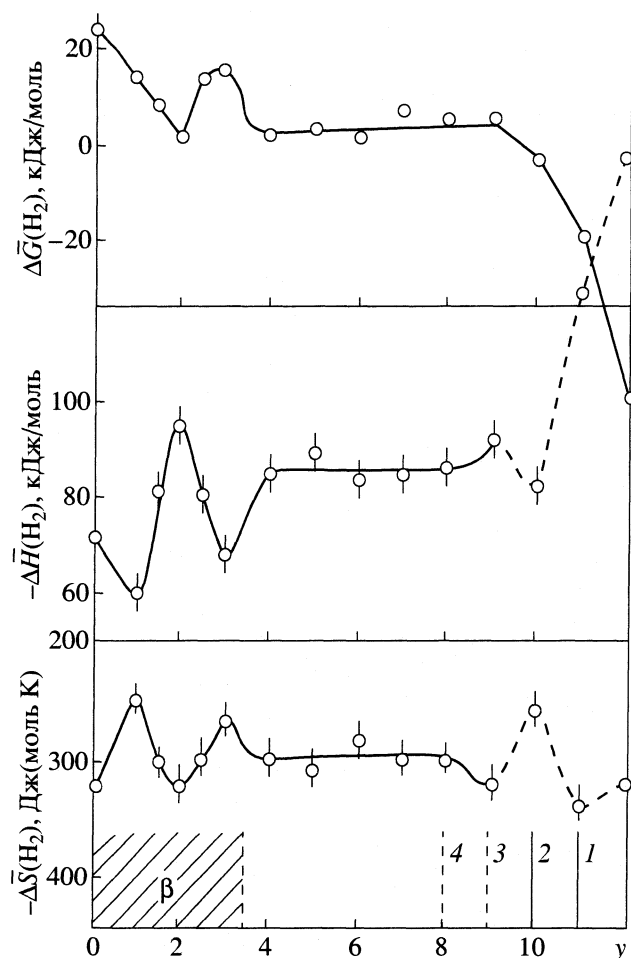


Рис. 4. Зависимости $\Delta\bar{G}(\text{H}_2)$, $\Delta\bar{H}(\text{H}_2)$ и $\Delta\bar{S}(\text{H}_2)$ от состава образцов $\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{30+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-H}_2\text{V}_{12-y}\text{W}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и 1-4 соответствующие фазы общей формулы $\text{H}_x\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 1).

рассчитанное по формуле $\Delta G(x) = \int_0^x \Delta\bar{G}(\text{H}_2) dx$ будет равно: -0.84, -0.48, 0.58 и 0.61 кДж/моль при $x = 0.08, 0.17, 0.25$ и 0.33 соответственно. Положительные значения изменения интегральной термодинамической величины ΔG образования гидратов $\text{H}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_{0.33}\text{V}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из водорода и соответствующего сложного оксида, вероятно, являются основной причиной рентгеноаморфного состояния этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abello L., Pommier C.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 80. № 4. P. 373.

2. *Волков В.Л., Захарова Г.С.* // Журн. общей химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 27.
 3. *Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г. и др.* Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука. 1986. С. 59-104.
 4. *Kittaka S., Ayatsuka Y., Ohtanik K., Uchida N.* // J. Chem. Soc. Faraday Tras. 1989. V. 85. № 11. P. 3825.
 5. *Moshfegh A.Z., Ignatiev A.* // Surface Sci. Lett. 1992. V. 275. № 1, 2. P. L650.
 6. *Волков В.Л., Захарова Г.С.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 740.
 7. *Crouch-Baker S., Dickens P.G., Kay S.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 1985. V. 17. № 8. P. 797.
 8. *Dickens P.G., Kay S.A., Crouch-Baker S., Claridge D.A.* // Solid State Ionics. 1987. V. 23. № 1, 2. P. 9.
 9. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А., Палкин А.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 662.
 10. *Gopalakrishnan J., Bhuvanesh N.S.P., Raju A.R.* // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 4. P. 373.
 11. *Dupont L., Sundberg M.* // J. Solid State Chem. 1998. V. 136. № 2. P. 284.
 12. *Li Y.M., Hibino M., Miyayama M., Kudo T.* // Solid State Ionics. 2000. V. 134. № 1. P. 271.
 13. *Волков В.Л., Захарова Г.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 641.
 14. *Granqvist C.G.* // Sol. Energy Mater. And Sol. Gells. 2000. V. 60. № 3. P. 201.
 15. *Ozkan E., Tepehan F.Z.* // Sol. Energy Mater. and Sol. Gells. 2001. V. 68. № 3-4. P. 265.
 16. *Ukshe E.A., Leonova L.S., Korosteleva A.I.* // Solid State Ionics. 1989. V. 36. № 3-4. P. 219.
 17. *Волков В.Л., Захарова Г.С.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1580.
 18. *Darriet J., Galy J., Hagenmuller P.* // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. № 3. P. 596.
 19. *Tinet D., Legay M.N., Gatineau L., Fripiat J.J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 5. P. 948.
 20. *Glemser O., Naumann C.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1951. Bd. 265. № 3. S. 288.
 21. *Jarman R.H., Dickens P.G.* // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 10. P. 2276.
 22. *Денисова Т.А., Захарова Г.С., Волков В.Л., Плетнев Р.Н.* // Координационная химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 221.
 23. *Волков В.Л.* Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 141-145.
 24. *Dickens P.G., Hibble S.J., Kay S.A., Steers M.A.* // Solid State Ionics. 1986. V. 20. № 2. P. 209.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.51:536.7:669.721.5.71

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ Mg_2Si

© 2003 г. М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 07.05.2002 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием двойной эффузионной ячейки исследована термическая диссоциация соединения Mg_2Si в интервале температур 715–796 К. Определено давление насыщенного пара атомарного магния. На основе экспериментальных данных эффузионных измерений по методикам II и III законов термодинамики рассчитана энтальпия реакции диссоциации $Mg_2Si(тв.) = 2Mg(г) + Si(тв.)$. Проведен анализ литературных данных по энтальпии образования Mg_2Si , полученных разнообразными экспериментальными и теоретическими методами. Рекомендовано значение $\Delta_f H^\circ(Mg_2Si, 298.15\text{ K}) = -66 \pm 3\text{ кДж/моль}$.

В бинарной системе Mg–Si (рис.1) образуется единственное соединение (силицид состава Mg_2Si), плавящееся конгруэнтно при 1085°C [1–3]. Обладающая ценными полупроводниковыми свойствами (полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны 0.78 эВ при 0 К [4]), оно находит применение в ряде тонкопленочных технологий [5].

Расчетные процедуры, описывающие силико-термический метод получения сплавов магния с кремнием и, в частности Mg_2Si , используют экспериментальные и теоретические данные о термодинамических свойствах системы Mg–Si.

В ранее проведенных исследованиях [6–10] установлено, что при нагревании силицида Mg_2Si происходит его термическая диссоциация с выделением газообразного магния, причем, как показано в [8, 9], процесс испарения данного соединения осложняется кинетическим эффектом. Этот эффект заключается в том, что на поверхности испарения кристаллического Mg_2Si образуется слой рентгеноаморфного кремния, следствием чего являются очень низкие ($\sim 10^{-2}$) значения коэффициента испарения α магния [9].

Термодинамика испарения Mg_2Si исследована авторами [6–10]. В работах [6, 9, 10] с использованием гравиметрического варианта эффузионного метода Кнудсена (ГВЭМК) измерено давление магния над сплавом и определено изменение энергии Гиббса образования Mg_2Si . В работе [7] с использованием масс-спектрометрического варианта эффузионного метода Кнудсена (МВЭМК) изучена температурная зависимость тока ионов Mg^+ , образованных из атомов магния при ионизации электронным ударом. В [6–10] на основе данных по давлению пара с использованием методики II закона термодинамики рассчитана энтальпия образования Mg_2Si . Энтальпия образования

Mg_2Si определена также в работах [3, 11–22] с использованием методов: калориметрии [11, 12, 17, 22], изопиестического [15], транспортного реактора [13], ЭДС [14, 16] и на основе параметрических модельных расчетов [3, 17–21]. Полученные разными авторами значения $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ оказались разбросанными в широком интервале от –42.7 до –346.4 кДж/моль.

В настоящее время в связи с опубликованием надежных экспериментальных данных по теплоемкости $C_p(Mg_2Si)$ как при низких [23], так и при высоких температурах [17] появилась возможность использования результатов эффузионных измерений для проведения расчетов $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$

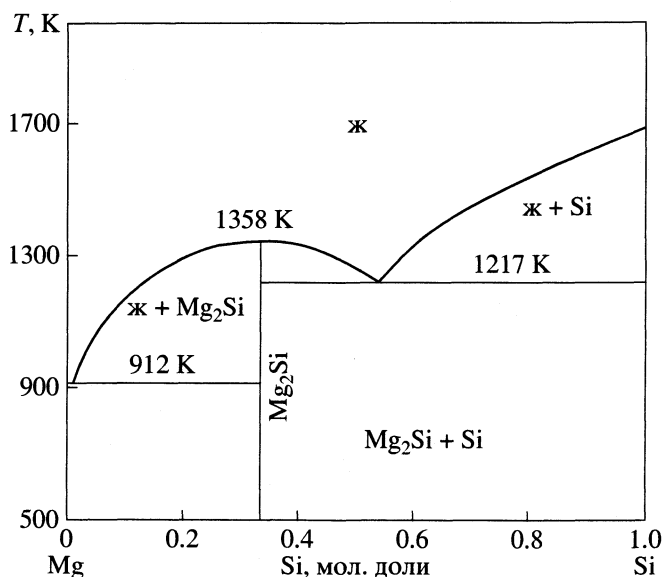


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Mg–Si.

с достаточно высокой степенью точности также по методике III закона термодинамики.

Цель данной работы:

1) определить равновесное давление пара атомарного магния над кристаллическим Mg_2Si посредством МВЭМК (с использованием двухсекционной эффузионной ячейки), обладающего существенно более высокой чувствительностью по сравнению с ранее использовавшимся ГВЭМК [6, 9, 10] непосредственно в интервале температур, для которого в работе [17] измерена $C_p(Mg_2Si)$;

2) рассчитать по литературным данным термодинамические функции для кристаллического Mg_2Si и, используя оригинальные экспериментальные данные по давлению пара атомарного магния, на основе единого набора функций определить величину $\Delta_f H^\circ(Mg_2Si, 298.15\text{ K})$ по методикам II и III законов термодинамики;

3) провести компиляцию и экспертизу имеющихся в литературе значений энтальпии образования Mg_2Si и дать рекомендованную величину $\Delta_f H^\circ(Mg_2Si, 298.15\text{ K})$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на серийном магнитном масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Для определения давления металла над сплавом использовался метод “отношения ионных токов”, основанный на применении двухсекционной эффузионной ячейки. В одну из секций загружался сплав, а в другую – чистый металл и измерялись отношения интенсивностей токов (I) ионов Mg^+ , образующихся из атомов магния, эффундирующих соответственно из секции со сплавом ($I(Mg^+)$) и из секции с чистым магнием ($I^0(Mg^+)$).

Сечение использовавшейся эффузионной ячейки, изготовленной из графита, показано на рис. 2. Конструкция испарителя обеспечивала перемещение ячейки в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной оси молекулярного пучка. Это позволяло независимо регистрировать частицы, эффундирующие либо из одной, либо из другой секции ячейки. Эффузионные отверстия в обеих секциях составляли 0.6 мм. Отношение поверхностей испарения s (поперечного сечения секций) к сечению эффузионных отверстий $s_{эфф}$ составляло ~ 300 . Расстояние между эффузионными отверстиями секций выбрано таким, чтобы имело место полное разрешение пиков ионных токов при перемещении ячейки, и каждый пик проходил через максимум. Блок нагревался до необходимой температуры пчью сопротивлением. Температура ячейки поддерживалась с точностью $\pm 0.5\text{ K}$ с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3 и

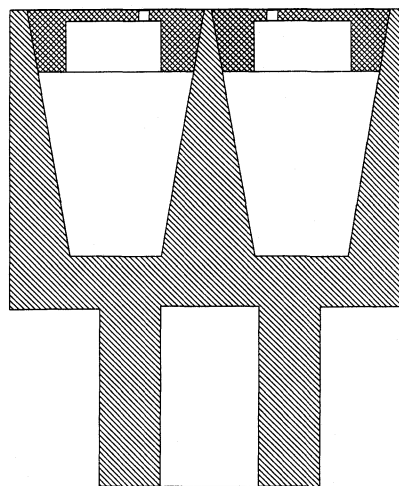


Рис. 2. Двухсекционная эффузионная ячейка.

измерялась калиброванной W/Re (5) – W/Re (20)-термопарой.

Запись масс-спектра осуществлялась при ионизирующем напряжении 60 В и токе эмиссии с катода 1 мА. Полезный сигнал из ячейки получали вычитанием из полного сигнала приборного фона, который определялся с помощью подвижной заслонки, перекрывающей путь молекулярному пучку. Система регистрации, представляющая собой комбинацию вторичного электронного умножителя с электрометрическим усилителем, обеспечивала чувствительность схемы регистрации по постоянному току на уровне 10^{-17} A . Вакуум в рабочем интервале температур обеспечивался на уровне 10^{-5} Па .

Исследованный магни-кремниевый сплав, соответствующий по стехиометрическому составу соединению Mg_2Si , был синтезирован и подготовлен в виде тонкодисперсного порошка в НИИ прикладной химии (г. Сергиев Посад, Московская обл.). В качестве стандарта использовался чистый магний марки “х.ч.” (99.99%) в виде стружки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектре паров как над чистым магнием, так и над сплавом зарегистрированы ионы Mg^+ . Других ионов на уровне 10^{-4} от интенсивности тока $I(Mg^+)$ не обнаружено, что подтверждает сделанные ранее [7] выводы о моноатомном составе пара над Mg_2Si . Давление пара над сплавом определялось по формуле:

$$p_{Mg} = \delta p_{Mg}^0 I(Mg^+)/I^0(Mg^+), \quad (1)$$

где $\delta = s_{эфф}^0/s_{эфф}$ – коэффициент, учитывающий незначительное различие в сечениях эффузионных отверстий секций ячейки (определялся в отдельном эксперименте, когда в обе секции загру-

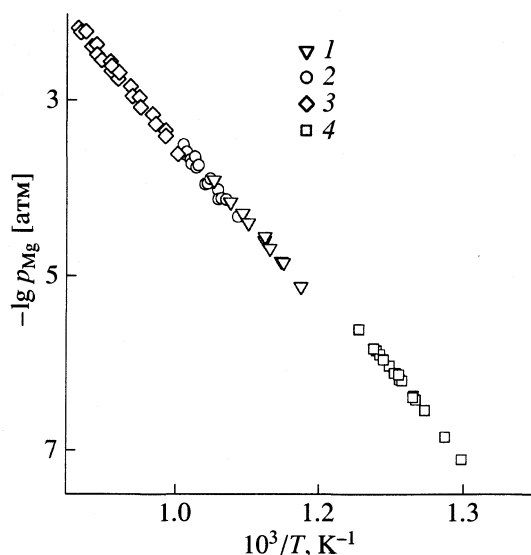


Рис. 3. Температурная зависимость давления насыщенного пара атомарного магния при термической диссоциации Mg_2Si по результатам эффузионных измерений: 1 – [6], 2 – [9], 3 – [10], 4 – наши данные.

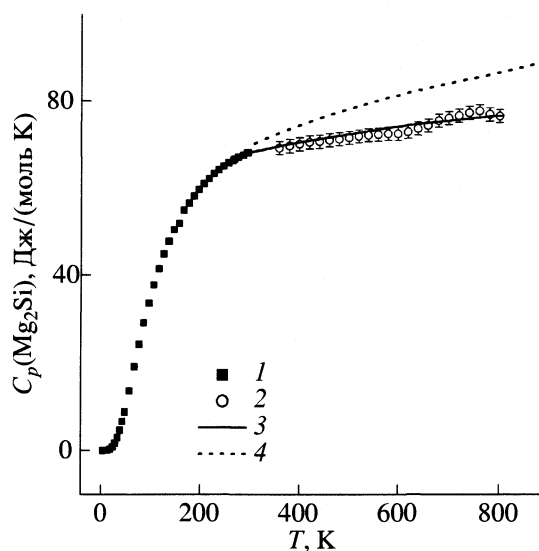


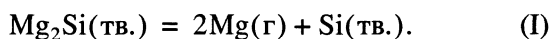
Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости C_p соединения Mg_2Si ; 1 – данные [17], 2 – [23], 3 – наша аппроксимация, 4 – расчет по правилу Неймана–Коппа.

жался чистый металл); p_{Mg}^0 – давление насыщенного пара Mg над чистым магнием. Полученные нами результаты представлены на рис. 3 в виде функции $\lg p_{\text{Mg}} - 1/T$ вместе с данными [6, 9, 10]. Видно, что результаты всех работ находятся в хорошем соответствии друг с другом. Температурные зависимости давления пара магния, полученные в каждой из работ, аппроксимированы нами линейными уравнениями вида

$$\lg p_{\text{Mg}}[\text{атм}] = A - 10^3 B/T. \quad (2)$$

Коэффициенты A и B уравнения (2) приведены в табл. 1.

Брутто-реакция термического разложения Mg_2Si может быть представлена в виде



Константа равновесия реакции (1) равна

$$K_p(1) = (p_{\text{Mg}}/p_{\text{Mg}}^0)^2, \quad (3)$$

где $p^0 = 1$ атм.

Для определения энтальпии реакции (1) по методикам II и III законов термодинамики необходимы соответственно функции энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$. Данные функции для продуктов реакции взяты из [24]. Для Mg_2Si термодинамические функции рассчитаны нами по результатам экспериментальных измерений теплоемкости, представленных на рис. 4. В интервале температур 15–300 К измерения проведены Герштейном и др. [23]. Рассчитанное по этим данным значение стандартной энтропии Mg_2Si

составило $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 75.799 \pm 0.010$ Дж/(моль К) [23]. Высокотемпературные измерения $C_p(\text{Mg}_2\text{Si})$ в интервале 363–803 К выполнены Фойфелем и др. [17] методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Как видно из рис. 4 данные [17], демонстрируют несколько необычный температурный ход теплоемкости в интервале 500–800 К. Однако, по мнению авторов [17], наблюдаемое отклонение от монотонности изменения C_p не превышает погрешностей измерений и не имеет определенного физического смысла. Поэтому мы аппроксимировали значения $C_p(\text{Mg}_2\text{Si})$ в интервале 298.15–803 К “гладкой” функцией с использованием стандартного полинома¹

$$C_p = 69.434 + 10.220 \times 10^{-3} T - 3.461 \times 10^{-5} T^2. \quad (4)$$

Для сравнения на рис. 4 представлена также температурная зависимость $C_p(\text{Mg}_2\text{Si})$, рассчитанная по правилу Неймана–Коппа. Из сопоставления полученных результатов следует, что неточность аддитивного метода оценки теплоемкости при наиболее высоких температурах экспериментально исследованного в [17] интервала достигает ~9%.

С использованием уравнения (4) по известным соотношениям термодинамики [24] нами рассчитаны для соединения Mg_2Si Φ° -функции, Дж/(моль К) и функции энтальпии, Дж/моль, которые аппроксимируются соответственно уравнениями:

¹ Данная оценка согласована с лабораторией термодинамики сплавов Института Макса Планка (Штутгарт, ФРГ).

$$\Phi_{298}^{\circ}(T) = -394.2 + 69.434 \ln T + 5.11 \times 10^{-3} T + 22.317 \times 10^3 T^{-1} - 1.73030 \times 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15) = -22317.2 + 69.434 T + 5.11 \times 10^{-3} T^2 + 3.461 \times 10^5 T^{-1}. \quad (6)$$

Исходные данные, полученные в настоящей работе, и результаты расчетов энтальпии реакции (I) по III закону термодинамики представлены в табл. 2. В табл. 3 приведены значения $\Delta_r H^{\circ}(I)$, рассчитанные как по II, так и по III законам термодинамики на основе единого набора термодинамических функций (уравнения (5) и (6)) с использованием всех оригинальных экспериментальных данных по давлению насыщенного пара атомарного магния над сплавом (рис. 3).

Как видно из табл. 3, во всех случаях наблюдается значительное расхождение величин $\Delta_r H^{\circ}(298.15 \text{ K})$, определенных по II и III законам термодинамики, причем для низкотемпературных измерений, выполненных в данной работе, это различие оказалось максимальным. Кроме того, также во всех случаях у величин $\Delta_r H^{\circ}(298.15 \text{ K})$, полученных по III закону, наблюдается явно выраженный температурный ход. Это проиллюстрировано на рис. 5. Как известно, подобный анализ результатов позволяет делать выводы о надежности (или ненадежности) как самих экспериментально измеренных констант равновесия, так и использованных в расчетах термодинамических функций [24]. В рассматриваемом случае у нас нет оснований полагать, что используемые Φ° -функции являются причиной наблюдающегося температурного хода величин энтальпии реакции (I), поскольку расчеты, как указано выше, базируются на надежных экспериментальных данных.

По всей вероятности, причину разногласий результатов расчетов энтальпии реакции (I) двумя независимыми методами следует искать в экспериментально измеренных константах равновесия, а именно, величинах p_{Mg} . По нашему мнению, эти величины включают температурно-зависимую систематическую погрешность, связанную с упомянутым выше кинетическим эффектом [8, 9]. Согласно результатам [8, 9], образующийся слой твердофазного продукта разложения на поверхности отдельной частицы существенно уменьшает поверхность испарения и представляет диффузионное сопротивление для массопереноса атомов магния через слой продукта разложения. Поэтому коэффициент испарения должен быть существенно меньше единицы. По данным [9], для интервала температур 933–993 K значение $\alpha = 0.03$.

Известно, что при низких значениях α измеряемое в эффузионном эксперименте давление пара $p_{изм}$ может отличаться от равновесного давле-

Таблица 1. Коэффициенты A и B уравнения (2)

| T, K | A | B |
|---------------|---------------|----------------|
| 845–953 [6] | 6.513 ± 0.254 | 9.874 ± 0.227 |
| 933–993 [9] | 6.952 ± 0.598 | 10.369 ± 0.574 |
| 991–1149 [10] | 6.589 ± 0.230 | 10.089 ± 0.248 |
| 715–796 | 7.624 ± 0.136 | 10.528 ± 0.103 |

Таблица 2. Исходные данные и результаты расчетов энтальпии реакции (I) по III закону термодинамики

| T, K | -lg K _p | $\Delta_r \Phi^{\circ}(T)$, Дж/(моль K) | $\Delta_r H^{\circ}(298.15 \text{ K})$, кДж/моль |
|------|--------------------|--|---|
| 716 | 14.205 | 237.8 | 364.0 |
| 743 | 13.083 | 237.6 | 363.8 |
| 752 | 12.739 | 237.6 | 362.7 |
| 771 | 12.052 | 237.4 | 362.5 |
| 796 | 11.214 | 237.3 | 362.5 |
| 782 | 11.700 | 237.4 | 362.8 |
| 743 | 13.071 | 237.6 | 362.0 |
| 766 | 12.217 | 237.5 | 361.2 |
| 767 | 12.217 | 237.5 | 361.7 |
| 728 | 13.687 | 237.7 | 360.3 |
| 750 | 12.829 | 237.6 | 361.2 |
| 752 | 12.772 | 237.6 | 361.5 |
| 763 | 12.362 | 237.5 | 361.0 |
| 779 | 11.794 | 237.4 | 361.0 |
| 761 | 12.385 | 237.5 | 360.8 |
| 782 | 11.654 | 237.4 | 358.6 |
| 781 | 11.596 | 237.4 | 360.7 |
| 776 | 11.906 | 237.4 | 360.3 |
| 763 | 12.250 | 237.5 | 359.9 |

Таблица 3. Результаты расчетов энтальпии (кДж/моль) реакции (I) по II и III законам термодинамики

| T, K | $\Delta_r H^{\circ}(T)$ | $\Delta_r H^{\circ}(298.15 \text{ K})$ | |
|---------------|-------------------------|--|-------------|
| | | II закон | III закон |
| 845–953 [6] | 378.1 ± 6.1 | 383.4 ± 6.1 | 366.6 ± 4.0 |
| 933–993 [9] | 397.1 ± 15.5 | 399.0 ± 15.5 | 368.0 ± 4.0 |
| 991–1149 [10] | 386.3 ± 6.7 | 389.5 ± 6.7 | 368.1 ± 4.0 |
| 820–910 [7] | 371.5 ± 4.7 | 376.5 ± 4.7 | – |
| 715–796 | 403.2 ± 2.6 | 407.0 ± 2.6 | 361.5 ± 4.0 |

Примечание. Приведенные погрешности включают статистическую погрешность (II и III закон) и систематические погрешности в термодинамических функциях и константах равновесия (III закон). В нашей и работе [7] использован МВЭМК, в работах [6, 9, 10] – ГВЭМК.

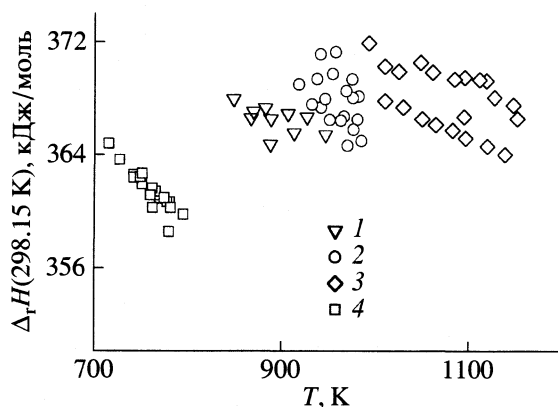


Рис. 5. Температурная зависимость энтальпии реакции (I), полученной по III закону термодинамики; 1–4 – см. рис. 3.

ния $p_{\text{равн}}$. Соотношение этих двух величин, согласно [25], можно оценить по формуле:

$$p_{\text{равн}}/p_{\text{изм}} = 1 + s_{\text{эфф}}/(s\alpha). \quad (7)$$

Расчет, проведенный по формуле (7) для использованной нами ячейки в предположении $\alpha = 0.03$, показал, что в условиях наших экспериментов измеренное давление p_{Mg} может отличаться от равновесного не более, чем на 10%.

Однако можно предположить, что при температурах, для которых выполнены измерения в данной работе, $\alpha < 0.03$. Подобное предположение основано на том, что величина коэффициента испарения в рассматриваемом случае определяется коэффициентом диффузии магния в аморфном кремнии, который должен возрастать с увеличением температуры. С другой стороны, с ростом температуры должна увеличиваться толщина диффузионного слоя аморфного кремния. Экспериментально полученная температурная зависимость коэффициента диффузии магния через слой продукта разложения для интервала 920–1000 К определяется уравнением $\lg D_{\text{Mg}} = -12830/T + 5.7 \text{ см}^2/\text{с}$ [9]. Авторы [9] показали также, что толщина диффузионного слоя, представляющая диффузионное сопротивление, по сравнению с D изменяется с температурой в значительно меньшей степени. Поэтому с большой долей вероятности можно полагать, что именно температурная зависимость D будет определять ход температурной зависимости α .

С этой точки зрения, температурный ход полученных по III закону величин $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К})$, проявившийся в четырех независимо выполненных разными авторами эффузионных экспериментах, должен уменьшаться с увеличением температур.

Действительно, для наших данных, полученных для самых низких температур, температурный коэффициент $d(\Delta_r H^\circ)/dT = -0.066 \pm 0.007 \text{ кДж}/(\text{моль К})$ оказывается максимальным, тогда как для наиболее высоких температур исследования [10] этот коэффициент минимален и составляет $-0.023 \pm 0.009 \text{ кДж}/(\text{моль К})$.

Если принять, что расхождение энтальпий реакции (I) целиком обусловлено температурной зависимостью коэффициента испарения, то легко оценить, что величина α возрастает на ~25% в исследованном нами температурном интервале, в соответствии со систематической погрешностью $\pm 2 \text{ кДж}/\text{моль}$ в величине $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К})$, рассчитанной по III закону термодинамики.

Таким образом, в рамках рассмотренных кинетических эффектов, сопровождающих процесс термического разложения Mg_2Si в условиях эффузионного эксперимента, удастся интерпретировать разногласие величин энтальпий реакции (I), рассчитанных по II и III закону термодинамики.

Перейдем теперь к анализу энтальпий образования $\Delta_r H^\circ(\text{Mg}_2\text{Si}, \text{к}, 298.15 \text{ К})$, полученных различными экспериментальными и теоретическими методами. Расчет величин $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К})$ по результатам цитируемых в табл. 3 работ был выполнен с использованием соотношения

$$\Delta_r H^\circ(\text{Mg}_2\text{Si}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -\Delta_r H^\circ[(\text{I}), 298.15 \text{ К}] + 2\Delta_s H^\circ(\text{Mg}, 298.15 \text{ К}), \quad (8)$$

где $\Delta_s H^\circ(\text{Mg}, 298.15 \text{ К}) = 147.1 \pm 0.8 \text{ кДж}/\text{моль}$ [24] – энтальпия сублимации металлического магния; $\Delta_r H^\circ[(\text{I}), 298.15 \text{ К}]$ – энтальпия реакции (I), рассчитанная по III закону. Полученные значения $\Delta_r H^\circ(\text{Mg}_2\text{Si}, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ сведены в табл. 4 вместе с другими известными из литературы величинами.

Значение $\Delta_r H^\circ(\text{Mg}_2\text{Si}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -346.4 \text{ кДж}/\text{моль}$, определенное по разности теплот сжигания Mg_2Si и эквивалентной смеси Mg и Si в бомбе Бертелло [12], по-видимому, является ошибочным. Возможным объяснением ошибки данной величины является отсутствие надежного контроля полноты сгорания таблеток Mg_2Si и учет присутствия MgSiO_3 в продуктах сгорания.

Другое крайнее значение ($-42.7 \pm 6.3 \text{ кДж}/\text{моль}$), полученное методом транспортного реактора [13], в силу внутренней противоречивости результатов неоднократно подвергалось критике и поэтому также может быть исключено из дальнейшего рассмотрения.

В [11] определена энтальпия образования Mg_2Si с использованием высокотемпературного калориметра. При этом контроль полноты реакции производился визуально. Погрешность измерений, связанную с неполнотой взаимодействия магния с кремнием авторы оценили в 10%. Авто-

Таблица 4. Энтальпия образования Mg₂Si при 258.15 К (кДж/моль)

| $-\Delta_f H^\circ$ | Метод | Литература | $-\Delta_f H^\circ$ | Метод | Литература | $-\Delta_f H^\circ$ | Метод | Литература |
|---------------------|-------|------------|---------------------|-------|------------|---------------------|-------|------------|
| 346.4 ± 8.8 | I | [12] | 79.3 ± 2.1 | IV | [14] | 217.4 | VII | [21] |
| 89.1 ± 11.3 | I | [22] | (66.5) | IV | [16] | 186 | VII | [20] |
| 77.4 ± 6.3 | I | [11] | 72.4 ± 1.7 | V | [6] | 79.4 | VII | [18] |
| (68.0 ± 4.7) | I | [17] | 73.8 ± 3.6 | V | [9] | (63.0) | VII | [19] |
| 42.7 ± 6.3 | II | [13] | 73.9 ± 2.3 | V | [10] | (65.2) | VII | [17] |
| 69.0 | III | [15] | 82.3 ± 3.5 | VI | [7] | (64.1) | VII | [3] |
| | | | (65.9 ± 2.3) | VI | | | | |

Обозначения методов: I – калориметрия, II – транспортный реактор, III – изопиестический, IV – ЭДС, V – ГВЭМК, VI – МВЭМК, VII – модельный расчет; в скобках – наиболее надежные результаты.

ры [22], используя улучшенную конструкцию калориметра Кубашевского, получили величину энтальпии образования, согласующуюся с результатом [11]. Однако по надежности измерений эти величины уступают полученной позднее [17] с использованием современной калориметрической методики.

Из работ [14] и [16], выполненных методом ЭДС, предпочтение также следует отдать более поздним исследованиям [16]. Энтальпия образования, полученная в [15] согласуется с результатами [16, 17]. Однако не исключено, что данное согласие является чисто случайным. Сами авторы [15] относятся к своему результату с большой степенью осторожности, так как он получен на основе большого числа допущений.

Все энтальпии образования, полученные по III закону термодинамики эффузионным методом в пределах погрешностей согласуются с результатами наиболее поздних экспериментальных исследований [16, 17]. При этом следует отметить, что наилучшее согласие наблюдается с величиной, полученной в данной работе. Это обстоятельство можно обосновать тем, что аппроксимационный полином (5) получен непосредственно для интервала температур, в котором производились измерения в данной работе. Точность результатов с его использованием для расчетов по данным работ [6, 9, 10] снижается из-за необходимости экстраполяции Φ° -функции в область более высоких температур.

Из модельных параметрических расчетов [3, 17–21] предпочтение следует отдать работам [3, 17, 19], в которых использованы результаты последних экспериментальных исследований.

Таким образом, набор значений для выбора рекомендуемого значения энтальпии образования Mg₂Si оказывается не столь большим. Наиболее надежные, по нашему мнению, результаты приведены в скобках в табл. 4. В качестве реко-

мендуемой нами предлагается величина $\Delta_f H^\circ(\text{Mg}_2\text{Si}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -66 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geffken R., Miller E. // TMS-AIME. 1968. V. 242. № 11. P. 2323.
2. Nayeб-Hashemi A.A., Clark J.B. Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys. ASM International, Materials Park. OH, 1988. P. 280–288.
3. Yan X.-Y., Zhang F., Chang Y.A. // J. Phase Equilibria. 2000. V. 21. № 4. P. 379.
4. Смит Р. Полупроводники. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
5. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979.
6. Рябчиков И.В., Микулинский А.С. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1963. Т. 6. № 1. С. 95.
7. Caulfield H.J., Hudson D.E. // Solid State Comm. 1966. V. 4. № 6. P. 299.
8. Большаков К.А., Бульенков Н.А., Сахаров В.В., Пахомовская Н.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4. С. 1236.
9. Большаков К.А., Бульенков Н.А., Сахаров В.В. и др. // Там же. 1970. Т. 6. С. 1602.
10. Никитин Е. Н., Розыев Н. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 9. С. 2093.
11. Kubaschewski O., Villa H. // Z. Elektrochem. 1949. V. 53. № 1. S. 32.
12. Шукарев С.А., Василькова И.В. // Вестн. ЛГУ. 1953. № 2. С. 115.
13. Grjotheim K., Herstad O., Petrucci S. et al. // Rev. De Chimie. Acad. Rep. Populaire Roumanie. 1962. V. 7. P. 217.
14. Лукашенко Г.М., Еременко В.Н. // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 10. С. 2295.
15. Eldridge J.M., Miller E., Komarek K.L. // TMS-AIME. 1967. V. 239. P. 775.
16. Rao Y.K., Belton G.R. Chemical Metallurgy – A Tribute to Carl Wagner / Ed. by N.A. Gokcen. TMS-AIME, Warrendale, PA, 1981. P. 75.

17. *Feufel H., Gödecke T., Lukas H.-L., Sommer F.* // *J. Alloys Comp.* 1997. V. 247. P. 31.
18. *Lüdecke D.* // *Z. Metallkd.* 1986. B. 77. S. 278.
19. *Lukas H.-L.* // *Thermochemical Database for Light Metal Alloys. I.* Ansara. European Commission, rue de la Loi 200 (SDME 1/44). B-1049 Brussels, 1994. P. 12.
20. *Gordienko S.D.* // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 1997. V. 36. № 9–10. P. 502.
21. *Fries S.G., Jantzen T.* // *Thermochim. Acta.* 1998. V. 314. P. 23.
22. *Blachnik R., Kunze D., Schneider A.* // *Metall.* 1971. V. 25. P. 119.
23. *Gerstein H.J., Jelinek F.J., Habeschuss M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. № 6. P. 2109.
24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978–1984.
25. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.65

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ N,N-ДИЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ С 1,2-ДИОЛАМИ

© 2003 г. А. М. Зайчиков

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 04.06.2002 г.

Измерены энтальпии смешения N,N-дизамещенных амидов муравьиной и уксусной кислот с 1,2-пропандиолом и 1,2-бутандиолом, которые сопоставлены с данными по энтальпиям их смешения с этандиолом. Рассчитаны энтальпии растворения и сольватации в этих растворах при бесконечном разведении компонентов друг в друге. Интегральные и дифференциальные параметры смесей обобщены с привлечением данных для водных растворов третичных амидов.

Поиск взаимосвязей между строением и свойствами полифункциональных органических молекул и термодинамическими характеристиками их бинарных смесей остается актуальной задачей современной химии растворов [1, 2]. Данная работа является продолжением исследований термодинамических свойств растворов третичных амидов алифатических карбоновых кислот, второй компонент которых самоассоциирован за счет водородных связей. Здесь впервые представлены экспериментальные данные по энтальпиям смешения (H^E) 1,2-пропандиола с N,N-диметилформамидом (ДМФ), N,N-диэтилформамидом (ДЭФ), N,N-диметилацетамидом (ДМА) и N,N-диэтилацетамидом (ДЭА) при 308.15 К. Они дополнены величинами избыточных энтальпий смесей 1,2-бутандиола с ДМА и ДЭА при той же температуре. В исследуемых диолах, как и в воде, существует трехмерная сетка водородных связей, определяемая наличием в их молекулах двух протоноакцепторных и протонодонорных центров [3, 4], а N,N-дизамещенные амиды являются типичными апротонными полифункциональными растворителями, способными к образованию гетерокомпонентных водородных связей.

Одна из главных задач настоящей работы состояла в оценке влияния размера углеводородных групп и электронодонорных свойств амидов на энтальпийные характеристики изучаемых систем, поскольку известно об их существенном влиянии на водные смеси [1, 2]. Анализ избыточных термодинамических функций смешения в растворах с водородными связями, который обычно проводится с помощью ассоциативных моделей [5], для исследуемых систем является неадекватным в связи с принципиальной невозможностью выделения ассоциативных образований. По этой причине выявление взаимосвязей термодинамических характеристик растворов со строением и свойствами компонентов проведено путем качест-

венного сопоставления результатов с ранее полученными данными для систем этандиол–амид [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2-Пропандиол марки “ч” и 1,2-бутандиол (Aldrich) дважды перегоняли в вакууме с отбором средних фракций. Очистку ДМФ (“ос.ч.”), ДЭФ (Fluka), ДМА (Fluka) и ДЭА (“ч”) проводили двойной вакуумной перегонкой с осушкой промежуточных продуктов молекулярными ситами 4 Å (Aldrich). Содержание воды в органических растворителях, определенное методом Фишера, не превышало 0.03 мас. %, а их плотность хорошо совпадала с надежными справочными данными [7]. Энтальпии смешения измеряли во всей области составов на герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой [8]. Относительная погрешность измерений не превышала 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости $H_{\text{экс}}^E$ аппроксимировались полиномами Редлиха–Кистера методом наименьших квадратов

$$H_{\text{расч}}^E = x_1 x_2 \sum_{n=1}^p C_n (x_1 - x_2)^{n-1}, \quad (1)$$

где x_2 – здесь и далее мольная доля третичных амидов, $x_1 = 1 - x_2$. Стандартные отклонения аппроксимаций рассчитывались так же, как и в [6, 8]. Величины $H_{\text{экс}}^E$, коэффициенты уравнений Редлиха–Кистера C_i , использованные для построения зависимостей $H^E(x_2)$, и стандартные отклонения аппроксимаций приведены в табл. 1. На рис. 1 изображена часть полученных данных вместе с

Таблица 1. Избыточные энтальпии (H^E , Дж/моль) в системах 1,2-диол–диалкиламид при 308.15 К (x_2 – мольная доля диалкиламида; C_i – коэффициенты уравнения (1), Дж/моль; σ – стандартная ошибка аппроксимации, Дж/моль)

| x_2 | H^E | x_2 | H^E | x_2 | H^E | x_2 | H^E |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1,2-пропандиол – N,N-диметилформаид, $C_1 = 484.33$, $C_2 = 569.39$, $C_3 = -48.40$, $C_4 = -6.40$, $\sigma = 0.6$ | | | | | | | |
| 0.0175 | 15.44 | 0.2521 | 142.0 | 0.6508 | 70.18 | 0.9300 | -3.04 |
| 0.0522 | 47.01 | 0.3505 | 148.2 | 0.7483 | 35.71 | 0.9531 | -3.52 |
| 0.0993 | 81.55 | 0.4550 | 132.5 | 0.8474 | 8.00 | 0.9751 | -2.51 |
| 0.1420 | 107.1 | 0.5566 | 103.4 | 0.8777 | 2.66 | | |
| 1,2-пропандиол – N,N-диэтилформаид, $C_1 = 685.47$, $C_2 = 379.81$, $C_3 = -10.35$, $C_4 = 31.50$, $\sigma = 0.4$ | | | | | | | |
| 0.0217 | 22.94 | 0.2428 | 161.9 | 0.6024 | 146.0 | 0.9180 | 25.94 |
| 0.0496 | 48.78 | 0.3310 | 181.0 | 0.7011 | 110.5 | 0.9511 | 14.26 |
| 0.1005 | 90.57 | 0.4006 | 182.5 | 0.8025 | 70.61 | 0.9796 | 5.03 |
| 0.1425 | 117.5 | 0.5001 | 170.7 | 0.8672 | 44.92 | | |
| 1,2-пропандиол – N,N-диметилацетаид, $C_1 = -1842.42$, $C_2 = 1079.32$, $C_3 = -28.30$, $C_4 = -285.77$, $\sigma = 0.6$ | | | | | | | |
| 0.0175 | -18.21 | 0.2656 | -267.5 | 0.5885 | -492.7 | 0.9134 | -204.4 |
| 0.0473 | -48.58 | 0.3287 | -327.9 | 0.6894 | -479.7 | 0.9527 | -118.6 |
| 0.1047 | -107.5 | 0.3942 | -385.9 | 0.7889 | -402.4 | 0.9771 | -59.21 |
| 0.1861 | -190.1 | 0.4885 | -454.2 | 0.8639 | -298.8 | | |
| 1,2-пропандиол – N,N-диэтилацетаид, $C_1 = -1797.81$, $C_2 = 1023.00$, $C_3 = -25.12$, $C_4 = -310.08$, $\sigma = 0.9$ | | | | | | | |
| 0.0129 | -13.67 | 0.2588 | -259.4 | 0.5660 | -474.6 | 0.9134 | -197.0 |
| 0.0486 | -51.29 | 0.3180 | -313.4 | 0.6685 | -474.1 | 0.9494 | -121.1 |
| 0.0969 | -100.0 | 0.3875 | -372.5 | 0.7717 | -407.8 | 0.9720 | -68.88 |
| 0.1770 | -179.7 | 0.4651 | -428.3 | 0.8598 | -291.3 | | |
| 1,2-бутандиол – N,N-диметилацетаид, $C_1 = -1050.37$, $C_2 = 1497.91$, $C_3 = -72.09$, $C_4 = -267.84$, $C_5 = 102.69$, $\sigma = 0.9$ | | | | | | | |
| 0.0179 | 3.52 | 0.2507 | -65.46 | 0.6063 | -327.0 | 0.9182 | -161.4 |
| 0.0533 | 5.53 | 0.3415 | -132.4 | 0.6937 | -346.3 | 0.9440 | -115.6 |
| 0.0962 | 1.53 | 0.4221 | -200.7 | 0.7858 | -314.1 | 0.9751 | -56.02 |
| 0.1357 | -8.99 | 0.5118 | -270.1 | 0.8676 | -234.8 | | |
| 1,2-бутандиол – N,N-диэтилацетаид, $C_1 = -1341.53$, $C_2 = 1327.95$, $C_3 = -280.22$, $C_4 = -366.63$, $C_5 = 184.09$, $\sigma = 1.2$ | | | | | | | |
| 0.0206 | -9.92 | 0.2199 | -125.9 | 0.5496 | -365.4 | 0.9179 | -175.5 |
| 0.0420 | -20.47 | 0.2932 | -179.6 | 0.6524 | -400.6 | 0.9522 | -110.1 |
| 0.0935 | -47.41 | 0.3702 | -237.1 | 0.7644 | -369.6 | 0.9721 | -67.12 |
| 0.1368 | -72.39 | 0.4597 | -306.2 | 0.8792 | -241.5 | | |

результатами [6] для смесей этандиола с ДМА и ДЭА при 308.15 К. Диалкилацетаиды смешиваются с 1,2-диолами экзотермично во всей области составов, за исключением узкой области концентраций в системе 1,2-бутандиол–ДМА (табл. 1).

Порядок величин H^E в исследуемых смесях характерен для систем, в которых за счет водородных связей образуются не только гетероассоциаты, но и самоассоциированные структуры из молекул одного компонента [9]. 1,2-Диолы относятся к структурированным жидкостям [10], образующим трехмерные сетки Н-связей посредством связей О–Н...О–Н. Апротонные третичные ацетаиды, обладая сильными протоноакцепторными свойствами, могут образовывать гетерокомпо-

нитные водородные связи С–О...Н–О. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии смесей этандиола с электронодонорами (включая ацетаиды), в соответствии с которыми в таких растворах за счет прочных гетерокомпонентных Н-связей образуются комплексы 1 : 1 и 1 : 2 при заметном количестве молекул этандиола, не образующих гетероассоциаты [11, 12]. С учетом этого основная причина экзотермичности смешения диалкилацетаидов с 1,2-диолами видится в том, что эндотермичность от разрушения самоассоциатов диолов и диполь-дипольных димеров аминов с избытком компенсируется экзоэффектом от образования гетерокомпонентных водородных связей.

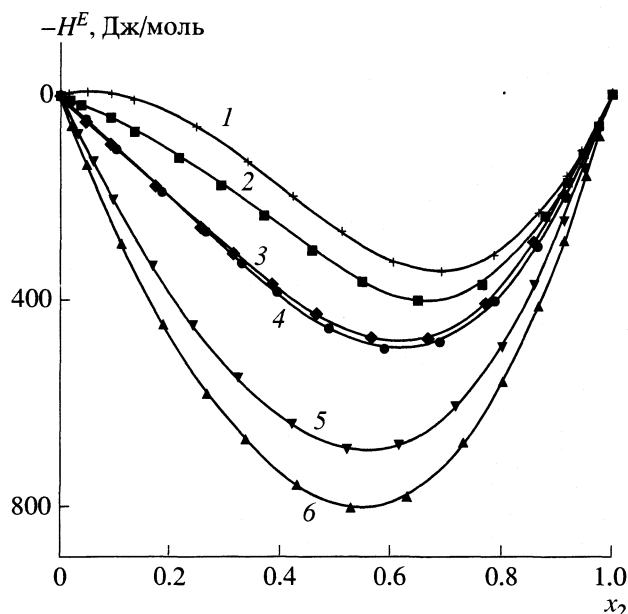


Рис. 1. Энтальпии смешения 1,2-бутандиола (1, 2), 1,2-пропандиола (3, 4) и этандиола (5, 6) с N,N-диалкиламидами уксусной кислоты при 308.15 К: 1, 4, 6 – N,N-диметилацетамид, 2, 3, 5 – N,N-диэтилацетамид.

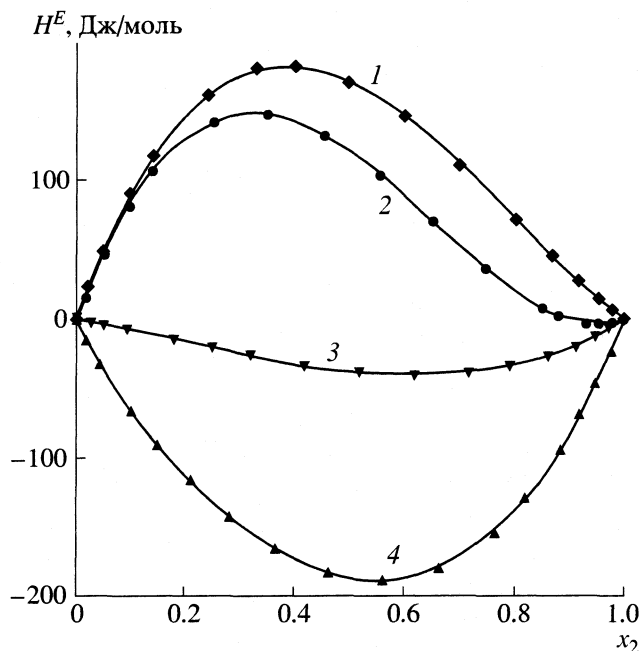


Рис. 2. Энтальпии смешения 1,2-пропандиола (1, 2) и этандиола (3, 4) с N,N-диметилформамидом (2, 4) и N,N-диэтилформамидом (1, 3) при 308.15 К.

Из рис. 1 видно, что абсолютные величины H^E последовательно уменьшаются при переходе от этандиола к 1,2-бутандиолу. Этому способствует ослабление протонодонорной способности диолов с большей углеводородной цепью по сравнению с этандиолом [13]. Убыль экзотермичности смешения амидов с 1,2-пропандиолом и 1,2-бутандиолом относительно их смесей с этандиолом также отражает тенденцию к уменьшению степени гетероассоциации по причине возрастания стерических затруднений, что ранее отмечалось для растворов ацетамидов с одноатомными спиртами [14]. На величину энтальпий смешения диолов с третичными ацетамидами заметным образом влияет различие молекулярных структур амидов и вызванная этим дифференциация их электронодонорных свойств ($DN_{\text{ДМА}} = 27.8$, $DN_{\text{ДЭА}} = 32.2$ [7]). Наличие в этандиоле наиболее совершенной сетки водородных связей среди рассматриваемых диолов [3] приводит к тому, что возрастание эндотермических вкладов от ее разрушения вследствие увеличения объема алкильных радикалов амидов не компенсируется ростом экзотермичности смешения, связанной с увеличением основности ДЭА по сравнению с ДМА. 1,2-Бутандиол, напротив, экзотермичнее смешивается с ДЭА. Это, возможно, вызвано меньшей связанностью сетки Н-связей в 1,2-бутандиоле, что обусловлено образованием в этом растворителе внутримолекулярных водородных связей [15]. Зависимости $H^E(x_2)$ для смесей 1,2-пропандиола с ДМА и ДЭА практически совпадают, что, видимо, следует связы-

вать с компенсацией возрастающих и противоположных по знаку тепловых эффектов при переходе от ДМА к ДЭА.

Ослабление электронодонорных свойств дизащенных формамидов ($DN_{\text{ДМФ}} = 26.6$, $DN_{\text{ДЭФ}} = 30.9$ [7]) по сравнению с соответствующими ацетамидами приводит к уменьшению экзотермичности их смешения с этандиолом (рис. 2). Диалкилформамиды, несмотря на то, что имеют относительно ацетамидов менее разветвленные алкильные группы, смешиваются с 1,2-пропандиолом эндотермично. Это, вероятнее всего, отражает тенденцию уменьшения прочности Н-связей в комплексах 1,2-пропандиола с амидами при ослаблении их протоноакцепторных свойств, установленную ранее для смесей амидов с этандиолом [11]. Можно предполагать, что рост эндотермичности смешения диалкилформамидов продолжится в их смесях с 1,2-бутандиолом. На это косвенно указывают положительные значения избыточных объемов в системе 1,2-бутанол–ДМФ (для смесей этандиола с ДМФ они отрицательны [16]). В целом необходимо отметить, что третичные амиды муравьиной и уксусной кислот смешиваются с 1,2-диолами со значительно меньшим экзотермическим эффектом, чем с водой [6]. Во многом это обусловлено не только большими размерами молекул диолов и снижением их протонодонорных свойств относительно воды, но также тем, что сетка Н-связей в ней менее прочна, чем в диолах [3].

К важнейшим термодинамическим характеристикам растворов помимо энтальпий смешения

Таблица 2. Энтальпии растворения (ΔH°) и энтальпии сольватации амидов в воде (ΔH_h°), этандиоле (ΔH_1°), 1,2-пропандиоле (ΔH_2°) и 1,2-бутандиоле (ΔH_3°) при 298.15 К, кДж/моль

| Амид | Вода | | Этандиол | | 1,2-пропандиол | | 1,2-бутандиол | |
|------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| | $-\Delta H^\circ$ | $-\Delta H_h^\circ$ | $-\Delta H^\circ$ | $-\Delta H_1^\circ$ | $-\Delta H^\circ$ | $-\Delta H_2^\circ$ | $-\Delta H^\circ$ | $-\Delta H_3^\circ$ |
| ДМФ | 15.22 | 62.11 | 0.76 | 47.65 | -1.09 | 45.80 | - | - |
| ДЭФ | 17.97 | 68.29 | 0.21 | 50.53 | -0.96 | 49.36 | - | - |
| ДМА | 21.42 | 71.65 | 2.91 | 53.14 | 0.95 | 51.18 | -0.03 | 50.20 |
| ДЭА | 24.08 | 78.19 | 2.41 | 56.52 | 1.08 | 55.19 | 0.62 | 54.73 |

индивидуальных растворителей относятся энтальпии растворения и сольватации. В табл. 2 приведены данные по энтальпиям растворения и сольватации третичных амидов в воде и 1,2-диолах из наших работ [6, 17, 18]. В настоящее время общепринято рассматривать энтальпию сольватации в виде суммы энтальпийных эффектов образования полости в растворителе, а также специфического и неспецифического взаимодействий растворенного вещества и растворителя. Данные табл. 2 указывают на снижение экзотермичности энтальпий сольватации амидов в ряду: вода > этандиол > 1,2-пропандиол > 1,2-бутандиол. Этому способствует последовательное ухудшение протонодонорных свойств 1,2-диолов и преимущественное образование ими в области малых концентраций амидов комплексов состава 1 : 1 [12], тогда как амиды в указанной области водных растворов образуют по две водородные связи с водой [19].

Другой причиной служит уменьшение абсолютных значений энтальпий сольватации метиленовых радикалов амидов почти вдвое по сравнению с водой (табл. 2), что может быть связано с уменьшением экзотермичности от структурирования диолов вокруг алкильных групп амидов. Установлено, что в воде эффект гидрофобной гидратации вносит существенный вклад в величину энтальпий гидратации третичных амидов [20]. Кроме того, меньшая экзотермичность сольватации амидов в диолах обусловлена тем, что энтальпии образования полости в воде меньше, чем в

других растворителях, в том числе, образующих сетки водородных связей [1, 2]. Диэтилзамещенные амиды (ДЭФ и ДЭА) сольватируются во всех растворителях экзотермичнее соответствующих диметиламидов, что в первую очередь следует связывать с различием их протоноакцепторных свойств.

Данные о состоянии молекул диолов в растворах с их низким содержанием важны для понимания особенностей межчастичных взаимодействий компонентов во всей области составов. В табл. 3 представлены энтальпии растворения при бесконечном разведении 1,2-диолов в третичных амидах при 308.15 К. Их значения, тождественные предельным парциальным избыточным энтальпиям первого компонента смесей, рассчитывались из соотношения:

$$\Delta H_1^\circ = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\partial H^E / \partial x_1) = \sum_{n=1}^p C_n (-1)^{n-1}. \quad (2)$$

Здесь же приведены энтальпии растворения воды, рассчитанные с использованием зависимости (2) и данных [21, 22]. Ранее показано [23], что величина ΔH_1° при растворении воды и формамида в компактных амидах ДМА и ДМФ определяется разностью энергий Н-связей в индивидуальных растворителях и комплексах, образуемых ими с протоноакцепторами. Имеющиеся данные указывают на то, что, по крайней мере, в этандиоле [24] и 1,2-пропандиоле [25], как и в воде, при 308.15 К сетка водородных связей не разрушена. Следовательно, можно предполагать, что в этих диолах разрываются две водородные связи (по энергии) с последующим образованием мономерной молекулой двух гетеросвязей с ДМА или ДМФ [12]. Отрицательные значения ΔH_1° свидетельствуют о том, что образующиеся Н-связи между этими многоатомными спиртами и диметиламидами прочнее Н-связей в самоассоциированных растворителях. Последовательное уменьшение экзотермичности их растворения (табл. 3), веро-

Таблица 3. Энтальпии растворения воды и 1,2-диолов в амидах ($-\Delta H_1^\circ$, кДж/моль) при 308.15 К

| Растворитель | ДМА | ДЭА | ДМФ | ДЭФ |
|----------------|-----|-----|-----|------|
| Вода | 5.3 | 3.7 | 3.5 | 1.4 |
| Этандиол | 3.6 | 3.1 | 0.9 | 0.3 |
| 1,2-пропандиол | 2.7 | 2.5 | 0.1 | -0.3 |
| 1,2-бутандиол | 2.3 | 2.4 | - | - |

янее всего, вызвано ослаблением протонодонорных свойств и большей прочностью сеток водородных связей диолов по сравнению с водой.

Меньшие экзоэффекты растворения воды и гликолей в ДЭА и ДЭФ, являющихся более сильными электронодонорами, чем соответствующие диметиламиды, в первую очередь, обусловлены возрастанием стерических препятствий для образования Н-связей. По тем же причинам растет эндотермичность растворения воды и формамида в *n*-алканолах при увеличении числа их углеводородных групп [2, 23]. Рост длины алкильного радикала диолов сопровождается сдвигом экзотермических минимумов от эквивалентной концентрации и сближением интегральных величин энтальпий смешения и растворения (рис. 1) в области растворов с высоким содержанием амидов. Это, в свою очередь, приводит к тому, что энтальпии растворения при бесконечном разведении 1,2-пропандиола и 1,2-бутандиола в диалкилацетамидах практически совпадают друг с другом. То же характерно и для парциальных энтальпий компонентов. На рис. 3 в качестве примера представлены избыточные парциальные молярные энтальпии диметилацетамида в его смесях с 1,2-диолами и водой. Как следует из табл. 3, величина ΔH_1° воды существенным образом зависит от структурных особенностей и протоноакцепторных свойств амидов. Удлинение алкильной цепи 1,2-диолов приводит к нивелированию этих отличий в результате компенсации различных по знаку термоэффектов и совпадению энтальпий растворения 1,2-бутандиола в ДМА и ДЭА.

Таким образом, проведенное термохимическое исследование указывает на то, что экзотермичность взаимодействия 1,2-диолов с N,N-дизамещенными амидами карбоновых кислот обусловлена образованием более прочных Н-связей, чем в их самоассоциатах. Уменьшение экзотермичности смешения гликолей, наблюдаемое при увеличении их алкильной цепи, связано с ухудшением их протонодонорной способности, усилением прочности водородных связей в самоассоциатах и ростом стерических препятствий при образовании гетеромолекулярных водородных связей. Отличие энтальпий сольватации амидов в воде и диолах во многом вызвано тем, что в диолах сольвофильная сольватация и сольвофобные эффекты проявляются в меньшей степени, чем в воде. Удлинение углеводородного радикала диолов сопровождается нивелированием интегральных и дифференциальных термохимических характеристик растворов с высоким содержанием амидов, которые вследствие компенсации различных по знаку термоэффектов становятся независимы

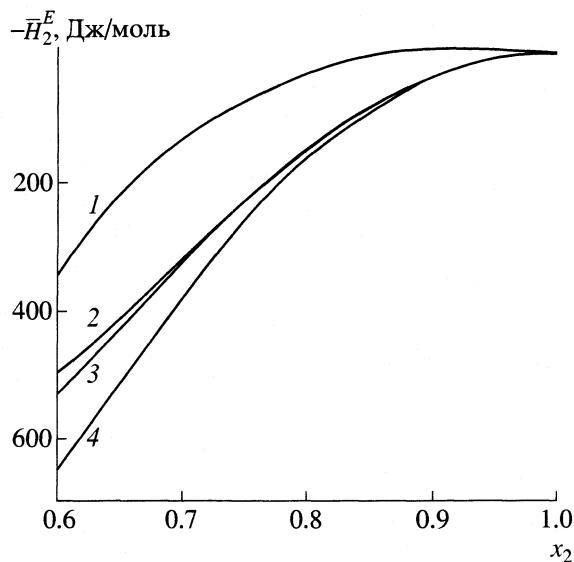


Рис. 3. Избыточные парциальные молярные энтальпии (\bar{H}_2^E) N,N-диметилацетамида в его смесях с водой (1), 1,2-бутандиолом (2), 1,2-пропандиолом (3) и этандиолом (4) при 308.15 К.

ми от структурных особенностей и протоноакцепторных свойств амидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
2. Belousov V.P., Panov M.Y. Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. Florida: CRS Press, 1994. 368 p.
3. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 272.
4. Крестьянинов М.А., Давлетбаева С.В., Дубинкина Т.А. и др. // Тез. докл. 8 Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново, 2001. С. 177.
5. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
6. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 10. С. 1603.
7. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989, 234 с.
8. Зайчиков А.М., Ноговицын Е.А., Железняк Н.И. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3118.
9. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. С. 36.
10. Marcus Y. // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. № 12. P. 1217.
11. Боховкин И.М., Семенов Б.К., Арбатов А.Н. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 2. С. 2471.
12. Стрелкова Л.Ф., Гинзбург И.М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1898.
13. Kosower E.M., Dodiuk H., Tanizawa K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 8. P. 2167.

14. *Pikkarainen L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1988. V. 20. № 4. P. 481.
15. *Solomon J.E.* // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. № 15. P. 1492.
16. *Poukhani H., Ghorbani R.* // *J. Solut. Chem.* 1998. V. 27. № 2. P. 141.
17. *Батов Д.В., Манин Н.Г., Зайчиков А.М.* // *Журн. общ. химии.* 2002. Т. 72. № 7. С. 1114.
18. *Батов Д.В., Зайчиков А.М.* // *Там же.* 2002. Т. 72. № 12. С. 1956.
19. *Eaton G., Symons M.C.R.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1988. V. 84. № 10. P. 3459.
20. *Зайчиков А.М.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 9. С. 1591.
21. *Зайчиков А.М., Бушуев Ю.Г.* // *Там же.* 1995. Т. 69. № 11. С. 1942.
22. *Зайчиков А.М.* // *Журн. общ. химии.* 1997. Т. 67. № 9. С. 1443.
23. *Зайчиков А.М.* // *Там же.* 2000. Т. 70. № 2. С. 231.
24. *Левин В.В., Подловченко Г.Л.* // *Журн. структур. химии.* 1969. Т. 10. № 4. С. 749.
25. *Журавлев В.И.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 1. С. 225.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.567.3:546.1 / 3'31–148:542.97.3:546.56–386

АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,4-ГИДРОХИНОНА

© 2003 г. А. Б. Шишмаков*, В. Г. Харчук*, О. В. Кузнецова*, Ю. В. Микушина*,
О. В. Корякова*, Е. Г. Ковалева**, Л. А. Петров**, Л. С. Молочников**, О. Н. Чупахин**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт органического синтеза, Екатеринбург

**Уральская государственная лесотехническая академия, Екатеринбург

Поступила в редакцию 19.12.2000 г.

После исправления 12.04.2002 г.

Методом начальных скоростей изучено влияние гидрогелей диоксидов кремния, олова и титана на процесс жидкофазного окислительного дегидрирования 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона в водно-метанольном растворе. Отмечено, что введение гелей ингибирует реакцию, а применение Cu^{2+} -содержащих гелей приводит к ускорению этого процесса. Методом ЭПР зафиксировано формирование различных типов соединений Cu^{2+} в фазе исследуемых гелей. Произведена оценка их реакционной способности.

Уникальные свойства гелей: высокая подвижность пространственной структурной сетки, доступность активных центров поверхности во всем объеме системы, повышенная способность адаптироваться к различного рода механическим и термическим воздействиям, возможность теплопередачи за счет диффузии и конвекции жидкого компонента, отсутствие хрупкого разрушения и, наконец, легкость отделения от жидкой фазы обуславливают научный и практический интерес к использованию их в гетерогенном катализе.

Авторами [1, 2] показана эффективность катализируемых гелями Rh, Pd, Pt, Ag процессов гидрирования. Описаны электрокаталитические свойства коллоидных частиц гидрата диоксида рутения [3]. Гели солей таких металлов, как Au, Rh, Ru катализируют окисление 1,3-циклооктатетраена [4]. Окисление сульфида натрия в присутствии иммобилизованных на полиакриламидный гидрогель соединений Cu^{2+} характеризуется высокими скоростями и селективностью реакции [5]. Однако, применение органических гелей ограничено из-за их подверженности окислительной деструкции. Химически стабильные гидрогели оксидов элементов лишены этого недостатка. Поэтому было целесообразным изучить их влияние на ход и параметры химического процесса, в частности, жидкофазного окислительного дегидрирования 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны гидрогели диоксидов кремния(II), олова(III) и титана(IV). Синтез гелей II–IV с удельной поверхностью $s_{\text{уд}} = 320 \pm 16 \text{ м}^2/\text{г}$ осуществляли согласно ме-

тодикам [6]. Величины $s_{\text{уд}}$ определяли по адсорбции инертного газа.

Эксперименты проводили в термостатированном реакторе, снабженном обратным холодильником, барботером для ввода воздуха при перемешивании со скоростями вращения мешалки выше 2 с^{-1} и подачи воздуха 6.2 л/ч , что обеспечивает протекание процесса в кинетической области. Реакцию осуществляли в 10 мл водно-метанольного раствора (соотношение вода : метанол = 1 : 1 по объему) при 50°C с точностью термостатирования $\pm 0.2\text{K}$. В водно-метанольный раствор помещали $6.6 \times 10^{-4} \text{ М}$ субстрата I, 1.6×10^{-6} – $1 \times 10^{-2} \text{ М}$ диоксидов кремния, олова и титана, образующих гели II–IV; при проведении реакции с участием ионов Cu^{2+} добавляли $5.9 \times 10^{-5} \text{ М}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В 10 мл водно-метанольного раствора в вышеуказанных условиях перемешивания за ~ 60 с гидрохинона I ($6.6 \times 10^{-4} \text{ М}$) полностью сорбируется на $1 \times 10^{-3} \text{ М}$ (и более) SiO_2 , образующего гель II, $3 \times 10^{-4} \text{ М}$ (и более) SnO_2 и TiO_2 , образующих гели III–IV. Величины сорбции гелями II–IV соединения I находили путем количественного определения последнего в маточных растворах после отделения гелевой фазы (метод анализа – газожидкостная хроматография (ГЖХ) на хроматографе Chrom-4 аналогично описанному [7]).

За ~ 45 с гидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($5.9 \times 10^{-5} \text{ М}$) полностью сорбируется на $5 \times 10^{-3} \text{ М}$ (и более) SiO_2 , образующего гель II, $2.5 \times 10^{-4} \text{ М}$ (и более) TiO_2 , образующего гель IV, $2 \times 10^{-5} \text{ М}$ (и более) SnO_2 , образующего гель III. Содержание ионов Cu^{2+} в фазе гелей II–IV определяли атомно-адсорбционным методом на спектрометре Perkin Elmer 403. Варьирование величины концентрации ионов Cu^{2+} в

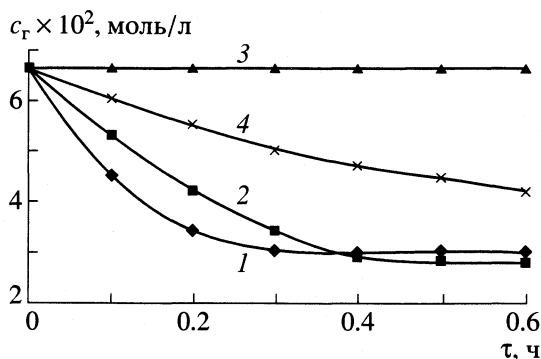


Рис. 1. Кинетические кривые расходования субстрата I в процессе окисления кислородом: 1 – без гелей; 2 – с гелем II; 3 – с гелем III; 4 – с гелем IV.

фазе гелей достигали введением в зону реакции различных количеств последних.

Кинетические измерения осуществляли путем отбора проб определения в них содержания исходного соединения I методом ГЖХ [7]. Полученные функции концентраций гидрохинона I аппроксимировали многочленами. Начальные скорости реакций w_0 рассчитывались методами численного дифференцирования и интерполяции. Погрешность определения w_0 не превышала 10%. Расчет начальных скоростей расходования субстрата (I) при взаимодействии с моноядерными комплексами Cu^{2+} (V), ассоциатами моноядерных комплексов (VI) и соединениями Cu^{2+} (VII), не дающими сигнала ЭПР, w_{0V} , w_{0VI} , w_{0VII} соответственно, производили решением систем алгебраических уравнений вида

$$w_{0B(i)} = w_{0V}n_{V(i)} + w_{0VI}n_{VI(i)} + w_{0VII}n_{VII(i)}, \quad (1)$$

где $w_{0B(i)}$ – начальная скорость процесса при отношении количества Cu^{2+} к количеству геля в реакции $B(i)$, ммоль Cu^{2+} /г геля; $n_{V(i)}$, $n_{VI(i)}$, $n_{VII(i)}$ – доли соединений Cu^{2+} (V–VII) при содержании в фазе

Таблица 1. Начальные скорости реакции окисления гидрохинона I (w_0) в присутствии гелей II–IV различными окислителями (А – O_2 воздуха, В – Cu^{2+} в присутствии O_2)

| Гель | $w_{0II-IV} \times 10^4$, моль/(л с) | |
|----------|---------------------------------------|-----------------|
| | А | В |
| II | 0.42 ± 0.04 | 1.90 ± 0.19 |
| III | 0.00 | 0.59 ± 0.06 |
| IV | 0.28 ± 0.03 | 2.90 ± 0.29 |
| без геля | 0.72 ± 0.07 | 1.60 ± 0.16 |

Примечание. Водно-метанольный раствор (объемное соотношение вода : метанол = 1 : 1), $t = 50 \pm 0.2^\circ\text{C}$, скорость подачи воздуха 6.2 л/ч, содержание субстрата I 6.6×10^{-2} моль/л, мольное соотношение гидрохинона I : диоксиды кремния, олова, титана (образующие гели II–IV) : $\text{CuCl}_2 = 1 : 2 : 0.09$.

геля $c_{\text{Cu}(i)}$, соответствующем $B(i)$ в реакции ($c_{\text{Cu}(i)} = B(i)$ в интервале расчета, см. экспериментальную часть).

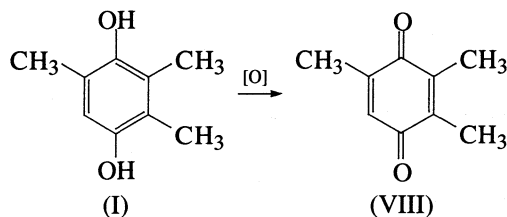
При расчете выбран интервал значений $B(i)$ (ммоль Cu^{2+} /г) для геля II – от 2×10^{-1} до 8×10^{-1} , для геля III – от 1×10^{-1} до 1.0, для геля IV – от 2×10^{-1} до 1.0. Расчет произведен с учетом w_0 параллельно протекающей реакции окисления субстрата I кислородом. Погрешность определения $w_{0II-VII}$ не превышала 15%.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Spesord M-80 в области от 4000 до 400 cm^{-1} . Образцы готовились в виде таблеток с KBr и суспензии в вазелиновом масле сорбцией соединения I из водно-метанольного раствора на гелях II–IV с последующим удалением растворителя из образца в токе инертного газа. Отнесение полос в спектре гидрохинона выполняли на основании [8].

Спектры ЭПР Cu^{2+} в фазе гелей фиксировали на радиоспектрометре ЭПР ПС 100.X (Беларусь) в трёхсантиметровом диапазоне длин волн при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в кварцевых тонкостенных круглых ампулах ($d = 4 \text{ мм}$). Обработку и анализ спектров ЭПР проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра. Образцы для съёмок готовили сорбцией Cu^{2+} на гели из раствора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с последующим отделением растворителя из образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс окислительного дегидрирования 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона(I) кислородом воздуха в водно-метанольном растворе осуществляется по схеме



Согласно полученным данным, введение гидротелей диоксидов кремния(II), олова(III) и титана(IV) в указанную реакцию (мольное соотношение субстрат I : гель II–IV равно 1 : 2, окислитель – кислород воздуха) оказывает на нее существенное влияние. Содержание диоксидов кремния, олова, титана, образующих гели II – IV, в реакции составило 1.3×10^{-3} моль. Удельная поверхность гелей II–IV $s_{уд} = 320 \text{ м}^2/\text{г}$. Анализ вида кинетических кривых (рис. 1) расходования исходного соединения I в указанных условиях свидетельствует об уменьшении самоторможения реакции, обычно имеющего место в результате связывания образующегося 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона(VIII) с гидрохиноном I в хингидрон IX. Отмеченный эф-

Таблица 2. Изменение характеристических полос поглощения субстрата I и кристаллогидратной воды гелей II–IV в процессе их сорбционного взаимодействия по данным ИК-спектроскопии (см⁻¹)

| Состав гелей | ν_{C-O} | δ_{OH} | δ_{C-C} | Сдвиг δ_{H_2O} |
|------------------|-------------------------------|------------------------|---|----------------------------|
| – | 1344, 1412 | 1216, 1078 | 1640, 1624, 1594, 1464 | |
| SiO ₂ | 1432, 1326, 1350 ^Г | 1219, 1190, 1078 | 1590 ^б , 1626 ^в | 1630 → 1640 |
| SnO ₂ | 1322, 1412 ^а | 1230, 1216, 1119, 1073 | 1640, 1624 ^в , 1594, 1464 ^б | 1630 → 1650 |
| TiO ₂ | 1324, 1412 ^а | 1230, 1220, 1074 | нет изменений | 1620 → 1640 1690 → 1640 |

Обозначения: δ_{C-C} – колебание C–C-связи ароматического кольца; полосы поглощения: ^а – измененной формы и интенсивности, ^б и ^в – уменьшенной и увеличенной интенсивности соответственно, ^Г – плечо.

фект зависит от величины удельной поверхности $s_{уд}$ гидрогелей [9]. Наряду с этим начальные скорости окисления w_{OH-IV} становятся значительно меньше, вплоть до полной остановки процесса (табл. 1).

Окисление субстрата I при участии ионов Cu²⁺ и кислорода воздуха в присутствии гелей II, IV, наоборот, приводит к возрастанию скоростей реакции, исключением является влияние диоксида олова(III) (мольное соотношение гидрохинон I: диоксиды кремния, олова, титана, образующие гели (II–IV): CuCl₂ = 1 : 2 : 0.1, мольн.). Исходное соединение I в этом процессе вовлекается в две параллельные реакции, одна из которых – окисление кислородом – описана выше.

Полученные результаты указывают на существенную роль межчастичных взаимодействий между реагентами и введенными гелями, имеющих место в ходе окислительной трансформации субстрата I. Действительно, анализ ИК-спектров сорбированного на гелях II–IV субстрата I выявляет полосы поглощения колебаний его связей с параметрами, отличающимися от таковых для него в свободном состоянии (табл. 2). Происходит сдвиг и изменение интенсивностей полос поглощения связей C–O–H и скелетных колебаний ароматического кольца соединения I. В результате сорбции I изменяются частоты деформационных колебаний кристаллогидратной воды в гелях II и III. ИК-спектр геля IV фиксирует две частоты деформационных колебаний связанной воды 1620 и 1690 см⁻¹, которые также претерпевают изменение в процессе связывания геля IV с субстратом I.

Активными центрами сорбции гелей являются не только поверхностные гидроксильные группы (полоса валентных колебаний гидроксильных групп сорбента II $\nu_{OH} = 3640$ см⁻¹ исчезает и появляется новая с максимумом поглощения при 3360 см⁻¹), но и фрагменты гидратной воды, о чем свидетельствует смещение частот поглощения ее деформационных колебаний δ_{H_2O} .

Характер изменения параметров колебаний связей соединения I в поверхностных водородно-связанных комплексах указывает на изменение электронной плотности на его ароматическом кольце и сопряженных с ним кислородных атомах гидроксильных групп, что обуславливает понижение реакционной способности субстрата I в реакциях электрофильного окисления.

Взаимодействие ионов Cu²⁺ с активными центрами поверхности гелей II–IV изучено методом ЭПР. Исследования Cu²⁺-содержащих гидрогелей показали, что в их фазе в зависимости от содержания сорбированной меди (c_{Cu}) формируются моноядерные комплексы V, ассоциаты моноядерных комплексов VI и соединения Cu²⁺, не дающие при используемой частоте и температуре наблюдаемого сигнала ЭПР VII¹.

При малых значениях c_{Cu} (<0.730 ммоль/г геля для II, <0.065 ммоль/г геля для III и <0.09 ммоль/г геля для IV) во всех исследуемых образцах обнаружены только комплексы V.

Спектры ЭПР Cu²⁺ в гелях III и IV представляют собой анизотропную линию, разрешенную в параллельной ориентации и характерную для изолированных комплексов Cu²⁺, имеющих аксиальную симметрию D_{4h} (рис. 2, 1). Параметры спектров ЭПР ионов Cu²⁺ в этих гелях хорошо согласуются с наблюдавшимися в гелевом осадке Mg(OH)₂ при соотношении Mg : Cu = 1 : 0.001 [11] и на H⁺-форме карбоксильных катионитов [12–14] и свидетельствуют об окружении ионов Cu²⁺, составленном из атомов кислорода гидроксогрупп гидрогелей и молекул воды. Вследствие плохой разрешенности в параллельной ориентации анизотропных спектров ЭПР ионов Cu²⁺ в ге-

¹ Подобные медные структуры были выявлены также на поверхности наноструктурированных пленок и порошков на основе TiO₂ [10]. Кроме них, применяя совместно с ЭПР-спектроскопией также электрохимические методы, рентгеновскую фотоэлектронную и электроотражательную спектроскопии, авторам этой статьи обнаружили также ионы Cu⁺.

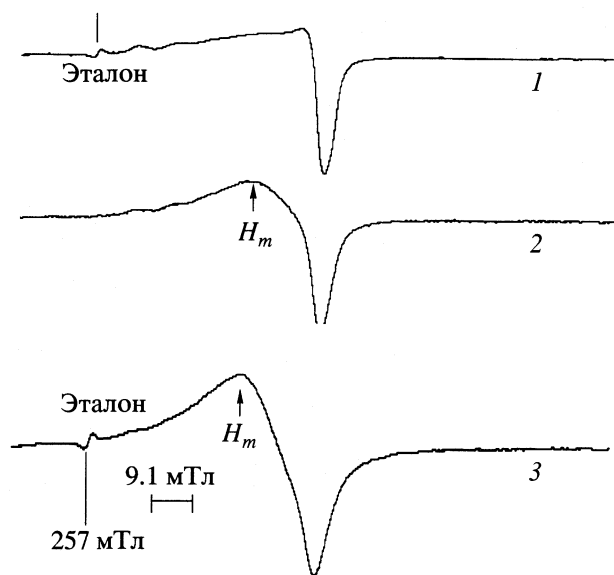


Рис. 2. Спектры ЭПР Cu^{2+} при различном ее содержании в фазе геля IV: 1 – 0.086; 2 – 0.34; 3 – 0.52 ммоль Cu^{2+} /г геля. Эталон – Cr^{3+} в Al_2O_3 (рубин).

ле II определить их параметры и состав моноядерных комплексов не удалось.

С увеличением величины c_{Cu} в фазе исследованных образцов III и IV наряду с анизотропным спектром появляется почти симметричная линия с усредненным g -фактором, равным 2.152 ± 0.010 (рис. 2, спектры 2, 3), положение низкогопольного экстремума которой H_m монотонно сдвигается в низкие поля. Ее появление свидетельствует об образовании в фазе геля ассоциатов моноядерных комплексов Cu^{2+} с повышенной локальной концентрацией ионов металла VI.

Для всех исследуемых образцов приведены зависимости абсолютного количества ионов Cu^{2+} , дающих спектры ЭПР комплексов V и VI ($N_{\text{абс.сигн.}}$), и “несигналищей” Cu^{2+} (VII) ($N_{\text{абс.несигн.}}$) от c_{Cu} . В качестве эталона сравнения использован образец соединения III с $c_{\text{Cu}} = 0.035$ ммоль/г геля и $N_{\text{абс.сигн.}} =$

Таблица 3. Начальные скорости реакции окисления субстрата I соединениями Cu^{2+} V–VII на гелях II–IV (моль/(л с))

| Гель | $w_{0V} \times 10^4$ | $w_{0VI} \times 10^4$ | $w_{0VII} \times 10^4$ |
|----------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| SnO_2 | 0.28 ± 0.04 | 0.42 ± 0.06 | 0.67 ± 0.10 |
| SiO_2 | 0.83 ± 0.12 | – | 1.81 ± 0.27 |
| TiO_2 | 0.97 ± 0.14 | 2.78 ± 0.42 | 3.33 ± 0.50 |

Примечание. Водно-метанольный раствор (объемное соотношение вода : метанол = 1 : 1), $t = 50 \pm 0.2^\circ\text{C}$, скорость подачи воздуха 6.2 л/ч, содержание субстрата I = 6.6×10^{-2} моль/л, молярное соотношение гидрохинон I : $\text{CuCl}_2 = 1 : 0.09$, отношение количества меди к количеству геля $B = 0.1$ – 1.0 ммоль Cu^{2+} /г геля; скорость окисления ионами Cu^{2+} в растворе = $(1.6 \pm 0.16) \times 10^{-4}$ моль/(л с).

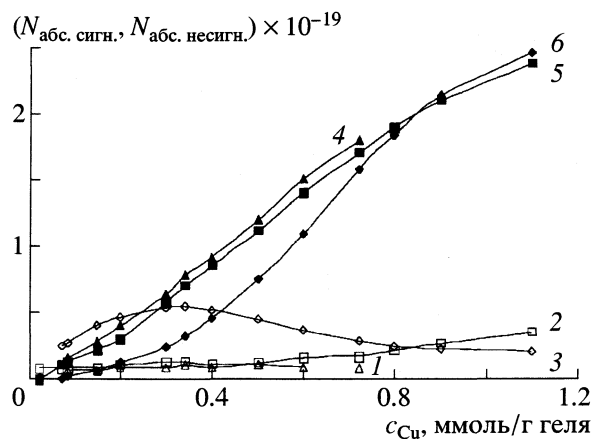


Рис. 3. Зависимости абсолютного количества ионов Cu^{2+} , дающих спектры ЭПР комплексов V и VI ($N_{\text{абс.сигн.}}$), и соединений VII ($N_{\text{абс.несигн.}}$) от содержания Cu^{2+} в геле (c_{Cu}). Кривые 1, 2, 3 – $N_{\text{абс.сигн.}}$ в гелях II, III и IV соответственно; 4, 5, 6 – $N_{\text{абс.несигн.}}$ в гелях II, III и IV соответственно.

$= 0.09 \times 10^{19}$ “сигналищих” ионов Cu^{2+} . На образование соединений, не дающих спектров ЭПР, указывает несоответствие спектроскопических и сорбционных данных для этих гелей во всем диапазоне сорбируемости Cu^{2+} . Для IV в диапазоне c_{Cu} от 0.086 до 0.37 ммоль Cu^{2+} /г геля рост количества таких соединений незначительно отстает от роста количества дающих спектр ЭПР соединений Cu^{2+} (рис. 3, кривые 3, 6), а в диапазоне c_{Cu} выше 0.37 ммоль Cu^{2+} /г геля наблюдается спад зависимости $N_{\text{абс.сигн.}} = f(c_{\text{Cu}})$ (рис. 3, кривая 3) при монотонном росте количества “несигналищих” соединений Cu^{2+} (VII) ($N_{\text{абс.несигн.}}$) (рис. 3, кривая 6). В случае гелей II и III с ростом содержания Cu^{2+} количество комплексов V и VI во всем диапазоне сорбируемости нарастает незначительно по сравнению с количеством соединений VII (рис. 3, кривые 1, 4 и 2, 5). В качестве соединений VII, по нашему мнению, в диапазоне незначительных содержаний сорбированной Cu^{2+} может быть отдельная фаза нерастворимого $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а в области высоких ее содержаний – также мостиковые полиядерные соединения Cu^{2+} (кластеры с сильным обменным взаимодействием или полиядерные структуры с мостиковыми OH-группами) по аналогии с подобными структурами, формирующимися в ионитах [15, 16]. Варьированием содержания Cu^{2+} в исследуемых образцах были достигнуты различные количественные соотношения между соединениями V, VI и VII.

Долевое участие вышеназванных типов соединений в фазе гелей в общем содержании Cu^{2+} определялось путем компьютерного разделения сигналов ЭПР от комплексов V и VI с учетом величин $N_{\text{абс.сигн.}}$ и $N_{\text{абс.несигн.}}$. Соответствующие зависимости для гелей II–IV приведены на рис. 4. С увеличением c_{Cu} доля моноядерных комплексов

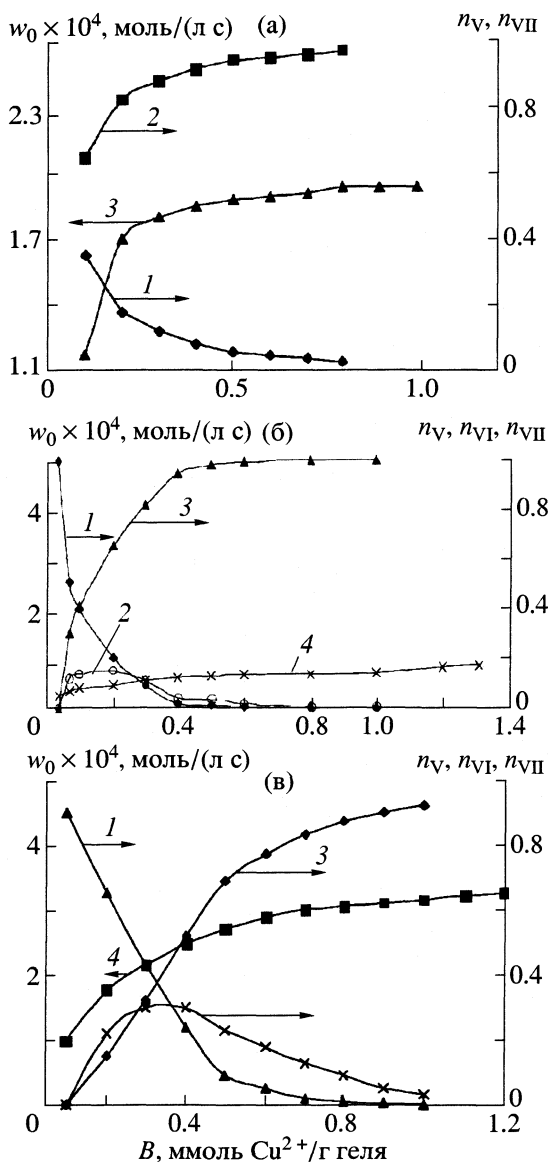


Рис. 4. Зависимости величин долей комплексных соединений Cu^{2+} в гелях: а – II, б и в – III; а – n_V (1) и n_{VII} (2), б и в – n_V (1), n_{VI} (2), n_{VII} (3) и начальных скоростей окисления субстрата I: а – w_0 (3), б и в – w_0 (4), от отношения количества меди к количеству геля (B): а – II, б – III, в – IV. В интервале значений: а, в – от 0.1 до 1.2, б – от 0.05 до 1.2 ммоль Cu^{2+} /г геля, величина B численно равна содержанию меди в фазе геля: а – SiO_2 (гель II), б – SnO_2 (III), в – TiO_2 (IV) – 1×10^{-3} – 1×10^{-2} , 3×10^{-4} – 8×10^{-3} , 6×10^{-4} – 7.4×10^{-3} моль соответственно; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 5.9×10^{-5} моль. Начальная скорость окисления субстрата I ионами Cu^{2+} в растворе (без геля) = 1.6×10^{-4} моль/(л с).

(n_V) в фазе соединений II–IV уменьшается, а доля “несигнализирующих” соединений Cu^{2+} (n_{VII}) растет (рис. 4). Начальные скорости окисления субстрата I различными комплексными соединениями Cu^{2+} V–VII (w_{0V} , w_{0VI} , w_{0VII}), найденные на основе полученных

данных, характеризуют их индивидуальную реакционную способность (табл. 3).

Сопоставление данных показывает значительно более высокую каталитическую активность ионов Cu^{2+} , связанных в магнитные ассоциаты VI и в полиядерные соединения VII, по сравнению с моноядерными комплексами V. По-видимому, это вызвано подвижностью электронов в системах связанных друг с другом ионов VI и VII и возможностью переноса в них электронной плотности. Измерением микроволновой проводимости ранее [17, 18] была показана взаимосвязь подвижности электронов и каталитической активности Cu^{2+} . Ускорение дегидрирования объясняется тем, что реакции окисления субстрата I и восстановления кислорода в этом случае могут быть пространственно разнесены.

Увеличение в 1.2–1.5 раза значений $w_{0B(i)}$ при переходе от соединений VI к VII, вероятно, обусловлено принятой в работе методикой расчета начальных скоростей (1), учитывающей общее количество ионов Cu^{2+} , включенных в различные соединения. По нашему мнению, соединения VII в фазе изученных гидрогелей обладают большой удельной поверхностью, а ионы Cu^{2+} в них в значительно большей степени доступны для субстрата I по сравнению с комплексами VI. В результате возрастания числа реально участвующих в катализе ионов Cu^{2+} увеличивается производительность процесса, проявляющаяся в рассчитанных нами значениях $w_{0B(i)}$.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-96521).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakao J., Kaeriyama K. // J. Colloid. And Interface Sci. 1989. V. 131. № 1. P. 186.
2. Isiya O. // Chem. and Chem. Ind. 1989. V. 42. № 10. P. 1822.
3. Mc Murray H.N. // J.Phys. Chem. 1994. V. 98. № 39. P.9861.
4. Lu Hua, Wang Hui, Liu Hanfan // Acta Polym. Sin. 1993. № 39. P. 100.
5. Тау Ван Минь, Нгуен Ван Туси, Руденко А.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 2. С. 278.
6. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959. 284 с.
7. Харчук В.Г., Коленко И.П., Петров Л.А., Гуськова Л.М. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. Вып. 11. С. 2306.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.

9. Петров Л.А., Харчук В.Г., Шишмаков А.Б., Токарев Е.А. // Журн. орган. химии. 1998. Т. 34. Вып. 3. С. 376.
10. Poznak S.K., Pergushov V.I., Kokorin A.I., et al. // J. Phys. Chem. Ser. B. 1999. V. 103. P. 1308.
11. Курмангужина Л.К., Маров И.Н., Евтикова Г.А., Факеев А.А. и др. // Высокочист. вещества. 1991. № 4. С. 144.
12. Вишневская Г.П., Сафин Р.Ш., Липунов И.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. № 5. С. 651.
13. Vishnevskaja G.P., Saphin R.Sh., Molotchnikov L.S. et al. // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 5. P. 1329.
14. Вишневская Г.П., Сафин Р.Ш., Козырев Б.М. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 2. С. 371.
15. Фролова Е.Н. Особенности структурной организации моно- и полиметаллических форм ионитов по данным ЭПР. Дис. ... канд. физ.- мат. наук. Казань, 1994. 116 с.
16. Никитаев А.Т., Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Ивлева И.Н. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 709.
17. Шайхутдинов Ш.К., Трухан Э.М., Астанина А.Н., Молочников Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 997.
18. Минь Тяу Ван, Туен Нгуен Ван, Руденко А.П. // Вестн. МГУ Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 3. С. 278.

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2003 г. А. М. Ховив, Н. Н. Афонин

Воронежский государственный университет

e-mail: kcmf@chain.vsu.ru

Поступила в редакцию 07.03.2001 г.

Предпринята попытка теоретически проанализировать процесс формирования оксидной пленки на поверхности монокристаллического кремния при его термическом окислении в среде сухого кислорода. Развита модельные представления, основанные на рассмотрении системы, состоящей из монокристаллического кремния, находящегося на нем слоя диоксида кремния и тонкого переходного слоя между ними. Учтены процессы диффузии частиц окислителя с внешней границы стехиометрического оксида как из неограниченного источника к его границе с пограничным нарушенным слоем, переход частиц окислителя в нарушенный слой и при достижении критической концентрации образование “элементарного” слоя оксида. В рамках разработанной модели в диапазоне 1223–1423 К проанализированы экспериментальные данные по кинетике термического окисления кремния в сухом кислороде, и установлена температурная зависимость толщины “элементарного” слоя оксида.

Кинетика и механизм формирования оксидных пленок при термическом окислении полупроводников и металлов – один из центральных вопросов современной физики и химии гетерогенных взаимодействий. К настоящему времени существует большое количество работ, посвященных этой теме. Тем не менее известные способы описания данного процесса обладают рядом существенных недостатков. Первые из них следуют из формально-кинетического способа описания процесса, при котором физический смысл параметров кинетической зависимости остается неизвестным, т.е. подобные схемы пригодны лишь для аппроксимации экспериментальных данных [1–3]. В ряде работ предложены модельные представления о механизме термического окисления кремния и основанные на них кинетические уравнения исследуемого процесса [4, 5]. В этих случаях рост оксидной пленки рассматривается как “перманентный”, что приводит к необходимости решать систему диффузионных уравнений с подвижной границей раздела формирующихся фаз [1, 4].

В работах [5, 6] предложен механизм формирования оксидных пленок на кремнии, учитывающий возможность самоорганизации переходного слоя между кремнием и его диоксидом. Тем не менее при получении кинетического уравнения сохраняется формально-кинетический подход.

В настоящей работе предпринята попытка теоретически проанализировать процесс формирования оксидной пленки, формирующейся на поверхности монокристаллического кремния при его термическом окислении в среде сухого кислорода.

Рассматривается система, состоящая из монокристаллического кремния, находящегося на нем слоя диоксида кремния толщиной d_{ox} и тонкого пограничного переходного слоя между ними толщиной d_{dm} (рис. 1). Основные положения модели состоят в следующем.

1. Активные частицы окислителя диффундируют с внешней границы стехиометрического диоксида как из неограниченного источника с концентрацией c_s^{eq} к его границе с переходным нарушенным слоем.
2. Подошедшие к внутренней границе раздела частицы окислителя переходят из диоксида в пе-

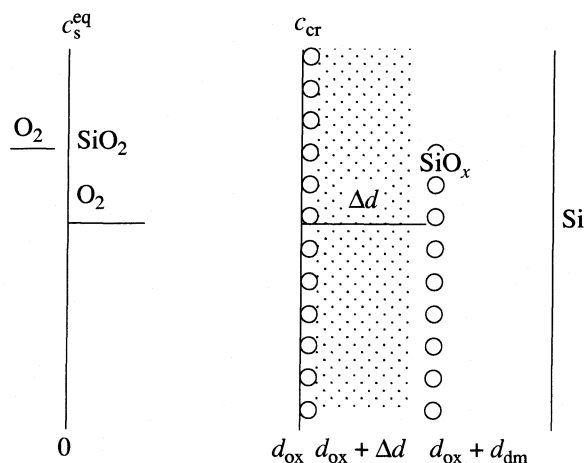


Рис. 1. Схематическая иллюстрация процесса дискретного формирования оксидного слоя на кремнии.

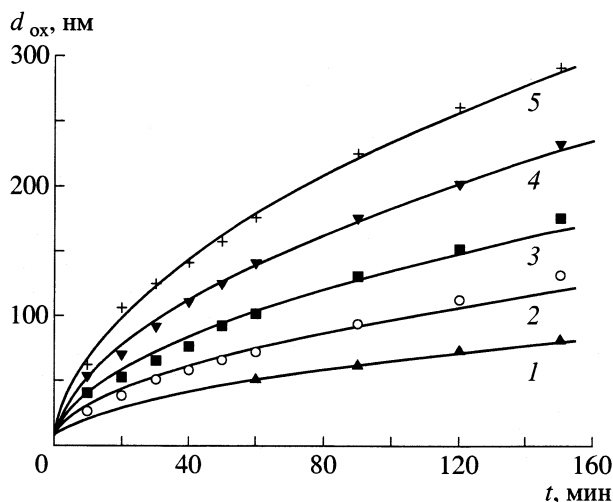


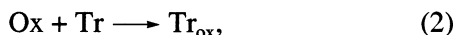
Рис. 2. Зависимости толщины диоксида от времени отжига Si(100) в среде сухого кислорода при различных температурах (1 – 1223, 2 – 1273, 3 – 1323, 4 – 1373, 5 – 1423 К) и значениях Δd (1 – 1.5, 2 – 2.2, 3 – 2.9, 4 – 3.6, 5 – 4.3 нм); линии – расчет, точки – эксперимент [11].

реходной слой, причем распределение их концентрации на этой границе будет испытывать скачок, так как количество вакантных позиций для них в сильно нарушенном, дефектном переходном слое выше, чем в диоксиде. Подобный переход описывается кинетическим уравнением первой степени для сегрегационного потока [7]:

$$F_s = h_s(c_{ox} - c_{dm}/m_s), \quad (1)$$

где h_s – коэффициент массопереноса, имеющий размерность скорости, c_{ox} и c_{dm} – концентрации свободных частиц окислителя на границе диоксида с переходным слоем со стороны диоксида и переходного слоя соответственно, m_s – коэффициент сегрегации, пропорциональный отношению вакантных позиций для частиц окислителя со стороны нарушенного слоя и диоксида.

3. Дефектный промежуточный слой играет роль стока для свободных частиц окислителя и содержит большое количество ловушек Tr с начальной концентрацией $[Tr]_0$, связывающих свободные частицы окислителя Ox в соответствии с квазихимической реакцией:



где Tr_{ox} – заполненные ловушки. Распределение концентрации свободных ловушек по переходному слою принято равномерным.

4. Переходя из слоя аморфного стеклообразного SiO₂ в переходной слой и захватываясь в нем на ловушки, частицы окислителя постепенно накапливаются на них до тех пор, пока не будет достигнута их “критическая” концентрация c_{cr} , необходимая и достаточная для процесса формирования

диоксида. В этот момент практически “мгновенно” к слою SiO₂ прирастает новый “элементарный” слой стехиометрического SiO₂ толщиной Δd , в котором отсутствуют свободные, не вступившие в реакцию частицы окислителя.

5. Химическая реакция образования SiO₂ экзотермическая. Так как высокотемпературная теплопроводность Si значительно выше, чем SiO₂ (≈ 30 и 3 Вт/(м К) соответственно [8, 9]), и предполагается, что химическая реакция происходит практически мгновенно, то слой SiO₂ будет играть роль теплоотражающей стенки. При этом выделившаяся энергия будет распространяться преимущественно в сторону кремния, расходуясь на дефектообразование в переходном слое и приводя к его распространению в глубь Si. Это обуславливает возвращение всей системы в целом в исходное состояние.

Таким образом, рост диоксида со временем осуществляется дискретно. Длительность временных промежутков, в течение которых будет прирастать новый “элементарный” слой диоксида Δd будет увеличиваться со временем, так как процесс лимитируется диффузией частиц окислителя к промежуточному слою, а толщина SiO₂ растет со временем.

Система дифференциальных уравнений, соответствующая положениям модели, и условий краевой задачи для них имеет следующий вид:

для концентрации свободных частиц окислителя в слое SiO₂

$$\partial c_{ox}/\partial t = \nabla(D_{ox}\nabla c_{ox}), \quad (3)$$

где t – время, $\nabla = \partial/\partial x$ – оператор градиента, x – координата, отсчитываемая от внешней поверхности диоксида, D_{ox} – коэффициент диффузии свободных частиц окислителя в SiO₂;

для концентрации свободных частиц окислителя в переходном слое

$$\partial c_{dm}/\partial t = \nabla(D_{dm}\nabla c_{dm}) - k_{ox}c_{dm}([Tr]_0 - [Tr_{ox}]), \quad (4)$$

где D_{dm} – коэффициент диффузии частиц окислителя в переходном слое, k_{ox} – константа скорости захвата свободных частиц окислителя на связывающие ловушки;

для концентрации ловушек, заполненных частицами окислителя,

$$\partial [Tr_{ox}]/\partial t = k_{ox}c_{dm}([Tr]_0 - [Tr_{ox}]). \quad (5)$$

На внешней границе диоксида поддерживается постоянная концентрация частиц окислителя, равная их равновесной концентрации:

$$c_{ox}(0) = c_s^{eq}. \quad (6)$$

Условие непрерывности потока на границе раздела стехиометрический диоксид–промежуточный слой имеет вид

$$Fd_{\text{ox}} = F_s, \quad F_s = Fd_{\text{dm}}, \quad (7)$$

где $Fd_{\text{ox}} = -D_{\text{ox}} \nabla c_{\text{ox}}$ и $Fd_{\text{dm}} = -D_{\text{dm}} \nabla c_{\text{dm}}$ – диффузионные потоки частиц окислителя со стороны диоксида и переходного слоя соответственно.

Для свободных частиц окислителя в переходном слое на границе с монокристаллическим кремнием полагалось условие отражения:

$$Fd_{\text{dm}}(x = d_{\text{ox}} + d_{\text{dm}}) = 0. \quad (8)$$

Решение краевой задачи (3)–(8) осуществлялось численно с использованием неявных разностных схем [10].

На рис. 2 результаты численного моделирования кинетики окисления Si в среде сухого кислорода сравнены с экспериментальными данными [11]. Хорошего совпадения расчетных и экспериментальных зависимостей удалось добиться при следующих параметрах модели: $d_{\text{dm}} = 8$ нм, $c_s^{\text{eq}} = 1 \times 10^{22}$ см⁻³, $c_{\text{cr}} = 2.2 \times 10^{22}$ см⁻³, $[\text{Tr}]_0 = 5 \times 10^{22}$ см⁻³, $k_{\text{ox}} = 1 \times 10^{-22}$ с⁻¹, $h_s = 1 \times 10^{-6}$ см/с, $m_s = 20$, с использованием температурных зависимостей для коэффициентов диффузии молекулярного кислорода в качестве окислителя в диоксиде и переходном слое из работ [1] и [12] соответственно. При сравнении экспериментальных данных с результатами численного моделирования процесса формирования диоксида кремния была определена температурная зависимость протяженности элементарного слоя. Оказалось, что она изменяется в температурном интервале 1223–1423 К от 1.5 до 4.3 нм. Это можно объяснить увеличением скорости проникновения активного окислителя в переход-

ной слой и, как следствие, ростом вероятности образования микрообластей диоксида в слое переменного состава.

Таким образом, разработанная модель формирования диоксида кремния позволяет описать существующие экспериментальные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deal B.E., Grove A.S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 12. P. 3770.
2. Колобов Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. М.: Металлургия, 1975.
3. Tiller W.A. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 3. P. 625.
4. Угай Я.А., Анохин В.З., Ховив А.М., Муттова И.Я. // Кинетика и катализ. 1983. № 4. С. 781.
5. Ховив А.М., Назаренко И.Н. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 2. С. 135.
6. Ховив А.М., Назаренко И.Н., Малевская Л.А. // Там же. 1997. Т. 33. № 11. С. 1294.
7. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. С. 283.
8. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. С. 409.
9. Физико-химические свойства окислов. Справочник. / Под ред. Г.В. Самсонова М.: Металлургия, 1978. С. 123.
10. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977.
11. Малевская Л.А., Угай Я.А., Анохин В.З. и др. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 56. № 10. С. 2620.
12. Mikkelsen J.C. (Jr.) // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА АТОМАМИ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ

© 2003 г. В. Ф. Харламов, Т. С. Рогожина

Орловский государственный технический университет

Поступила в редакцию 19.07.2001 г.

Методом релаксационных измерений посредством одновременной регистрации кинетических кривых адсорбции реагирующих веществ и скорости реакции установлено, что при температуре от 295 до 400 К и концентрацией частиц СО и О в газовой среде $n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ гетерогенная реакция $\text{СО} + \text{О} \longrightarrow \text{СО}_2$ на алюмоплатиновом катализаторе протекает по механизму рекомбинации слабо связанных с поверхностью (преадасорбированных) частиц.

Для трактовки экспериментальных результатов, полученных при изучении протекающих на границе твердых тел и газов гетерогенных химических реакций, используют ударный механизм Или–Ридила (ИР) и адсорбционный механизм Ленгмюра–Хиншельвуда (ЛХ). Удовлетворительное количественное описание экспериментальных данных на основе этих механизмов получено лишь в ряде случаев и описание это касается весьма ограниченного экспериментального материала. По-видимому, это связано с тем, что молекулы реагирующих веществ могут находиться на поверхности твердых тел в разных адсорбционных состояниях, отличающихся реакционной активностью (например, в случае окисления СО молекулярным кислородом на платине [1–3]; гидрирования углеводородов на платиновых катализаторах [2, 3], реакций гетерогенной рекомбинации атомов водорода [4] и кислорода [5] на поверхности твердых тел). При этом определение состояний, в которых находятся участвующие в химических превращениях частицы, является сложной технической задачей. Например, для получения прямых данных об участии в гетерогенной химической реакции налетающих из газовой среды молекул (ударный механизм ИР) необходимо модулировать поток этих молекул с временным разрешением $\Delta t \ll \tau$, где τ – время жизни молекул на поверхности в преадасорбционном состоянии, $\tau < 10^{-5}$ с. Такие методы исследований не разработаны.

Проблемы, возникающие с описанием механизмов гетерогенных химических реакций, иллюстрируют пример реакции окисления оксида углерода молекулами O_2 на платине – “модельной” реакции гетерогенного катализа, исследованию которой посвящены десятки работ. В случае этой реакции полученные в нестационарных режимах результаты [2, 3, 6] ставят под сомнение возможность применения для описания реакции ударного механизма ИР. С другой стороны, такие факты,

как большая реакционная способность адсорбированного кислорода при $T \leq 80$ К и постоянство скорости реакции в стационарных условиях в широком температурном интервале [7, 8] вряд ли можно объяснить, используя модель ЛХ. Отсутствует удовлетворительная интерпретация падения на семь порядков эффективности катализатора в расчете на одно столкновение молекулы газа с поверхностью при переходе от низких к высоким давлениям [9].

Известно, что молекулы кислорода адсорбируются на поверхности платины с диссоциацией на атомы, при этом одним из основных каналов гетерогенной реакции $2\text{СО} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{СО}_2$ может быть процесс рекомбинации частиц СО и О [1–3]. Информация об этом процессе может быть получена при изучении гетерогенной рекомбинации частиц СО и О, поступающих на поверхность твердого тела из газовой среды. В настоящей работе исследован механизм гетерогенной реакции $\text{СО} + \text{О} \longrightarrow \text{СО}_2$, протекающей на алюмоплатиновом катализаторе при температуре от 295 до 400 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использован метод релаксационных измерений, состоящий в применении модулированного потока реагирующих веществ и одновременной регистрации кинетических кривых концентрации адсорбированных частиц $N(t)$ и величины динамического эффекта реакции (ДЭР)

$$F(t) = p_r(t) - p = GJ(t),$$

где t – время; p_r – давление газа на поверхность катализатора; p – давление газа на стенки сосуда; G – коэффициент; J – скорость гетерогенной реакции [4, 5].

Газ при давлении $p = 30$ Па непрерывно прокачивали через вакуумную камеру l (рис. 1), стенки

которой можно нагревать до температуры 500 К. Адсорбционные измерения выполняли с помощью пьезорезонансных кварцевых весов чувствительностью 4.4×10^{-9} г. Исследуемое вещество в виде спиртовой суспензии наносили слоем $d \approx 0.1$ мм на обе поверхности пьезоэлемента 2; о концентрации хемосорбированных частиц N судили по уменьшению собственной частоты пьезовесов f , которую измеряли частотомером ЧЗ-54. Температурный коэффициент частоты кварцевого резонатора равнялся 1 Гц/К, при этом погрешность измерений, обусловленная нагревом пьезодатчика протекающей на его поверхности реакцией, не превышала 5%. Установлено, что адсорбционная способность собственной поверхности пьезодатчика (при $d = 0$) незначительна.

При измерении ДЭР применяли автоматические весы с магнитным подвесом [10], исследуемое вещество в виде спиртовой суспензии наносили слоем $d \approx 0.1$ мм на верхнюю поверхность подложки 3, прикрепленной к подвижной части весов с помощью кварцевой нити 4. Чувствительность весов, откалиброванных с помощью груза массой 1 мг, составила 2.5×10^{-6} г при постоянной времени 10^{-1} с. Отношение сигнал/шум = от 10 до 10^3 , при этом погрешность измерений не превышала 10%.

Использовали спектрально чистые водород и углекислый газ. Углекислый газ получали разложением при нагревании в вакууме CaCO_3 и осушали, пропуская через колонку с силикагелем. Использовали генератор водорода ГВЧ-6; водород, чистотой 99.995%, пропускали через колонку с силикагелем. Диссоциацию молекул газа (H_2 , CO_2) на радикалы осуществляли с помощью высокочастотного электрического разряда в газе между электродами 5, находящимися на расстоянии 40 см от реактора. Возникающие в зоне разряда колебательно- и электронно-возбужденные молекулы в процессе диффузии в реактор испытывали не менее 10^3 столкновений с молекулами газовой среды и, благодаря этому, теряли избыток энергии и переходили в основные электронные и колебательные состояния [11]. Заряженные частицы не поступали в реактор (проверено в опытах). Излучение разряда поглощалось рогом Вуда (на рис. 1 не показан). Измеренная методом термозонда концентрация химически активных частиц, поступающих из разрядной трубки в реактор, $n \approx 10^{14}$ см $^{-3}$.

С целью оценки концентрации молекул O_2 , возможно, образующихся в плазме углекислого газа, разряд зажигали в трубке 8, при этом диссоциированный углекислый газ проходил через капилляр 7 диаметром 5 мм и длиной 400 мм, заполненный 24 посеребренными проводами диаметром 0.6 мм и длиной 350 мм. В капилляре на поверхности серебра протекали реакции $\text{CO} +$

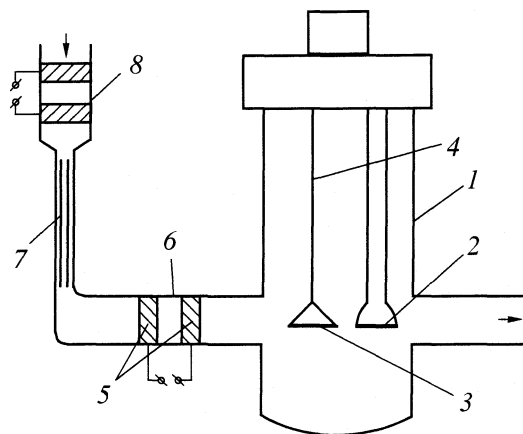


Рис. 1. Схема опытов. Обозначения см. текст.

$\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$, вследствие чего концентрация частиц CO и O на выходе капилляра, по оценке, не превышала 10^3 см $^{-3}$, газ состоял из молекул CO_2 , CO и O_2 ; изучали взаимодействие этого газа с катализатором.

В качестве образцов использовали мелкодисперсный алюмоплатиновый катализатор (0.6% Pt). Для его получения ультрадисперсный порошок Al_2O_3 (средний диаметр частичек 0.1 мкм) пропитывали платинохлористоводородной кислотой H_2PtCl_6 марки "х.ч.", шихту высушивали в течение 2 ч при 393 К и прокаливали в течение 5 ч при 870 К. Используемый оксид алюминия имел удельную поверхность 15 м 2 /г; массовая доля кристаллической фазы Al_2O_3 составляла 90% при содержании примесей (%): Fe – 0.5, Si – 0.04, Ni – 0.05, Ti – 0.01, Cr – 0.05.

Для очистки поверхности образцов от адсорбционных загрязнений (молекул спирта, воды и воздуха) они выдерживались 1.5 ч в атомно-молекулярной смеси водорода при 350 К. С помощью пьезорезонансных кварцевых весов осуществляли контроль за распылением поверхности катализатора атомами Н. После резкого снижения скорости распыления тренировку образцов атомарным водородом прекращали. Замена водорода углекислым газом осуществлялась за 2 с при сохранении режима непрерывной прокачки газа через реактор. После смены одного газа другим реактор 5 мин промывали потоком молекул, затем включали высокочастотный разряд в газе. В "холостых" опытах, когда катализатор не нанесен на датчики, описанные далее эффекты не наблюдаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При температуре образцов от 295 до 400 К в случае прокачки углекислого газа через реактор включение разряда в трубке 8, согласно показаниям весов, не сопровождается адсорбцией моле-

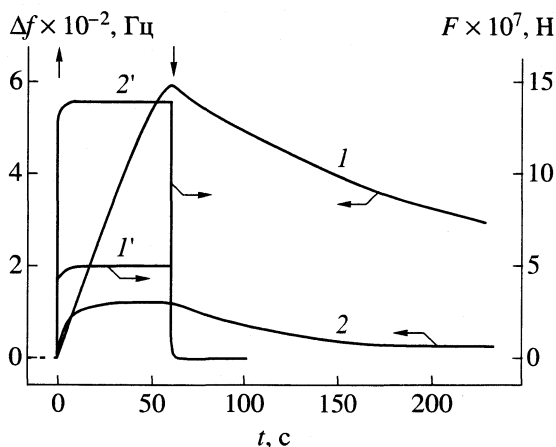


Рис. 2. Кинетические зависимости от времени изменения частоты пьезовесов с нанесенным слоем катализатора (1, 2) и динамического эффекта реакции (1', 2') после включения (↑) и выключения (↓) разряда в углекислом газе (1, 1') или водороде (2, 2'); $T = 350$ К. $\Delta f = f(t_0) - f; f(t_0)$ – начальная частота пьезовесов.

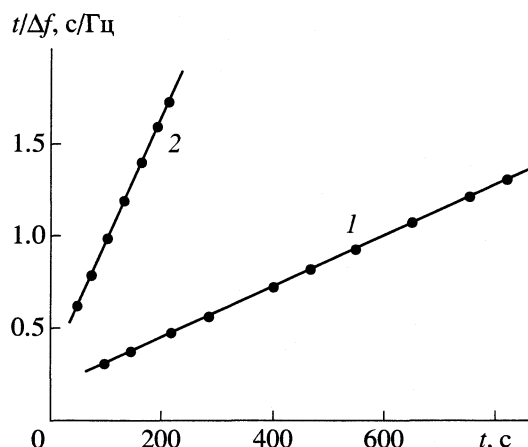
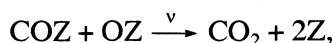


Рис. 3. Десорбционные кривые 1 и 2 рис. 2, построенные в координатах $t(\Delta f)^{-1}-t$.

кул на поверхности катализатора и появлением динамического эффекта реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ($\Delta f = 0, F = 0$). Эти результаты свидетельствуют о том, что выход молекул O_2 из зоны тлеющего разряда пренебрежимо мал. Эти данные можно применить к случаю зажигания разряда в трубке б: поступающий в реактор диссоциированный газ состоит из молекул CO_2 , CO и атомов O , причем концентрации частиц CO и O в газовой среде совпадают.

После включения разряда в трубке б наблюдается относительно медленное уменьшение частоты f пьезовесов в связи с адсорбцией частиц CO и O на поверхности образца, при этом кинетические кривые ДЭР $F(t)$ имеют прямоугольную форму, т.е. величина ДЭР не зависит от количества хемосорбированных частиц CO и O (рис. 2, кривые 1, 1'). Значение ДЭР не зависит от температуры ($295 \leq T \leq 400$ К). После выключения разряда величина ДЭР скачком падает до нуля и наблюдается десорбция газа; десорбционные кривые спрямляются в координатах $t(\Delta f)^{-1}-t$, где Δf – изменение со временем частоты пьезовесов (рис. 2 и 3, кривые 1), что соответствует рекомбинационной десорбции хемосорбированных частиц [12]. Учитывая большое значение коэффициента прилипания CO на поверхности платины: $s = 0.3-0.5$ [13], можно допустить, что изотермической десорбции молекул соответствует реакция



где Z – центр адсорбции. С помощью изображенной на рис. 3 прямой 1 по методу [12] рассчитаны значения константы скорости данной реакции и начальная концентрация $N(t_0)$ хемосорбированных пар частиц CO и O . С использованием пара-

метров прямой 1 получены следующие значения: $\nu N(t_0) = 9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $g\nu = 1.3 \times 10^{-5} \text{ Гц}^{-1} \text{ с}^{-1}$, где g – чувствительность пьезовесов по отношению к молекулам CO_2 ; при $g = 1 \times 10^{11} \text{ молек}/(\text{см}^2 \text{ Гц})$, величина $\nu = 1.3 \times 10^{-16} \text{ см}^2/(\text{с молек})$, $N(t_0) = 7 \times 10^{13} \text{ молек}/\text{см}^2$. Полученное значение величины ν удовлетворительным образом соответствует значениям ν , измеренным методом термодесорбции (готовился слой совместно адсорбированных на платине реагентов CO и O_2) [14].

Аналогичные процессы происходят при взаимодействии атомарного водорода с катализатором (рис. 2 кривые 2, 2'). Константы, соответствующие рекомбинационной десорбции атомов водорода (прямая 2 на рис. 3), равны: $\nu_1 N_1(t_0) = 1.6 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $g_1 \nu_1 = 8.8 \times 10^{-5} \text{ Гц}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $g_1 = 2.2 \times 10^{12} \text{ молек}/(\text{см}^2 \text{ Гц})$, $\nu_1 = 4 \times 10^{-17} \text{ см}^2/(\text{с}^1 \text{ молек})$, $N_1(t_0) = 4 \times 10^{14} \text{ молек}/\text{см}^2$. В процессе выдержки катализатора в среде атомарного водорода состояние его поверхности не меняется, о чем свидетельствует постоянство величины ν_1 константы скорости рекомбинационной десорбции атомов H . Напротив, выдержка катализатора в среде диссоциированного углекислого газа (десять минут) сопровождается уменьшением величины ν константы скорости реакции на два порядка, вероятно, в связи с взаимодействием атомарного кислорода с платиной и изменением вследствие этого состояния ее поверхности (отравление платины молекулярным кислородом наблюдалось ранее во многих работах [2, 3, 15]). Взаимодействие атомарного водорода с хемосорбированными на поверхности катализатора частицами O и CO сопровождается кратковременным (10^2 с) и энергичным выбросом адсорбированного вещества с поверхности в связи с образованием в ходе поверхностной реакции летучих гидридов.

Полученные результаты (рис. 2, кривые 1 и 1') означают, что в условиях опытов гетерогенная реакция $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ на поверхности алюмоплатинового катализатора протекает по механизму рекомбинации слабо связанных с поверхностью (преадасорбированных) частиц O и CO с малым временем жизни на поверхности; концентрация слабо связанных с поверхностью реакционно-активных частиц CO и O лежит за пределами чувствительности адсорбционных измерений; каналы реакции с участием прочно связанных (хемосорбированных) частиц CO и O (механизмы ИР и ЛХ) не дают заметного вклада в скорость реакции. Такой же вывод об участии преадасорбированных атомов H в реакции их гетерогенной рекомбинации вытекает из сравнения кривых 2 и 2' (рис. 2).

Аналогичные данные о независимости скорости реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ на платине от степени покрытия поверхности молекулярным кислородом ($0.4 \leq \theta \leq 1$) объяснены участием в реакции слабо связанных с поверхностью (преадасорбированных) молекул CO, образующих двумерный газ [1] (на платине хемосорбция CO осуществляется через преадасорбционное состояние [16]). Существование двух форм адсорбции CO на алюмоплатиновом катализаторе установлено в [2, 3].

Отметим, что с помощью модели гетерогенной реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$, в которой учтены две отличающиеся реакционной активностью формы адсорбции монооксида углерода на платине, могут быть объяснены не находившие ранее удовлетворительной интерпретации экспериментальные результаты [7–9]. Если принять, что скорость этой реакции определяют химические превращения с участием преадасорбированных молекул CO и допустить безактивационный характер химических превращений с их участием, тогда возможна интерпретация большой реакционной активности катализатора в случае низких температур и постоянство скорости реакции в стационарных условиях в широком температурном интервале [7, 8]. В этом случае уменьшение эффективности катализатора в расчете на одно столкновение молекулы CO с его поверхностью на семь порядков при переходе от малых к большим давлениям газовой смеси [9] обусловлено блокировкой поверхности хемосорбированными молекулами CO и O₂, вследствие чего уменьшается концентрация ответственных за доминирующий канал реакции преадасорбированных молекул CO.

Таким образом, при температуре от 295 до 400 K и концентрации частиц CO и O в газовой среде $n \approx$

$\approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ скорость протекающей на поверхности алюмоплатинового катализатора гетерогенной реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ не зависит от концентрации хемосорбированных частиц CO и O; в условиях протекания реакции скорость рекомбинации хемосорбированных частиц CO и O (механизм Ленгмюра–Хиншельвуда) мала (более чем на два порядка меньше скорости реакции); каталитическую активность платины по отношению к реакции окисления монооксида углерода атомами кислорода определяет захват налетающих из газовой среды частиц CO и O в состояние слабой связи с поверхностью (преадасорбции), что обеспечивает резкое увеличение эффективного сечения химического процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99–03–32097).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsushima T., Almy D.B., White J.M. // Surf. Sci. 1977. V. 67. № 1. P. 89, 122.
2. Kiperman S.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V. et al. // Chem. Eng. Sci. 1999. № 54. P. 4305.
3. Киперман С.Л., Гайдай Н.А. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 5. С. 705.
4. Харламов В.Ф., Ануфриев К.М., Крутовский Е.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 5. С. 23.
5. Харламов В.Ф., Ануфриев К.М. // Там же. 1999. Т. 25. № 15. С. 27.
6. Engel T., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 3. P. 1267.
7. Hopster H., Ibach H., Comsa G. // J. Catal. 1977. V. 46. № 1. P. 37.
8. Шмачков В.А., Малахов В.Ф., Васильев В.Ю., Колчин А.М. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 3. С. 572.
9. Bonzel H.P. // Surface Sci. 1977. V. 68. № 1. P. 236.
10. Ануфриев К.М., Харламов В.Ф., Разумов А.В. // Приборы и техн. эксперим. 2000. № 1. С. 152.
11. Каллир А., Ламберт Дж. // Возбужденные частицы в химической кинетике. М.: Мир, 1973. С. 214.
12. Измайлов Ш.Л., Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1179.
13. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 221 с.
14. Иванов В.П., Елохин В.И., Яблонский Г.С. и др. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1040.
15. Боресков Г.К., Слинко М.Г., Чесалова В.С. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 10. С. 2787.
16. Weinberg W.H., Comrie C.M., Lambert R.M. // J. Catal. 1976. V. 41. № 3. P. 489.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОКИСЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В КОБАЛЬТ-НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2003 г. П. А. Чернавский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Поступила в редакцию 10.04.2002 г.

Исследовано окисление наночастиц кобальта в системах Co/SiO_2 , $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ и Co/ZrO_2 как в изотермическом, так и в температурно-программируемом режимах в диапазоне температур от 280 до 500 К. Показано, что кинетика изотермического окисления качественно описывается в рамках теории Кабрера–Мотта; спектры температурно-программируемого окисления содержат информацию о распределении частиц кобальта по размерам.

Окисление малых частиц металла в металл-нанесенных катализаторах представляет интерес, как с практической, так и с теоретической точки зрения. Практически важно знать оптимальные условия пассивации катализаторов после их приготовления. Кроме того, часто в процессе эксплуатации также может происходить окисление металла, являющегося активным компонентом катализатора. И то, и другое требует понимания специфики окисления малых частиц. С теоретической точки зрения процесс окисления наночастиц металла представляет собой удобный объект для исследования размерных зависимостей топочимических реакций.

Исследованию термического окисления массивных металлов и тонких металлических пленок посвящено большое количество работ, что достаточно полно отражено в обзоре [1]. Тем не менее, работы, посвященные окислению малых металлических частиц, весьма малочисленны [2–4]. В подавляющем большинстве этих работ используются сравнительно высокие температуры (от 573 К и выше), т.е. окисление протекает в “Вагнеровской области” и контролируется диффузией в слое оксида. Кроме того, исследуются, как правило, достаточно крупные частицы микронного размера.

Настоящая работа посвящена исследованию окисления наночастиц Co размером не более 20 нм при температуре от 280 до 500 К в изотермическом режиме и в диапазоне температур от 280 до 700 К в режиме температурно-программируемого окисления (ТПО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы для исследования получали традиционным методом пропитки носителя раствором нитрата Co заданной концентрации. В качестве носителей использовали оксид алюминия с

удельной поверхностью $s = 200 \text{ м}^2/\text{г}$, силикагель с $s = 340 \text{ м}^2/\text{г}$ и оксид циркония с $s = 200 \text{ м}^2/\text{г}$. После пропитки катализаторы сушили в токе воздуха при 80°C в течение 4 ч, а затем прокаливали при 500°C в течение 6 ч. Таким образом были получены системы $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ (содержание $\text{Co} - 10 \text{ мас. \%}$). Непосредственно перед экспериментом катализаторы восстанавливали в токе водорода. Реактором служила ячейка вибрационного магнитометра, который позволял непрерывно следить за намагниченностью исследуемого образца. Намагниченность полагали пропорциональной массе металлического Co .

Восстановление проводили при 600°C до постоянной намагниченности, что соответствовало степени восстановления от 70% для Al_2O_3 до 90% для ZrO_2 . После восстановления катализаторы охлаждали до 280 К в токе Ar особой чистоты. Окисление проводили в смеси 1% $\text{O}_2 + \text{He}$ как в изотермическом, так и в режиме ТПО. Скорость окисления находили путем численного дифференцирования кинетических кривых степень окисления – время при изотермическом окислении, или степень окисления – температура в случае ТПО. Скорость нагрева – 0.4 К/с. Масса образца составляла 30 мг. Перед окислением в неизотермическом режиме (ТПО) исследуемый образец окисляли до постоянной намагниченности при 280 К. В этом случае как видно из рис. 1 оксидный слой образуется за первые 30 с и затем заметно не увеличивается.

В процессе окисления происходит уменьшение намагниченности от некоторого начального значения, соответствующего восстановленному кобальту – J_0 до значения намагниченности $J(t)$ в момент времени t . Очевидно, что намагниченность J_0 пропорциональна r^3 , где r – средний радиус частиц Co , и легко показать, что толщина оксидного слоя может быть определена следующим образом:

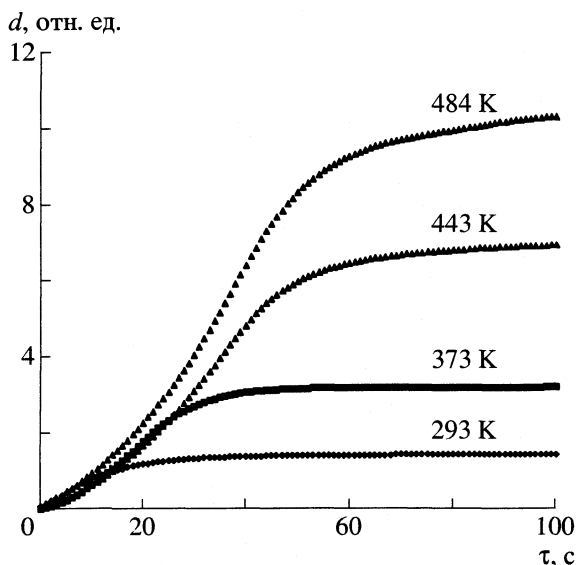


Рис. 1. Зависимости толщины оксидного слоя (d) на поверхности частиц Co в системе 10 мас. % Co/Al₂O₃ от времени окисления (τ).

$$\delta = r[1 - (J(t)/J_0)^{1/3}]. \quad (1)$$

Специальной серией экспериментов показано, что масса исследуемого образца катализатора (от 10 до 50 мг) не влияет на температуру максимума скорости окисления при программируемом нагреве со скоростью 0.5 К/с. Это говорит о том, что процессами массо- и теплопереноса в слое катализатора при окислении можно пренебречь, в противном случае температура максимума скорости должна была бы зависеть от толщины слоя катализатора, т.е. от массы образца в нашем случае.

Рентгенометрический анализ образцов катализаторов после окисления при 573 К показал, что средний размер области когерентного рассеяния для частиц Co₃O₄ не превышает 15 нм. Таким образом, средний размер частиц металлического Co в исследуемых системах меньше 15 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в случае образования окисных пленок значительной толщины градиент потенциала электрического поля очень мал и перенос вещества определяется только градиентами концентраций. В этих условиях окисление протекает по параболическому закону, который следует из теории Вагнера [5]. В случае образования тонких пленок оксида, в особенности при пониженных температурах, когда диффузия ионов затруднена, главную роль начинает играть градиент электрического потенциала. Кинетика образования тонких пленок оксида при пониженных температурах сравнительно хорошо описывается теорией

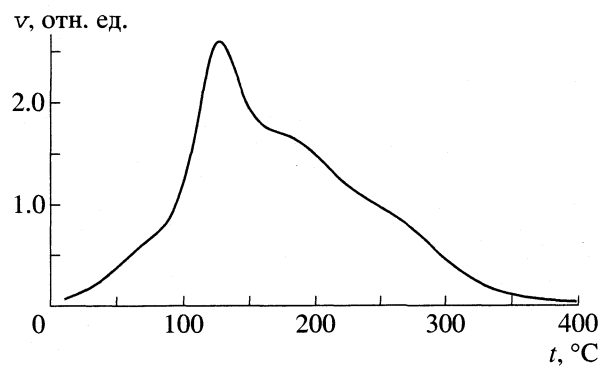


Рис. 2. ТПО-спектр катализатора Co/Al₂O₃; v – скорость окисления.

Кабрера–Мотта [6]. Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре ниже критической соответствует некоторая толщина оксидной пленки δ , которая определяется следующим законом

$$\delta = Veb/(W - 39kT), \quad (2)$$

где V – потенциал, создаваемый электрическим полем в слое оксида, e – заряд электрона, b – величина, приблизительно равная половине межплоскостного расстояния в кристаллической решетке оксида, W – работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем, k – постоянная Больцмана. Из (2) следует, что предельная толщина существует лишь при температурах меньших $W/39k$.

На рис. 1 приведена зависимость толщины оксидного слоя в относительных единицах от времени для процесса изотермического окисления частиц Co в системе 10 мас. % Co/Al₂O₃ для ряда температур. Процесс роста оксидной пленки прекращается после достижения определенной толщины, зависящей от температуры (рис. 1). Такое развитие процесса окисления качественно соответствует модели Кабрера–Мотта. Окисление в неизотермическом режиме позволяет получить спектр ТПО, который отражает зависимость скорости окисления от температуры.

На рис. 2–4 приведены спектры ТПО для катализаторов Co/Al₂O₃, Co/SiO₂ и Co/ZrO₂. Скорость окисления определяется по скорости уменьшения намагниченности, поэтому спектры ТПО в нашем случае отражают только процесс убыли металлического кобальта, в противоположность традиционному методу ТПО, в котором регистрируется скорость поглощения кислорода. Из приведенных спектров ТПО видно, что процесс окисления Co протекает немонотонно, другими словами, наблюдается не один максимум скорости. Для отве-

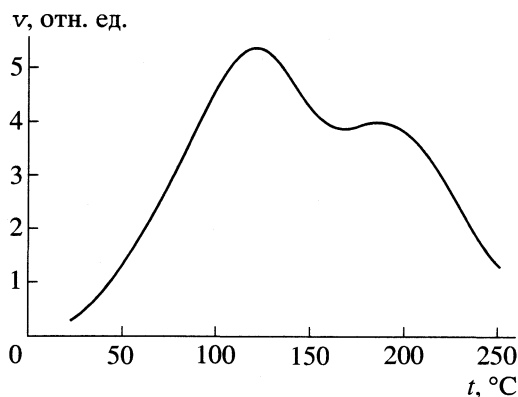


Рис. 3. ТПО-спектр катализатора Co/SiO₂. Обозначения см. рис. 2.

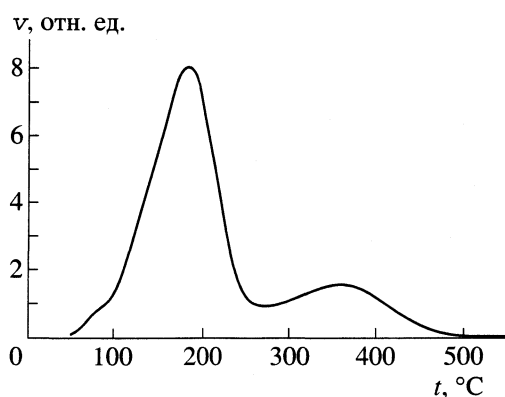


Рис. 4. ТПО-спектр катализатора Co/ZrO₂. Обозначения см. рис. 2.

та на вопрос, почему в спектрах ТПО присутствует более чем один максимум скорости, мы провели измерение доли суперпарамагнитных частиц Co на различных стадиях окисления. Чем больше доля суперпарамагнитных частиц, тем меньше средний размер частиц Co в катализаторе.

Верхняя граница размеров частиц Co, обладающих суперпарамагнитными свойствами, может быть определена из условия $KV = 25kT$, где K – константа анизотропии Co, V – объем частиц Co, k – постоянная Больцмана, T – температура блокады. Для константы анизотропии мы приняли значение 7×10^6 эрг/см³ [7]. При температуре 280 К определенный таким образом предельный размер суперпарамагнитных частиц Co составляет 6.4 нм. Известно [8], что доля суперпарамагнитных частиц при условии, что система содержит только однодоменные частицы, может быть определена из отношения

$$\gamma = 1 - 2J_r/J_s, \quad (3)$$

где J_s – намагниченность насыщения, J_r – остаточная намагниченность. Критический диаметр однодоменности для частиц Co с одноосной анизотропией составляет приблизительно 20–25 нм [9]. Средний размер частиц Co в исследуемых системах по данным рентгенометрии от 10 до 15 нм. Таким образом, отношение (3) в нашем случае может быть использовано для определения доли суперпарамагнитных частиц Co. Измерение доли суперпарамагнитных частиц проводили после прерывания процесса ТПО в заданный момент времени. Для этого заменяли поток газа окислителя (смесь O₂ + He) на аргон и охлаждали реактор до 280 К после чего проводили измерение J_r .

Измерения остаточной намагниченности в исследуемых системах показали, что во всех случаях наблюдается уменьшение доли суперпарамагнитных частиц при переходе от первого пика на ТПО-спектре ко второму. Можно предположить, что первый пик ТПО обусловлен окислением

сравнительно малых частиц Co, в то время как второй пик соответствует окислению более крупных частиц металла.

Для процесса окисления сферических частиц степень превращения как функция радиуса частицы может быть представлена в виде

$$\alpha = 1 - (1 - \delta/r)^3, \quad (4)$$

где δ – толщина оксидного слоя, зависящая от времени и от температуры. Выражение для скорости окисления в этом случае может быть записано следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3 \left(1 - \frac{\delta}{r}\right)^2 \frac{1}{r} \frac{d\delta}{dt}, \quad (5)$$

где δ является функцией времени. При линейном росте температуры $t = (T - T_0)/\beta$. Заменив dt на dT/β , где β – скорость нагрева получим

$$\frac{d\alpha}{dT} = 3 \left(1 - \frac{\delta}{r}\right)^2 \frac{1}{r} \frac{d\delta}{dT}. \quad (6)$$

Выражение (6) представляет собой аналитическую форму ТПО-спектра системы содержащей частицы одинакового размера r . Запишем условие экстремума в форме

$$\frac{r d^2\alpha}{3 dT^2} = \frac{d^2\delta}{dT^2} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right)^2 - \frac{2}{r} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) \left(\frac{d\delta}{dT}\right)^2 = 0. \quad (7)$$

Из уравнения (7) можно найти зависимость температуры максимума пика на ТПО-спектре T_{\max} от радиуса окисляемой частицы металла.

Рассмотрим теперь, каким образом δ зависит от температуры. В общем случае следует рассмотреть следующие законы роста δ : при $\delta = kt$ – закон сжимающейся сферы, для $\delta = (Dt)^{1/2}$ – скорость окисления определяется диффузией в твердом теле, кроме того возможен один из законов роста вытекающих из теории Кабрера–Мотта. Согласно теории роста тонких оксидных пленок

[10] можно выделить два случая развития процесса окисления, когда $Eeb \ll kT$ и $Eeb > kT$, где E – электрическое поле, возникающее в слое оксида, равное V/δ . Численные оценки, проведенные в предположении, что потенциал V не превышает 1–2 В [10], показывают, что в рассматриваемом нами случае следует использовать условие $Eeb \ll kT$. Поскольку CoO является полупроводником p -типа, то согласно [5], при сравнительно малых парциальных давлениях кислорода (0.6 Торр в нашем случае), кинетика роста оксидной пленки подчиняется кубическому закону $\delta^3 = kt$, или $\delta = (kT/\beta)^{1/3}$. Здесь β – скорость нагрева, а $k = k_0 \exp\{-(W_1 + U)/k_B T\}$, где W_1 – работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем, U – высота потенциального барьера, который должен преодолеть катион при переходе из узла в расположенную по соседству катионную вакансию, k_B – константа Больцмана. Подставив значение δ в уравнение (7), найдем зависимость температуры максимума пика на ТПО-спектре от размера частиц. Уравнение (7) трансцендентное и поэтому не может быть разрешено в явном виде относительно T . Решение уравнения (7) относительно r имеет один нетривиальный корень

$$r = \delta + \frac{2(d\delta/dT)^2}{d^2\delta/dT^2}, \quad (8)$$

$$\text{где } \delta = [T \exp\{-(W_1 + U)/(k_B T)\}]^{1/3}.$$

Анализ показывает, что r как функция T является монотонной и возрастающей, а, следовательно, обратная функция $T = f(r)$ также является монотонной и возрастающей. Другими словами, температура максимума пика на ТПО-спектре должна возрастать с увеличением размера частиц окисляемого металла. Численным моделированием можно показать также, что рост T_{\max} с увеличением размера частиц будет почти линейным с наклоном, зависящим от конкретных значений параметров уравнений (8), при этом скорость $d\alpha/dT$ с ростом r будет убывать по степенному закону.

Увеличение температуры максимума с ростом размера частиц можно также показать и для других законов роста оксидного слоя, приведенных выше. В этих случаях уравнения также не удается разрешить в явном виде относительно T . Тем не менее, численное решение уравнения (7) для различных моделей образования оксидного слоя показывает, что T_{\max} увеличивается с ростом r .

В общем случае система содержит набор частиц различного размера и уравнение (6), с учетом зависимости скорости окисления от массы металла, следует переписать в виде

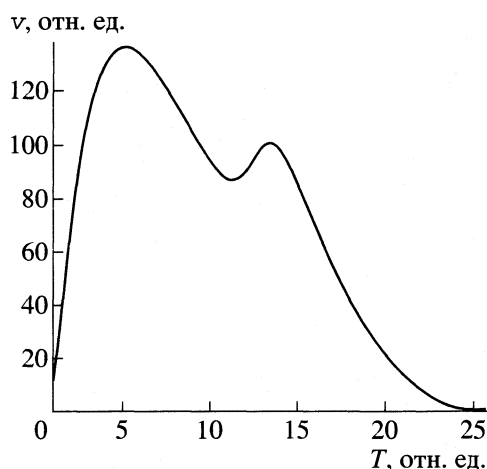


Рис. 5. Зависимость скорости окисления от температуры в условных единицах, полученная в результате численного решения (9) для $r_1 = 20$ и $r_2 = 8$, и дисперсии $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$.

$$v(T) = 4\pi\rho \int_{\delta}^{r_m} f(r)r^2 \left(1 - \frac{\delta}{r}\right)^2 \frac{d\delta}{dT} dr, \quad (9)$$

где ρ – плотность, $f(r)$ – функция распределения частиц по размерам, r_m – максимальный размер частиц. В частном случае, когда система состоит из набора частиц со средними размерами r_1 и r_2 , дисперсиями σ_1 и σ_2 (бимодальное распределение), причем $r_1 > r_2$, то численное моделирование показывает, что при некотором наборе параметров спектр ТПО такой системы будет иметь два максимума. Первый максимум будет соответствовать окислению частиц со средним радиусом r_2 , а второй окислению частиц со средним радиусом r_1 . Степень перекрывания пиков будет зависеть от разности $r_1 - r_2$, дисперсии распределения, а также от доли частиц данного радиуса. Следует отметить, что наличие бимодального распределения является необходимым, но недостаточным условием для появления двух пиков в спектре ТПО. На рис. 5 приведена модельная зависимость скорости окисления от температуры в условных единицах, полученная в результате численного решения уравнения (9) для $r_1 = 20$ и $r_2 = 8$, и дисперсии $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$.

Таким образом, наличие более чем одного пика на спектре ТПО, при использовании магнитометра в качестве детектора, свидетельствует о существовании более чем одного максимума на функции распределения частиц металла по размерам. Так, наличие двух максимумов на спектре ТПО свидетельствует о бимодальном распределении частиц металла по размерам. Как следует из рис. 2–4, в исследованных катализаторах имеет место, как минимум, бимодальное распределение частиц Co по размерам. Это, скорее всего, вызва-

но особенностями пористой структуры носителей. Действительно, частицы Со формирующиеся на поверхности гранулы носителя и в устьях широких пор не ограничены в своем росте, в то время как размер частиц металла образующихся в узких порах ограничен диаметром пор. Так, для системы Со/ZrO₂ разность температур максимумов пиков на спектре ТПО составляет ≈190°C, в то время как для системы Со/SiO₂ эта разность ≈70°C. Это обусловлено тем, что носитель ZrO₂ содержит значительное количество микропор и практически не содержит мезопор, а силикагель КСК-2 содержит преимущественно мезопоры. В случае γ-оксида алюминия, бимодальность в распределении частиц Со слабо выражена, как это следует из ТПО-спектра на рис. 2.

Таким образом, спектры ТПО содержат информацию о распределении частиц нанесенного металла по размерам, однако в рамках традиционного метода ТПО выделить эти закономерности затруднительно, поскольку спектр имеет, как правило, достаточно сложную структуру. Использование магнитометра в качестве детектора существенно упрощает вид спектра ТПО, а в случае таких металлов как никель и кобальт позволяет сделать выводы о характере распределения частиц металла по размерам. Тем не менее, для железо-нанесенных катализаторов применение этого метода, видимо, сопряжено с определенными

трудностями, поскольку образующийся на второй стадии окисления магнетит также обладает намагниченностью.

Работа выполнена в рамках Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32556).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окисление металлов. / Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1968. Т. 2. 495 с.
2. *van Wijk R., Gorts P.C., Mens A.J.M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 90. P. 261.
3. *Ohno S., Okuyama H., Sakka Y.* // *J. Jap. Inst. Met.* 1996. V. 60. P. 318.
4. *Karmhag R., Niklasson G.A., Nygren M.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 3012.
5. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во Иностран. лит., 1963. Т. 2. 275 с.
6. *Cabrera N., Mott N.F.* // *Rep. Prog. Phys.* 1949. V. 12. P. 163.
7. *Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1770.
8. *Weil L.* // *J. Chim. Phys.* 1954. V. 51. P. 715.
9. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 358 с.
10. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 394 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 54-165

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ И $\text{M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Y, La}$)

© 2003 г. А. Н. Харланов, А. А. Аксенов, Г. Л. Маркарян, **Е. В. Лунина**, В. В. Лунин

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

E-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 31.05.2002 г.

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование влияния окислительно-восстановительной обработки на свойства поверхности систем $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Y, La}$). Показано, что на поверхности всех образцов присутствуют различные карбонатно-карбоксилатные структуры. Для систем $10\text{YO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $10\text{LaO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ их устойчивость настолько велика, что цикл восстановления–окисления не приводит к их удалению. Установлено, что восстановительная обработка образцов приводит к обратимому восстановлению карбонатных структур до монооксида углерода, окклюдированного в порах. Методом ИК-диффузного отражения исследован гидроксильный покров образца $\text{YO}_{1.5}\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время весьма актуальна проблема уменьшения выбросов CO , CH_x , NO_x . Для утилизации газовых выбросов широко применяются каталитические методы. Современные катализаторы дожигания (Three Way Catalyst, TWC, названные так благодаря их способности удалять сразу три вредных компонента выхлопных газов – CO , CH_x и NO_x) в качестве основных компонентов содержат благородные металлы Rh и Pt, нанесенные совместно с CeO_2 на носитель. В последнее время наибольший интерес привлекают системы на основе твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Сама система $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ уже достаточно хорошо изучена и для нее накоплен большой массив экспериментальных данных. Как оказалось, введение в эту систему третьего компонента может существенно улучшить окислительно-восстановительные и каталитические свойства [1]. Основное направление исследований этих систем связано в основном с изучением их кристаллической структуры и окислительно-восстановительных свойств методом температурно-программируемого восстановления [2, 3]. Кроме структуры катализатора немаловажное значение, несомненно, также имеют состав его поверхности и строение поверхностных групп. В настоящей работе мы применили метод ИК-спектроскопии для изучения превращений поверхностных структур в системах состава $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Y, La}$), под воздействием окислительно-восстановительной обработки, сходной с обработкой в процессе температурно-программируемого восстановления.

Образцы, содержащие 30 мол. % церия и 10 мол. % Y или La были получены методом осаждения по методике, описанной в [4]. Полученные системы представляли собой однофазный тетрагональный или кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . В таблице приведены характеристики полученных образцов.

ИК-спектры на пропускание снимались на приборе FT-IR BIO-RAD FTS 175C. Для каждого образца производилось 512 сканирований. Обработка спектров производилась с помощью программы Nicolet Omnic. Образцы прессовались в таблетки под давлением ~20 тонн/см². Таблетка закреплялась в держателе, который помещался в ИК-кювету, снабженную печью. Кювета подсоединялась к адсорбционно-вакуумной установке, позволяющей проводить окислительно-восстановительную и термовакуумную обработки.

Окислительно-восстановительная обработка образцов заключалась в их прокаливании на воздухе и вакууме при $t \sim 450^\circ\text{C}$, восстановлении 50 Торр водорода при $\sim 350^\circ\text{C}$ и 100 Торр при $\sim 550^\circ\text{C}$, последующем реокислении небольшими порциями чистого O_2 при комнатной температуре и нагревании и финальным прокаливанием на воздухе.

Свойства исследованных образцов (температура прокаливания 630°C)

| Образец (мол. %) | $S_{\text{уд}}, \text{M}^2/\text{г}$ | Фазовый состав |
|--|--------------------------------------|----------------|
| $\text{CeO}_2(30)\text{-ZrO}_2$ | 73 | тетрагональный |
| $\text{YO}_{1.5}(10)\text{-CeO}_2(30)\text{-ZrO}_2$ | 70 | кубический |
| $\text{LaO}_{1.5}(10)\text{-CeO}_2(30)\text{-ZrO}_2$ | 75 | кубический |

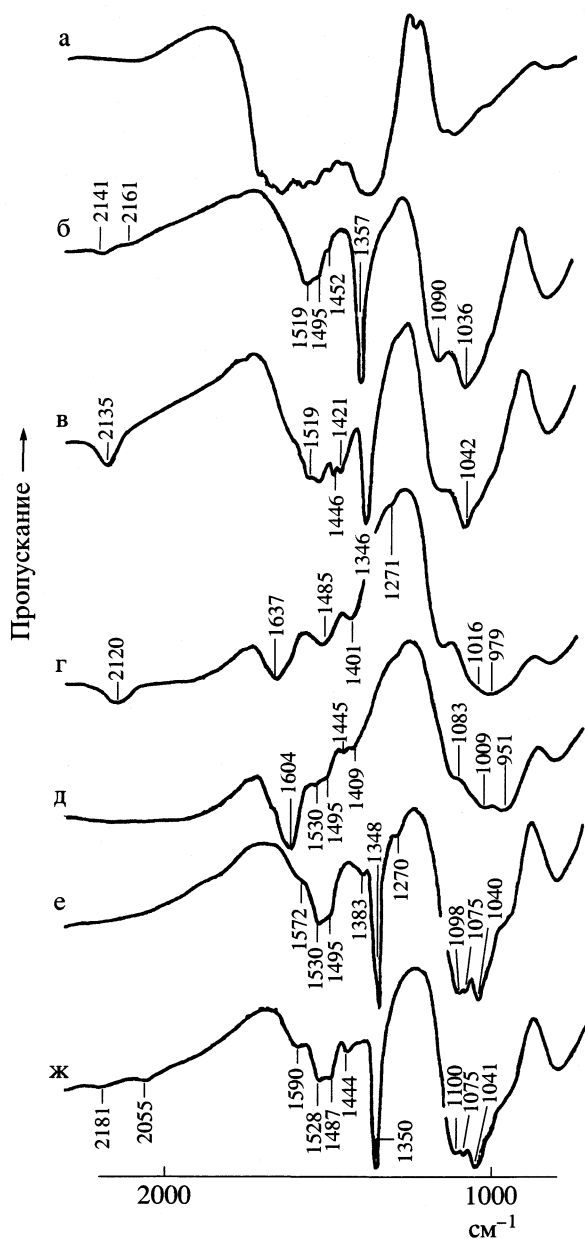


Рис. 1. ИК-спектры образца $30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: а – перед обработкой, б – после прокаливания на воздухе при 550°C с откачкой в течение 19 ч, в – восстановление в водороде 50 Торр в течение 1 ч при 320°C , г – восстановление в водороде 100 Торр в течение 1 ч при 530°C , д – реокисление в кислороде 20 Торр при -20°C в течение 30 мин, е – реокисление в кислороде 25 Торр при 320°C в течение 1 ч, ж – прокаливание на воздухе при 550°C в течение 12 ч с последующей откачкой.

ИК-спектры диффузного отражения образца $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ снимались на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Навеска образца катализатора помещались в специальную кювету: крестообразную кварцевую ампулу со шлифом, имеющую боковой отвод с окошком из CaF_2 для снятия ИК-спектров.

Для подготовки образца использовалась адсорбционно-вакуумная установка. Ампула с образцом присоединялась к адсорбционно-вакуумной установке, образец прокаливался при заданной температуре 550°C на воздухе 2 ч, а затем в вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр 2 ч. Далее проводили окислительно-восстановительную обработку, моделирующую полный окислительно-восстановительный цикл, примененный для обработки образцов в случае использования спектроскопии пропускания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Цель работы – исследование влияния третьего компонента на процессы формирования поверхностных структур в условиях окислительно-восстановительной обработки. В качестве объектов выбраны образцы с содержанием третьего компонента 10 мол. % – $10\text{YO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $10\text{LaO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в сравнении с двухкомпонентной системой $30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Известно, что обработка водородом систем $\text{MO}_{1.5}\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ приводит к значительным изменениям их свойств: понижается степень окисления церия, увеличивается дефектность структуры в связи с удалением кислорода, увеличивается степень искажения кристаллической структуры. Авторы [5] предположили, что в определенных условиях возможно внедрение водорода в кристаллическую структуру с образованием гидридных связей Zr-H . Столь существенные изменения объемной структуры должны находить свое отражение в изменении структуры и свойств поверхности, поэтому представляло существенный интерес исследование изменений в адсорбционном слое в условиях окислительно-восстановительной обработки.

Для $30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ до прокаливания в спектре образца наблюдалась две широкие полосы поглощения (п.п.): $1800\text{-}1200$ и $1200\text{-}800$ cm^{-1} (рис. 1а). Данные п.п. представляют собой суперпозицию полос, соответствующих целому набору различных карбонатно/карбоксилатных соединений. Термовакуумная обработка приводит к появлению п.п. газообразного (2141 cm^{-1}) и адсорбированного CO (2061 cm^{-1}), одновременно существенно понижается интенсивность широкой полосы, соответствующей различным карбонатно-карбоксилатным соединениям, остаются сильные п.п., соответствующие оксалатам (бидентатным карбонатам), адсорбированным на катионах циркония (1519 , 1357 cm^{-1}), и (1495 cm^{-1}) [6] (очень мало), монодентатные карбонаты, адсорбированные на церии (1452 , 1357 , 1036 cm^{-1}) [7] (рис. 1б).

Последующее восстановление при 350°C приводит к появлению сильного пика окклюдированного CO (2135 cm^{-1}) и п.п. структур, подобных неорганическим карбоксилатам, монодентатным

карбонатам (рис. 1в). После дальнейшего восстановления в более жестких условиях пик, соответствующий окклюдированному CO₂, немного уменьшается и сдвигается к 2120 см⁻¹, одновременно существенно понижается интенсивность п.п., соответствующих почти всем ранее наблюдаемым структурам, проявляются п.п., относящиеся к бидентатным карбонатам (рис. 1г), что свидетельствует о наибольшей устойчивости данных структур при подобной обработке. Напуск 1 Торр кислорода не приводит к изменению спектра. Увеличение давления O₂ до 20 Торр приводит к исчезновению пика, соответствующего CO, одновременно на фоне линий соответствующих бидентатным карбонатам, появляются слабые линии (1445 см⁻¹), соответствующие некоординированным карбонатам (рис. 1д).

В условиях окислительной обработки при 320°C и 25 Торр O₂, полосы поглощения, соответствующие бидентатным карбонатам практически исчезают, вместо них, как следует из рис. 1е, в спектре доминируют п.п. монодентатных и некоординированных карбонатов, и появляются п.п. структур оксалатов (1530, 1348 см⁻¹) и (1495, 1348, 1270 см⁻¹). Прокаливание на воздухе приводит к усилению полос соответствующих некоординированным карбонатам, однако финальный спектр заметно отличается от исходного, то есть первоначальный спектр не восстанавливается (рис. 1ж).

Таким образом, в восстановительных условиях протекают процессы превращения различных карбонатных структур в наиболее устойчивые бидентатные карбонаты. Реокисление образца ведет к обратным превращениям. Характерно, что в окислительных условиях преобладают формы поверхностных соединений, несущие отрицательный заряд, в то время как устойчивые в восстановительных условиях бидентатные карбонаты незаряжены.

Как уже упоминалось, введение третьего компонента в систему CeO₂-ZrO₂ приводит к увеличению дефектности образца за счет гетеровалентности добавки и стабилизирует кубическую фазу при меньшем содержании оксида церия [8]. Представляло интерес выяснить, будут ли процессы превращения поверхностных структур отличаться от таковых в бинарной церий-циркониевой системе. Оказалось, что для образца 10Y_{0.15}-30CeO₂-ZrO₂ после прокаливания сначала на воздухе, потом в вакууме в спектре наблюдаются три основных полосы поглощения: очень интенсивная и широкая 1800–1200 см⁻¹, более слабые 1200–1000 и 850–700 см⁻¹ (рис. 2а). Также как и в случае бинарной системы, присутствующие полосы поглощения соответствуют широкому набору карбонатно-карбоксилатных соединений.

Восстановление при 350°C приводит к небольшому уменьшению интенсивности широкой по-

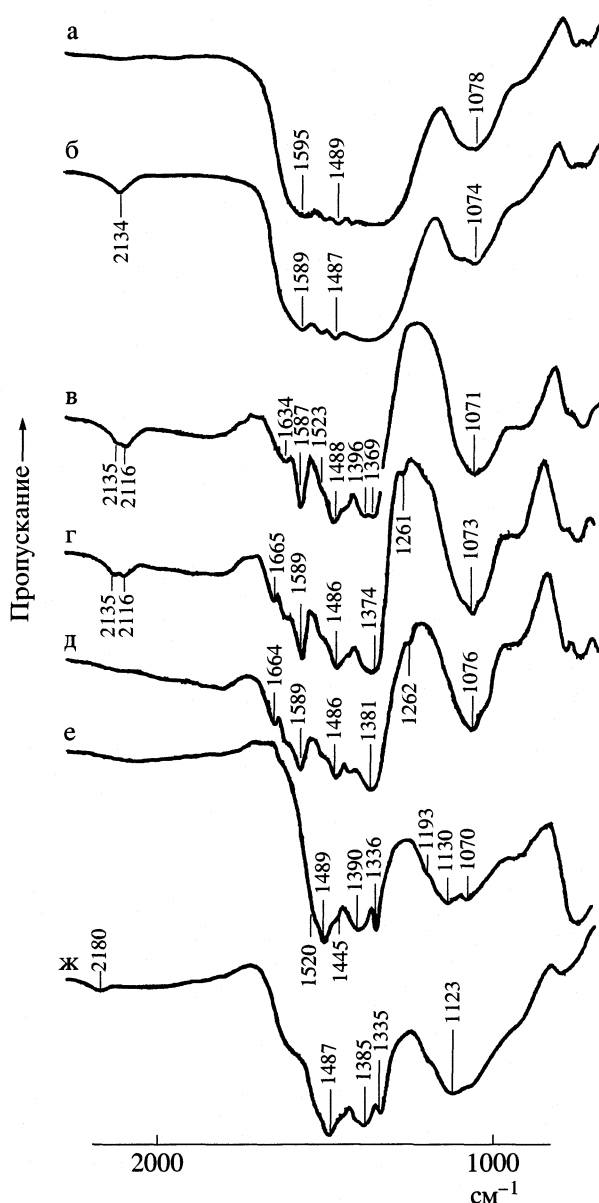


Рис. 2. ИК-спектры образца 10Y_{0.15}-30CeO₂-ZrO₂: а – прокаливание на воздухе при 540°C в течение 2 ч, вакуумирование в течение 2 ч при той же температуре и 12 ч при температуре ~20°C; б – восстановление в водороде 50 Торр в течение 1 ч при 350°C; в – восстановление в водороде 100 Торр в течение 1 ч при 540°C; г – реокисление в кислороде 5 Торр при температуре ~20°C в течение 3 мин; д – реокисление в кислороде 20 Торр при температуре ~20°C в течение 20 мин; е – прокаливание на воздухе при 540°C в течение 5.5 ч с последующей откачкой; ж – повторное прокаливание на воздухе при 550°C в течение 5.5 ч с последующей откачкой.

лосы и появлению пика, соответствующего газобразному CO (2134 см⁻¹) (рис. 2б). Восстановление в более жестких условиях приводит к значительному уменьшению интенсивности широких полос и их разделению на отдельные пики, одновременно

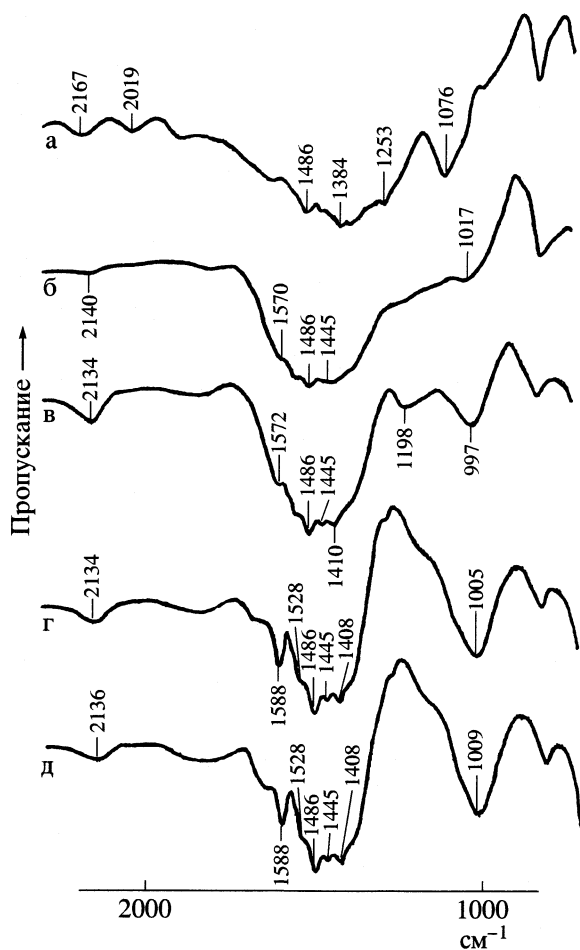


Рис. 3. ИК-спектры образца $10\text{LaO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: а – перед обработкой; б – прокаливание на воздухе при 540°C в течение 2 ч, прокаливание и откачка при 540°C в течение 2 ч; в – восстановление в водороде 50 Торр в течение 1 ч при 340°C ; г – восстановление в водороде 100 Торр в течение 1 ч при 540°C ; д – реокисление в кислороде 5 Торр при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 5 мин.

СО переходит из газообразного в адсорбированное (2135 см^{-1}) и (2116 см^{-1}) состояния (рис. 2в). Постадийное реокисление ведет к уменьшению интенсивности и полному исчезновению п.п., соответствующей СО (рис. 2г,д).

После прокаливания на воздухе остались полосы оксалатов ($1520, 1489, 1336, 1259, 1252, 1070\text{ см}^{-1}$), монодентатных карбонатов ($1493, 1489\text{ см}^{-1}$) и некоординированных карбонатов (1445 см^{-1}). Финальное прокаливание в вакууме приводит к появлению полосы, соответствующей адсорбированному СО, без изменений остались полосы, соответствующие монодентатным карбонатам и некоординированным карбонатам (рис. 2е,ж).

При проведении цикла восстановления–реокисления в случае $10\text{YbO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ обращает на себя внимание большая термическая устойчивость поверхностных структур и отсутствие радикаль-

ных изменений состава карбонатно-карбоксилатного покрова. Удаление присутствующих карбонатных структур происходит с большим трудом. Только при восстановлении в жестких условиях удаляется небольшая их часть и становятся различимы полосы монодентатных, бидентатных, мостиковых карбонатов. И лишь после прокаливания на воздухе удаляются полосы бидентатных и мостиковых карбонатов и остаются интенсивные полосы монодентатных и слабые некоординированных. Таким образом, также как и в случае немодифицированного образца, заметна большая устойчивость бидентатных карбонатов в восстановительных условиях и тенденция к их удалению при реокислении.

Для образца $10\text{LaO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ до прокаливания в спектре присутствует малоинтенсивная и очень широкая полоса поглощения, содержащая частоты, соответствующие широкому набору структур (рис. 3а). После прокаливания часть соединений удаляется, однако широкие полосы поглощения остаются. Преобладающими, очевидно, являются монодентатные и некоординированные карбонаты (рис. 3б). Поскольку при откачке образца присутствовавший ранее адсорбированный СО (п.п. $2167, 2019\text{ см}^{-1}$) не удалялся, вероятнее всего, он находился в порах образца, поэтому исчезновение соответствовавших ему п.п. свидетельствует о его окислении до CO_2 и/или карбонатов. Изменение формы основной п.п. и сдвиг ее на 600 см^{-1} в сторону высоких частот свидетельствует об удалении заметной части присутствовавших ранее структур.

Восстановление водородом при 350°C приводит к появлению интенсивной полосы адсорбированного СО (2134 см^{-1}), представляющей собой суперпозицию двух полос: (2143 см^{-1}) – газообразный и (2127 см^{-1}) – окклюдированный (рис. 3в). Восстановление в более жестких условиях (540°C , 100 Торр H_2 , 1 ч) приводит к удалению части поверхностных соединений, на фоне широкой полосы стали заметно выделяться линии, соответствующие бидентатным карбонатам, немного уменьшилась интенсивность линии СО 2134 см^{-1} (рис. 3г).

Последующее постадийное реокисление приводит к следующим изменениям: добавление 5 Торр кислорода немного уменьшает интенсивность линии СО (2136 см^{-1}) (рис. 3д). Увеличение давления O_2 до 20 Торр уменьшает п.п. СО еще больше и сдвигает ее к частоте 2167 см^{-1} , соответствующей СО, адсорбированному на электроноакцепторном центре (рис. 4а). Довольно интересно тот факт, что обычно встречающаяся форма адсорбции СО на оксидах металлов (на электрон-акцепторном центре) в нашем случае возникает лишь при реокислении восстановленного образца, в остальных случаях СО адсорбирован на электрондонорных центрах.

Экспозиция образца на воздухе в течение часа приводит к усилению в спектре полосы, соответствующей карбоксилатам и некоординированным карбонатам. Прокаливание на воздухе и последующая длительная откачка при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ к существенным изменениям не приводят (рис. 4б,в). После прокаливания образца в вакууме вместо слабой полосы (2172 см^{-1}) СО, адсорбированного на электроноакцепторных центрах, появляется очень интенсивная полоса 2134 см^{-1} , соответствующая СО, адсорбированному на электронодонорных центрах (рис. 4г). Широкая полоса поглощения карбонатно-карбоксилатных структур сужается, становится возможным различить п.п. заметно преобладающих монодентатных карбонатов.

После повторного прокаливания образца на воздухе СО исчезает и вновь появляется широкая полоса, соответствующая широкому набору структур (рис. 4д). Видно, что на поверхности тройной системы $10\text{LaO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ формируются более стабильные в условиях окислительно-восстановительной обработки адсорбированные карбонаты, чем на поверхности двухкомпонентной системы $30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и трехкомпонентной $10\text{YbO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: полный цикл восстановления–окисления не приводит к удалению присутствующих структур. В остальном происходящие процессы сходны.

Таким образом, типы и устойчивость карбонатно-карбоксилатных структур, формирующихся на поверхности, зависят от состава образца: для трехкомпонентных систем устойчивость этих структур выше, чем для двухкомпонентного $30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, и их удаления в условиях окислительно-восстановительной обработки не происходит. Более высокая устойчивость карбонатных структур в случае $10\text{YbO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $10\text{LaO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, очевидно, связана с их большей химической стабильностью. Как показано, при проведении окислительно-восстановительного цикла происходит не удаление адсорбированных соединений, а лишь их обратимое превращение. Для трехкомпонентных систем отмечается большая устойчивость бидентатных, незаряженных форм, при восстановлении, и их превращение в другие структуры (монодентатные карбонаты, оксалаты) при реокислении.

Интересным эффектом является появление полосы поглощения, соответствующей монооксиду углерода при восстановлении образца. Данная полоса появляется при восстановлении образца и исчезает при его реокислении. Эта полоса появляется не только после восстановления образца в атмосфере водорода, но и после термовакуумной обработки, причем в последнем случае эффект выражен значительно сильнее. Очевидно, регистрируемый СО образуется при восста-

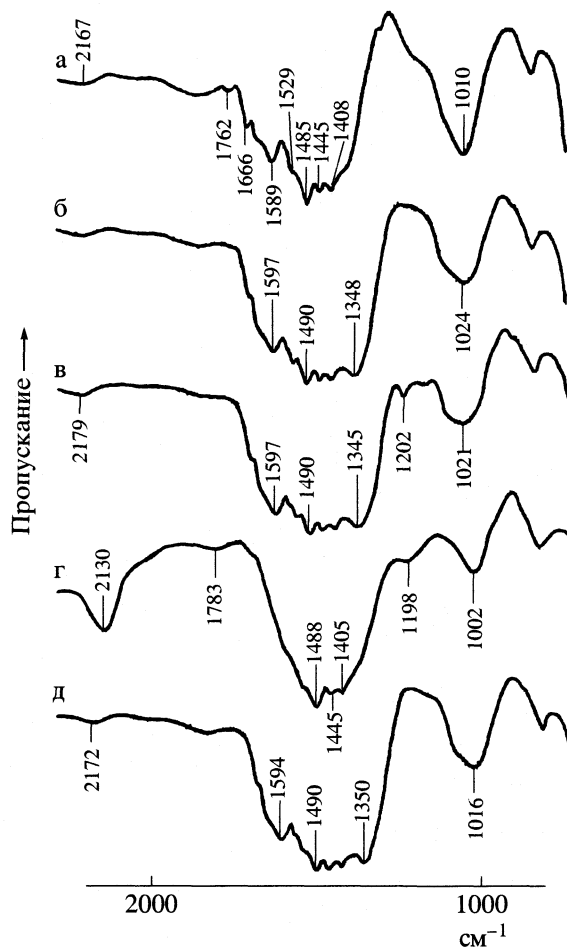


Рис. 4. ИК-спектры образца $10\text{LaO}_{1.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: а – реокисление в кислороде 20 Торр при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 20 мин; б – прокаливание на воздухе при 500°C в течение 5 ч с последующим вакуумированием; в – вакуумирование $\sim 10^{-5}$ Торр в течение 19 ч при $\sim 20^\circ\text{C}$; г – прокаливание в вакууме при 550°C в течение 1 ч; д – прокаливание на воздухе при 550°C в течение 1 ч.

новлению окклюдированных карбонатных структур. Вероятно, восстановление карбонатов протекает с участием кислородных вакансий в решетке, образование которых происходит при восстановлении образца.

Подобный эффект наблюдался авторами [6] для чистого ZrO_2 . При быстром нагревании до 600°C в кислороде ($p \approx 10^{-4}$ Па) и откачке при этой температуре в течение часа в ИК-спектре были отмечены линии, соответствующие адсорбированному СО, после реокисления при 400°C они исчезали. Авторы предполагали, что монооксид углерода образовывался из присутствующих на поверхности карбонатов в условиях частичного восстановления образцов в результате термовакуумной обработки. При быстром нагревании присутствующие в образце микропоры “захлопывались”, и образующийся СО оказывался окклю-

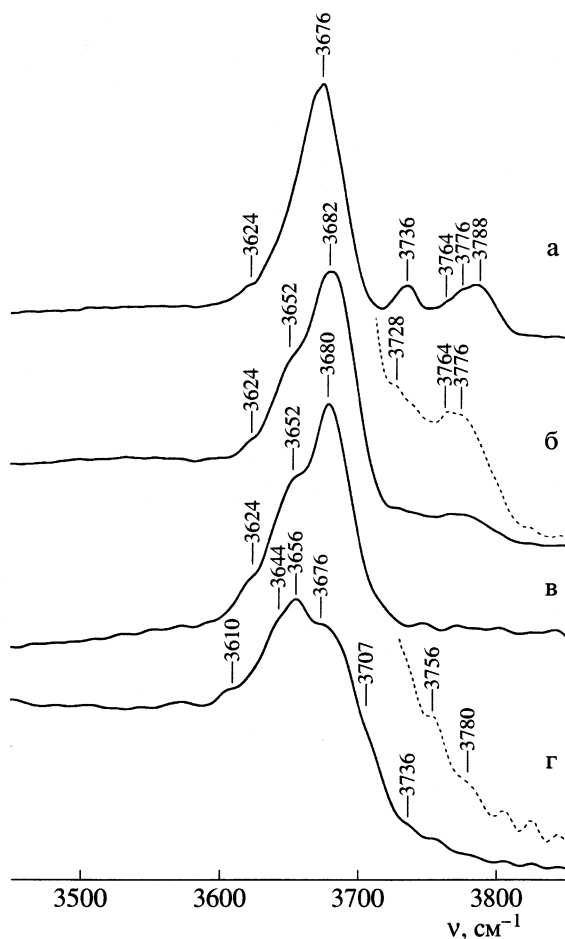


Рис. 5. ИК-спектры диффузного отражения образца $10\text{Y}_{0.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: а – первоначальный спектр; б – спектр после восстановления в водороде при 350°C ; в – последующее восстановление при 550°C ; г – реокисление при 550°C .

дированным. Авторами [9] сходный эффект был отмечен для чистого CeO_2 .

Наблюдаемые нами низкие частоты полос поглощения ($2120\text{--}2140\text{ см}^{-1}$) указывают на взаимодействие CO с адсорбционными центрами с образованием дативной связи. В исследуемых системах такими центрами могут быть катионы Zr^{3+} [10] или донорно-акцепторные пары $\text{M}^{\delta+}\text{-O}^{\delta-}$.

Окклюдированный CO реокисляется при напуске кислорода при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Согласно [6], на чистом ZrO_2 окклюдированный CO реокисляется при 400°C , а на чистом CeO_2 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ [9]. Однако в случае CeO_2 , CO образовывался на поверхности и был легко доступен для кислорода. В исследуемых нами системах окисление, по-видимому, может протекать достаточно эффективно в объеме образца и при низких температурах за счет высокой скорости транспорта кислорода.

Процесс восстановления–окисления карбонатных структур обратим. Об этом свидетельствует антибатность в интенсивности полос карбонатов и линии CO . Полученные результаты представляют значительный интерес, так как аналогичные эффекты – образование карбонатных структур и их дальнейшие превращения, очевидно, сопутствуют каталитическим реакциям окисления CO и углеводородов на поверхности исследуемых систем. Возможно также, что эффект “разработки” катализаторов в циклах ТПВ (термопрограммированного восстановления) [11] объясняется частичным удалением карбонатов в результате изменения микроструктуры образцов и десорбции окклюдированных частиц.

Известно, что частота колебания гидроксильных групп сильно зависит от ее координации и природы катиона, на котором гидроксильная группа локализована [11, 13], поэтому структурные изменения поверхности в процессе обработки могут находить свое отражение в изменении ИК-спектра гидроксильного покрова. Нами проведено исследование методом ИК-спектроскопии диффузного отражения влияния окисления–восстановления на структуру гидроксильного покрова системы $10\text{Y}_{0.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Окислительно-восстановительная обработка образца сходна с обработкой в процессе исследования методом ИК-спектроскопии на пропускание. На рис. 5 приведены полученные спектры. Частоты гидроксильных групп в полученных спектрах поверхности $10\text{Y}_{0.5}\text{-}30\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ близки к частотам гидроксильных групп чистого диоксида циркония. Относительный вклад OH -групп типа III увеличивается по сравнению с тетрагональным ZrO_2 , что, по-видимому, обусловлено присутствием модифицирующих компонентов (Y , Ce) и участия этих катионов в координации OH -групп.

Восстановление водородом при нагревании сопровождается ярко выраженным дегидроксилированием поверхности: обработка при 550°C приводит к удалению из спектра п.п. терминальных ($3776\text{--}3764\text{ см}^{-1}$), мостиковых типа II (3736 см^{-1}) и понижению концентрации гидроксильных групп типа III. Реокисление образца при 150 Торр O_2 , 550°C , с последующей обработкой в вакууме при той же температуре, приводит к росту концентрации и значительному уширению спектра п.п. гидроксильных групп, а также появлению широкого плеча в низкочастотной области, что указывает на образование водородных связей.

Очевидно, появление широкого плеча связано с образованием большого числа водородно связанных OH -групп. Поскольку к такому эффекту приводит добавление чистого кислорода, следует предположить, что водород в образце уже присутствовал, т.е. при восстановлении образца происходит накопление в структуре образца водорода.

да. Однако, попытки обнаружить п.п., соответствующие связям Zr–H (~1565 см⁻¹ [10,13]), не дали положительных результатов. Вероятно, причина заключается в том, что эти полосы перекрываются с интенсивными п.п. карбонатных структур.

Таким образом, показано, что на поверхности систем твердых растворов на основе CeO₂–ZrO₂ присутствует множество карбонатно-карбоксилатных соединений, устойчивость которых повышается при введении добавок оксидов Y и La. Полный цикл восстановления–реокисления приводит лишь к незначительному их удалению, при прокаливании иттрий- и лантансодержащих образцов на воздухе карбонатный покров поверхности восстанавливается. Восстановление образцов водородом, и, особенно, прокаливание в вакууме, приводит к обратимому восстановлению окклюдированных карбонатов до монооксида углерода, также окклюдированного в порах. Процесс реокисления СО протекает при комнатной температуре, что свидетельствует о чрезвычайно высокой подвижности кислорода в структуре данных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32129а) и программы поддержки ведущих научных школ России (код проекта № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vidmar P., Fornasiero P., Kašpar J. et al. // *J. Catal.* 1997. V. 171. P. 160.
2. Fornasiero P., Fonda E., Di Monte R. // *Ibid.* 1999. V. 187. P. 177.
3. Kašpar J., Fornasiero P., Graziani M. // *Catal. Today.* 1999. V. 50. P. 285.
4. Ikryannikova L.N., Aksenov A.A., Markaryan G.L. et al. // *Applied Catalysis A: General* 2001. V. 210. P. 225.
5. Trovarelli A., Zamar F., Llorca J. et al. // *J. Catal.* 1997. V. 169. P. 490.
6. Daturi M., Binet C., Bernal S. et al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998. V. 94. № 8. P. 1143.
7. Trovarelli A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1996. V. 38. P. 439.
8. Markaryan G.L., Ikryannikova L.N., Muravieva G.P. et al. // *Colloid and Surfaces A.* 1999. V. 15. № 3. P. 435.
9. Laachir A. et al. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. V. 87. P. 1601.
10. Jacob K., Knozinger E., Benfer S. // *Ibid.* 1994. V. 90. № 19. P. 2969.
11. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R. et al. // *J. Catal.* 1996. V. 164. P. 173.
12. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 9. С. 1504.
13. Onishi T., Abe H., Mariuya K., Domen K. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. P. 617.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:547.853.3:546.133.1

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МЕТИЛУРАЦИЛА С ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

© 2003 г. В. П. Хейдоров*, Ю. А. Ершов**, О. А. Зябкина*

*Витебский государственный медицинский университет

**Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 17.06.2002 г.

Исследована кинетика окисления метилурацила под действием гипохлорита натрия в водной среде при рН 8.8 и температуре 273–298 К; порядок реакции по метилурацилу и гипохлориту натрия равен единице. Отмечено, что температурная зависимость скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса. Определены активационные параметры реакции: $E_a = 11.97$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 9.62$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -197.76$ Дж/(К моль), $\Delta G^\ddagger = 66.15$ кДж/моль. Изучена стехиометрия реакции, рассмотрен механизм процесса, предложен механизм окислительного превращения метилурацила под действием гипохлорита натрия.

Данная работа является продолжением исследований химических превращений биологически активных веществ под действием окислительных реагентов, содержащих высокоактивную гипохлорит-группу [1–7]. Производные пиримидиновых оснований, в том числе метилурацил (МУ), являются фармакологически важными веществами, которые находят широкое применение в медицине. Вопросы химического и биохимического превращения этих соединений [7, 8], взаимодействия их с различными реагентами продолжают обсуждаться в научной литературе.

Представляет практический и научный интерес кинетика окислительного превращения МУ в связи с процессами метаболизма и разработки методов контроля содержания его, а также структурных аналогов в различных объектах, в том числе биологическом материале.

Известен процесс окисления МУ в щелочной среде персульфатом аммония по реакции Эльбса [9–12], а также получения 5-гидрокси-6-метилурацила окислением метилурацила перманганатом калия в среде уксусной кислоты [13]. Кинетика и механизм реакции окислительного превращения производных пиримидиновых оснований изучены мало.

В настоящей работе исследованы кинетика и механизм реакции взаимодействия МУ с гипохлоритом натрия (ГХ), что послужит основой и моделью дальнейших исследований кинетических закономерностей других структурных аналогов МУ, а также оптимизации проведения соответствующих аналитических реакций и методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы готовили на бидистиллированной воде. Гипохлорит синтезировали путем пропускания хлора через водный раствор гидроксида натрия, растворы хранили в склянках темного стекла, активность ГХ периодически проверяли йодометрически. В указанных условиях активность растворов ГХ сохраняется длительное время. Растворы МУ готовили растворением соответствующей навески в воде. Используемые реактивы имели квалификацию “ч.д.а.” или подвергались соответствующей очистке.

Опыты проводили при термостатировании реакционных растворов с точностью $\pm 0.1^\circ$. За кинетикой следили фотометрически по накоплению продукта превращения МУ. Для проведения реакции готовили 0.001 М исходный раствор МУ; значение рН 8.8 реакционной среды задавали с помощью водородфосфатного буфера. Реакцию проводили при избытке ГХ с последующим добавлением избытка раствора фенола, который вызывал мгновенную остановку реакции и образовавшийся окрашенный продукт подвергался фотометрированию при $\lambda = 630$ нм.

Стехиометрию реакции определяли по составу реакционной смеси, содержащей различные исходные концентрации МУ и ГХ, через 24 ч после начала реакции, $\approx 20^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку результатов осуществляли на основе кинетических данных. Реакция окисления МУ под действием ГХ в условиях эксперимента протекает быстро и заканчивается за 2 мин (0°C), 1.5 мин (5°C), 1 мин (10°C), 0.5 мин (15°C), 0.3 мин (20°C).

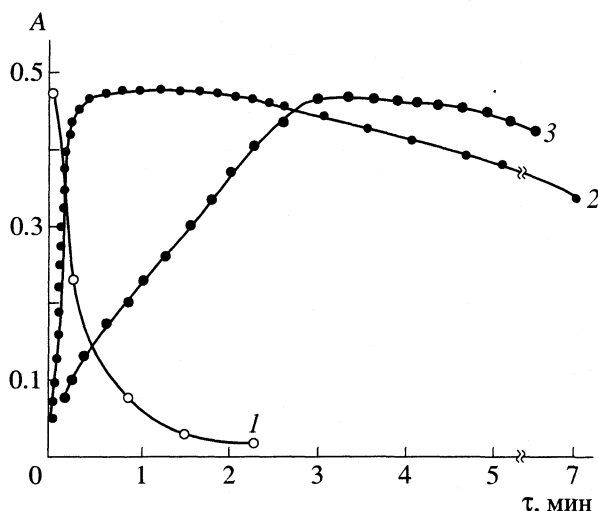


Рис. 1. Кинетические кривые убыви $c_{МУ}$ (1), накопления продукта реакции МУ + GX (2) и реакции У + GX (3).

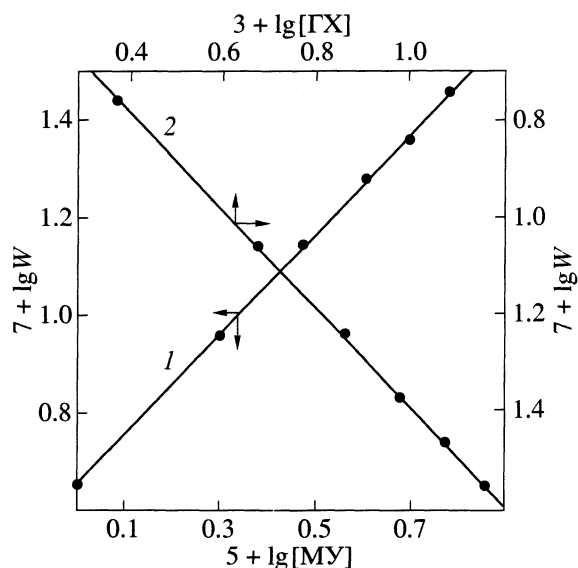


Рис. 2. Зависимости логарифма скорости накопления продукта реакции от логарифма концентрации реагентов: 1 – $c_{МУ}$, 2 – c_{GX} при 283 К, pH 8.8.

Концентрация МУ быстро уменьшается во времени, а продуктов увеличивается, причем, кинетические кривые расходования субстрата и накопления продукта можно разделить на два участка с разными законами скорости. На первом участке до 10–12 с скорость реакции имеет практически линейный характер, на втором – кинетические кривые пологие (рис. 1).

Анализ экспериментальных данных по кинетике свидетельствует о том, что вплоть до глубины превращения более 70% МУ расходуется на первом участке в соответствии с уравнением первого порядка. В первые секунды реакции значительное количество МУ (более 80%) превращается в продукты реакции.

Из анализа кинетических кривых с избытком окислителя следует, что последний, по-видимому, атакует не только МУ, но и образующийся продукт реакции, поскольку в опытах наблюдается выраженный максимум накопления продукта, концентрация которого через какое-то время начинает уменьшаться (рис. 1, кривая 2).

Обнаружена отличительная особенность кинетики окисления гипохлоритом натрия урацила, производным которого является МУ. При этом скорость реакции с урацилом, в условиях реакции метилурацила, существенно замедлена (рис. 1, кривая 3), что, очевидно, связано с влиянием радикала $-CH_3$ в положении C_6 урацилового ядра. Последнее может быть перспективным для разработки селективных реакций на урацилпроизводные с разными заместителями на основании различий в скорости реакций.

Температурную зависимость скорости процесса изучали в интервале от 273 до 298 К. Экспери-

ментальные данные хорошо описываются в рамках уравнения Аррениуса. Окислительное превращение МУ с GX происходило при pH 8.8. Зависимость скорости реакции от концентрации МУ $c_{МУ}$ при $c_{GX} = 1.2 \times 10^{-2}$ М и 283 К приведена ниже:

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $c_{МУ} \times 10^5, М$ | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 |
| $W \times 10^6, \text{моль}/(\text{л с})$ | 0.45 | 0.90 | 1.40 | 1.92 | 2.25 | 2.85 |

Зависимость в логарифмических координатах стационарная скорость – концентрация МУ практически линейна (рис. 2, кривая 1).

Зависимость скорости реакции от c_{GX} при $c_{МУ} = 5 \times 10^{-5}$ М, pH 8.8 и 283 К представлена ниже:

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $c_{GX} \times 10^3, М$ | 2.4 | 4.8 | 7.2 | 9.6 | 12.0 | 14.4 |
| $W \times 10^6, \text{моль}/(\text{л с})$ | 0.46 | 0.93 | 1.39 | 1.85 | 2.35 | 2.78 |

Она также линейна в логарифмических координатах (рис. 2, кривая 2). Порядок реакции по МУ и GX равен единице. Из приведенных данных следует, что кинетика реакции взаимодействия МУ с GX описывается законом

$$dc/dt = Kc_{МУ}c_{GX}, \quad (1)$$

где $c_{МУ}$, c_{GX} – концентрации МУ и GX.

Рассчитанные по (1) значения константы скорости в пределах экспериментальных погрешностей сохраняют удовлетворительное постоянство в изученном интервале концентраций реагентов. При 283 К величина

$$k = 3.86 \pm 0.08 \text{ л}/(\text{моль с}).$$

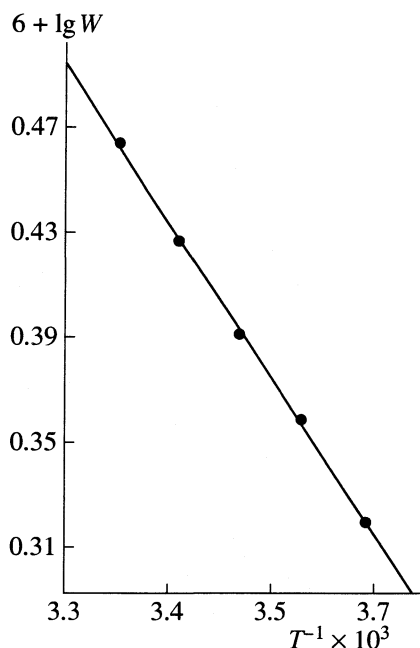


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры при $c_{ГХ} = 12 \times 10^{-3}$ М, $c_{МУ} = 5 \times 10^{-5}$ М, рН 8.8.

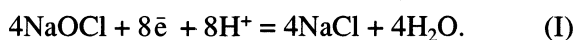
Температурная зависимость константы скорости в интервале от 273 до 298 К (рис. 3) описывается уравнением Аррениуса

$$k = 6.24 \times 10^2 \exp(-11.97/RT),$$

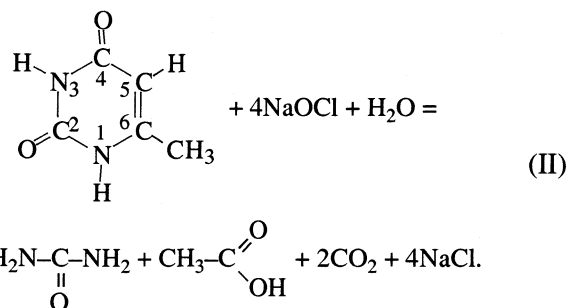
где $A = 6.24 \times 10^2$ л моль с, энергия активации $E_a = 11.97$ кДж/моль, энтальпия активации $\Delta H = 9.617$ кДж/моль, энтропия активации $\Delta S = -199.76$ Дж/(К моль), энергия Гиббса $\Delta G = 66.15$ кДж/моль. Низкие значения энергии активации и предэкспонента характерны для сложных радикальных и ионномолекулярных реакций.

Опыты по определению стехиометрии реакции показали, что отношение количества израсходованного ГХ к количеству окисленного МУ меняется в пределах от 1 до 6 молей с увеличением исходного молярного отношения $c_{ГХ}/c_{МУ}$ от 0.2 до 8.0. При избытке МУ окисление останавливается на промежуточных стадиях. Наоборот, при избытке ГХ процесс идет до конечных сильно окисленных продуктов, таких как мочевина, уксусная кислота и др.

Восстановление гипохлорит-иона до хлорид-иона требует присоединения двух электронов и двух протонов. Таким образом, в согласии с проведенным экспериментом для глубокого окисления 1 моля МУ требуется 4 моля ГХ:



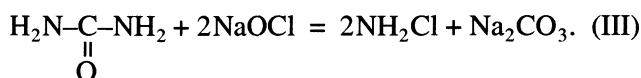
Соответственно реакция окисления МУ под действием ГХ описывается уравнением



С учетом результатов эксперимента и анализа литературных данных о превращениях пиримидиновых оснований [14] механизм реакции (II) можно представить следующим образом. Первичным продуктом взаимодействия ГХ с МУ в водной среде в слабощелочном растворе является, по-видимому, 5.6-диоксипроизводное МУ, которое быстро подвергается дальнейшему окислению ГХ с образованием серии продуктов расщепления гетероциклического ядра [14].

Насыщение сопряженной π -электронной системы пиримидинового цикла по двойной связи $\text{C}_5=\text{C}_6$ приводит к быстрому исчезновению характерного ультрафиолетового поглощения в области $\lambda = 260$ нм. После образования 5.6-диолпроизводного МУ осуществляются последовательные стадии "разборки" пиримидинового цикла. Например, мочевина образуется при гидролитическом разрыве двух связей C_4-N_3 и C_6-N_1 . Фрагмент C_4 декарбоксилируется. Выделение оксиацетона [15–17] происходит при окислительном расщеплении по связям C_6-N_1 и C_5-C_4 , который под действием ГХ декарбоксилируется и превращается в уксусную кислоту.

Дальнейшее добавление ГХ вызывает окисление образовавшейся мочевины:



Образование хлорамина обнаружено фотометрически при $\lambda = 244$ нм. Хлорамина термодинамически недостаточно устойчив, его накопление, состояние равновесия и гидролиз может характеризовать кривая 2 (рис. 1). Из рис. 1 видно, что вначале происходит увеличение концентрации продукта, затем наблюдается равновесное "плато", после чего концентрация этого продукта начинает постепенно уменьшаться.

Водные растворы в исследуемой реакционной системе содержат избыток гидроксид-ионов вследствие гидролиза ГХ



Термодинамическая константа равновесия реакции (V) в щелочной среде определяется соотношением:



$$K = a_{\text{NH}_2\text{OH}} a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{NH}_2\text{Cl}} a_{\text{OH}^-}, \quad (2)$$

где $a_{\text{NH}_2\text{OH}}$, a_{Cl^-} , $a_{\text{NH}_2\text{Cl}}$, a_{OH^-} – активности соответствующих частиц.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено, что химизм окислительного превращения МУ и других урацилпроизводных, под действием ГХ протекает относительно быстро при 273–298 К в несколько стадий. Образование и состав промежуточных и конечных продуктов зависят от молярного соотношения субстрата, окислителя, их природы и условий проведения реакций. Представляют интерес дальнейшие исследования кинетики и механизма окислительного превращения под действием гипохлорит-ионов других пиримидиновых производных, в том числе, нуклеозидов и нуклеотидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еришов Ю.А., Хейдоров В.П., Мушкамбаров Н.Н. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 38.
2. Хейдоров В.П., Еришов Ю.А., Поленов В.А. // Там же. 1991. Т. 32. № 5. С. 1067.
3. Хейдоров В.П., Горбатов В.В. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 10. С. 2327.
4. Хейдоров В.П., Горбатов В.В. // Изв. высш. уч. завед. "Химия и хим. технология". Иваново. 1991. Т. 34 (II). С. 99.
5. Хейдоров В.П., Еришов Ю.А. и др. А.с. № 1455864. СССР. 1988.
6. Хейдоров В.П., Боковикова Т.Н. А.с. № 1735746 СССР. 1992.
7. Bardana E.J. // J. Allergy. 1985. V. 75. № 4. P. 423.
8. Hadden J.W., Delmontel L., Oettgen H.F. // Immun. Potentiation. N. Y., 1985. P. 279.
9. Hurst D.T. // Aust. J. Chem. 1983. № 36. P. 1285.
10. Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Муринов Ю.И. и др. // Хим.-фарм. журн. 1993. № 2. С. 38.
11. Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Муринов Ю.И. и др. Патент РФ № 2000 298. Бюл. Изобр. 1993. № 33-36.
12. Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Ахунов И.П. // Хим. фарм. журн. 1997. № 12. С. 36.
13. Behrun R., Grünwald R. // Ann. Chem. 1992. В. 323. S. 186.
14. Кочетков Н.К., Будовский Э.И., Свердлов Е.Д. и др. // Органическая химия нуклеиновых кислот. М.: 1970. 718 с.
15. Benn M.H., Chatamra B., Jones A.S. // J. Chem. Soc. 1960. P. 1014.
16. Howgate P., Jones A.S., Tittensor J.R. // Ibid. 1968. P. 275.
17. Burten K., Riley W.T. // Biochem J. 1996. Т. 98. С. 70.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА, КАТАЛИЗИРУЕМОГО БИЯДЕРНЫМ
КОМПЛЕКСОМ ЖЕЛЕЗА

© 2003 г. Ю. Н. Козлов*, Л. Гонзалес-Куэрво**, Г. Зюсс-Финк**, Г. Б. Шульпин*

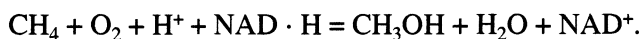
*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

**Институт химии, Университет г. Нешатель, Швейцария

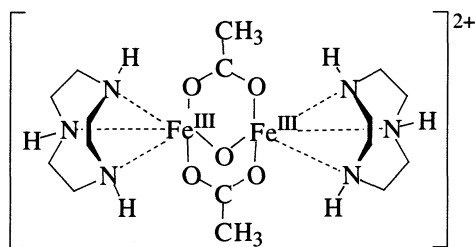
Поступила в редакцию 15.07.2002 г.

Установлено, что биядерный комплекс железа, содержащий в качестве лигандов 1,3,7-триазациклононан и ацетатные мостики, катализирует эффективное окисление алканов пероксидом водорода в ацетонитриле при комнатной температуре, если пиразин-2-карбоновая кислота (Р) присутствует в реакционной смеси в качестве сокатализатора, при этом первичными продуктами реакции являются алкилгидропероксиды, постепенно разлагающиеся в ходе процесса с образованием соответствующих кетона (альдегида) и спирта. Показано, что активация алкана связана с атакой гидроксильными радикалами С–Н-связи алкана, приводящей к образованию алкильных радикалов; гидроксильные радикалы возникают в лимитирующей скорости процесса стадии мономолекулярного распада дипероксоаддукта железа с одной частицей Р. Предложена кинетическая модель процесса, удовлетворительно описывающая всю совокупность полученных экспериментальных данных. Оценены константы предполагаемых равновесий и константа скорости распада дипероксокомплекса железа с Р.

Биядерные комплексные соединения железа, не содержащие гемовых лигандов, играют весьма важную роль в живой природе [1–6]. В частности, фермент некоторых бактерий – метанмонооксигеназа – гидроксилует метан молекулярным кислородом в присутствии восстанавливающих реагентов:



Исследование механизма функционализации алканов, катализируемой биядерными производными железа способствует более глубокому пониманию процессов, происходящих в живой клетке [7–15]. В настоящей работе мы впервые исследовали каталитическое действие биядерного комплекса железа, содержащего циклический лиганд 1,3,7-триазациклононан (А), в окислении алканов пероксидом водорода в ацетонитриле при комнатной температуре.



(А)

Оказалось, что комплекс А неактивен как катализатор, однако, добавление в реакционный рас-

твор сравнительно небольшого количества пиразин-2-карбоновой кислоты (Р) приводит к интенсивному окислению алкана (в качестве модельного соединения мы использовали в основном циклогексан). Первичным продуктом реакции является алкилгидропероксид, разлагающийся в ходе процесса с образованием соответствующих карбонильного соединения (кетона или альдегида) и спирта. В начальный период реакции, особенно при низкой температуре, в растворе обнаруживается лишь алкилгидропероксид, количество которого мы оценивали сравнением газожидкостных хроматограмм реакционных образцов до и после их восстановления избытком твердого трифенилфосфина (подробнее об этом методе, разработанном нами ранее, см., например, [2, 16–23]). В кинетических измерениях мы определяли концентрации кетона и спирта, образующихся в основном при восстановлении реакционного раствора трифенилфосфином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию проводили на воздухе в стеклянном цилиндрическом термостатируемом сосуде. Объем реакционного раствора 10 мл, температура 25°C. Через определенные промежутки времени отбирали образцы реакционного раствора (0.2 мл), которые после обработки (в течение 10 мин) избытком твердого трифенилфосфина подвергали анализу методом газожидкостной хроматографии. При восстановлении раствора трифенилфос-

Селективности в окислении различных углеводородов пероксидом водорода в ацетонитриле

| Углеводород | Селективность | A + P | H ₂ O ₂ + hν | VO ₃ ⁻ + P | Mn ^{IV} + MeCO ₂ H |
|-----------------------|------------------|--------------|------------------------------------|----------------------------------|--|
| 3-Метилгексан | 1° : 2° : 3° | 1 : 8 : 16 | 1 : 4 : 12 | 1 : 6 : 20 | 1 : 22 : 220 |
| Метилциклогексан | 1° : 2° : 3° | 1 : 8 : 34 | | 1 : 6 : 18 | 1 : 26 : 200 |
| 2,4,4-Триметилпентан | 1° : 2° : 3° | 1 : 2.5 : 18 | 1 : 2 : 6 | 1 : 4 : 8 | 1 : 5 : 60 |
| <i>цис</i> -Декалин | <i>trans/cis</i> | 9.8 | 1.3 | 2.1 | 0.12 |
| <i>транс</i> -Декалин | <i>trans/cis</i> | 3.2 | 2.7 | 2.4 | 33 |

Примечание. Концентрации продуктов реакции измеряли после восстановления реакционного раствора трифенилфосфином. Параметр 1° : 2° : 3° представляет собой соотношение нормализованных (т.е. рассчитанных с учетом числа атомов водорода в каждом положении углеводородной молекулы) относительных способностей водородных атомов при первичных, вторичных и третичных углеродных атомах соответственно. Параметр *trans/cis* представляет собой отношение концентраций *транс*- и *цис*-декал-9-олов, образовавшихся при окислении *цис*- или *транс*-изомеров декалина. Подробнее о системе VO₃⁻ + P, окисляющей алканы с участием гидроксильных радикалов, см. [17–23], о системе Mn^{IV} + MeCO₂H, которая окисляет без участия гидроксильных радикалов, см. в [25, 26].

фином алкилгидропероксид количественно превращается в соответствующий ему спирт [16–23]. Используемый в качестве растворителя ацетонитрил перегоняли перед опытом над пентаоксидом фосфора. Пероксид водорода вводили в реакцию в виде 35%-ного раствора в воде. Синтез комплекса А описан ранее [24].

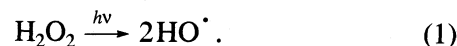
В работе использовали хроматографы ЛХМ-80-6 (с колонками длиной 2 м, содержащими 5% Carbowax 1500 на 0.25–0.315 мм Inerton AW-HMDS; газ-носитель – аргон) и DANI-86.10 (с капиллярной колонкой 25 м × 0.32 мм × 0.25 мм и носителем CP-WAX52CB; интегратор SP-4400; газ-носитель – гелий). Калибровку хроматограмм проводили с использованием образцов соединений, являющихся продуктами окисления циклогексана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

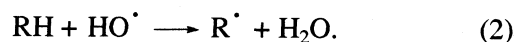
В присутствии биядерного комплекса железа А наблюдалось каталитическое разложение пероксида водорода в растворе ацетонитрила, сопровождающееся как выделением молекулярного кислорода (катализная активность), так и окислением насыщенных углеводородов с образованием в качестве первичного продукта соответствующих алкилгидропероксидов (оксидазная активность). Полученные нами данные по селективности окисления ряда разветвленных углеводородов приведены в таблице, в которой также представлены соответствующие параметры селективности для других систем, способных окислять алканы по различным механизмам. Данные таблицы указывают на то, что основной частицей, индуцирующей окисление алкана при катализе системой А–Р, является радикал HO[•], обладающий низкой селективностью. Вместе с тем параметры селективности для обсуждаемой системы несколько выше, чем для двух других систем, окисление которыми

происходит, безусловно, с участием гидроксильных радикалов. Поэтому можно предположить, что система А–Р генерирует не только малоселективные в окислении гидроксильные радикалы, но также в другом маршруте иные, более селективные взаимодействующие с алканами частицы, например, феррильные. Тем не менее маршрут с вовлечением радикалов HO[•] является преобладающим.

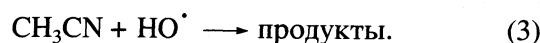
Этот вывод подтверждают также и полученные нами оценки реакционной способности окисляющей в исследуемой системе частицы. С этой целью были выполнены две серии экспериментов. В первой из них была изучена зависимость начальной скорости окисления циклогексана, определяемой как скорость W₀ образования циклогексилгидропероксида ROOH, от начальной концентрации циклогексана (c₀) при облучении УФ-светом (λ ≥ 253.0 нм) его раствора в ацетонитриле в присутствии H₂O₂ (рис. 1а, кривая 1). Известно [27], что фотолиз пероксида водорода сопровождается его распадом на гидроксильные радикалы:



Поскольку ни CH₃CN, ни циклогексан не поглощают свет в исследуемой области спектра, естественно принять, что наблюдаемое в фотохимических экспериментах окисление циклогексана (RH) индуцируется радикалами HO[•]:



Гидроксильные радикалы могут взаимодействовать и с ацетонитрилом, используемым в качестве растворителя:



Принимая во внимание эти превращения, можно сделать вывод, что увеличение концентрации RH

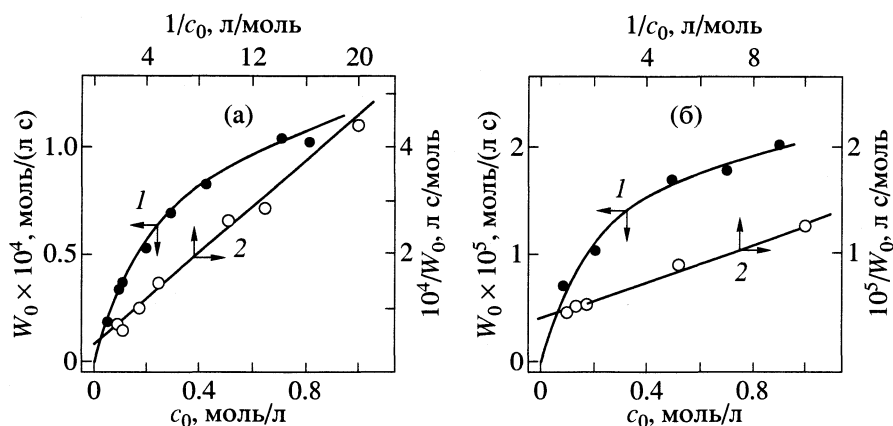


Рис. 1. Зависимости начальной скорости образования ROOH (W_0) от начальной концентрации циклогексана (c_0) (1) и анаморфозы этих зависимостей (2), полученные при фотолизе пероксида водорода (а) и каталитическом разложении H_2O_2 системой А–Р (б). Условия реакций: $[H_2O_2]_0 = 0.59$ М, $[A]_0 = 2.5 \times 10^{-4}$ М, $[P]_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ М, 25°C .

будет приводить к росту скорости окисления циклогексана, предельная величина которой соответствует скорости W_1 образования радикалов HO^\bullet в реакции (1). Анализ кинетической схемы (1)–(3) приводит к следующему выражению для начальной стационарной скорости образования ROOH:

$$\frac{d[RH]}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = W_1 / \left(1 + \frac{k_3[CH_3CN]}{k_2[RH]} \right), \quad (I)$$

где k_2 и k_3 – константы скорости реакций (2) и (3) соответственно. Анализ экспериментальной зависимости W_0 от c_0 с учетом выражения (I) (прямая 2 на рис. 1а) приводит к значению $k_3/k_2 = 0.013$.

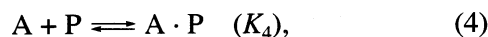
Во второй серии экспериментов была изучена зависимость начальной скорости W_0 образования ROOH от c_0 при катализе разложения пероксида водорода комплексом А (кривая 1 на рис. 1б). Приняв, что в лимитирующей стадии этого процесса радикалы HO^\bullet образуются со скоростью, равной скорости окисления циклогексана, получаем выражение, идентичное уравнению (I). Определенное в этом случае отношение $k_3/k_2 = 0.011$ (прямая 2 на рис. 1б) очень близко к полученному в фотохимических экспериментах (0.013), а также к рассчитанному с использованием значений k_2 и k_3 , известных из данных [28, 29] ($k_3/k_2 = 0.012$). Таким образом, факт индуцирования окисления циклогексана гидроксильными радикалами при катализе разложения пероксида водорода комплексом А не вызывает сомнений. Необходимо отметить, что классический цепной механизм индуцированного окисления циклогексана со скоростями, равными экспериментально наблюдаемым, невозможен при комнатной температуре. Это связано с низкой реакционной способностью циклогексилпероксильных радикалов, а, следовательно, и низким значени-

ем параметра окисляемости углеводорода по цепному механизму.

Важно подчеркнуть, что, с другой стороны, даже при высокой концентрации циклогексана, когда заведомо все гидроксильные радикалы акцептируются углеводородом, наблюдается выделение молекулярного кислорода. Это указывает на то, что в процессе разложения H_2O_2 до кислорода и воды гидроксильные радикалы не принимают участия. Поэтому следует рассматривать два параллельно протекающих процесса разложения пероксида водорода: без участия и с участием гидроксильных радикалов.

Для выяснения деталей механизма процесса были изучены кинетические закономерности образования циклогексилгидропероксида и выделения молекулярного кислорода. В первую очередь было установлено, что как скорость образования ROOH, так и скорость выделения O_2 прямо пропорциональны концентрации исходного комплекса А при условии проведения реакции при более чем пятикратном преобладании концентрации Р над концентрацией комплекса А. Это позволяет предполагать, что в лимитирующих стадиях этих процессов участвуют неагрегированные молекулы исходного катализатора.

Зависимость начальной скорости образования ROOH от $[A]$ приведена на рис. 2. Ее характер указывает на проявление каталитической активности аддуктов, содержащих лишь одну молекулу Р. Аддукты же, содержащие большее число молекул Р, либо не содержащие их вовсе, каталитической активностью не обладают. В соответствии с этим, рассматривая механизм процесса, необходимо учесть следующие превращения:



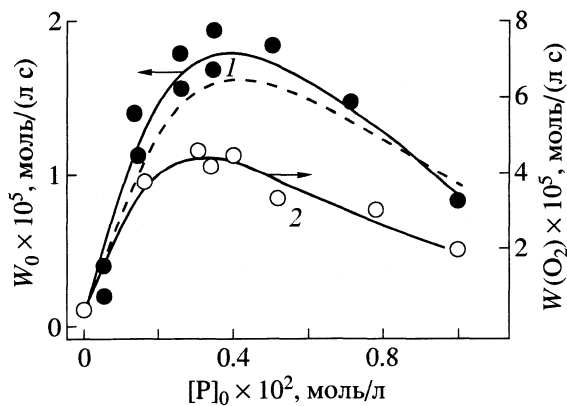


Рис. 2. Зависимости начальной скорости образования ROOH (1) и скорости выделения O₂ (2) от концентрации P в окислении циклогексана; пунктир – расчет. Условия реакции: [A]₀ = 2.5 × 10⁻⁴ М, c₀ = 0.46 М, [H₂O₂]₀ = 0.59 М, 25°C.

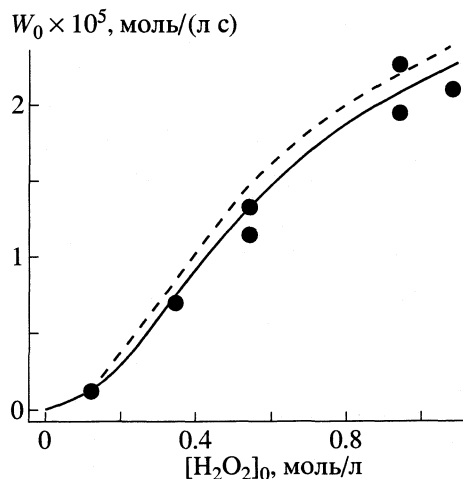


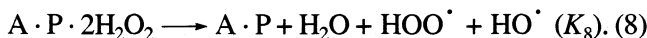
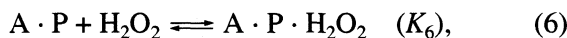
Рис. 3. Зависимости начальной скорости образования ROOH от исходной концентрации H₂O₂ в окислении циклогексана. Рассчитанная кривая показана пунктиром. Условия реакции: [A]₀ = 2.5 × 10⁻⁴ М, c₀ = 0.46 М, [P]₀ = 2.5 × 10⁻⁴ М, 25°C.

и связать каталитическую активность всей системы с образованием аддукта A · P.

Было также обнаружено, что начальная скорость образования ROOH сложным образом зависит от [H₂O₂]₀. В начальный момент процесс имеет близкий ко второму порядок по пероксиду водорода, а при [H₂O₂]₀ > 1 моль/л скорость реакции перестает зависеть от [H₂O₂]₀. Такой характер зависимости свидетельствует об участии дипероксокомплекса железа в стадии генерации гидроксильных радикалов.

Учитывая стадии образования моно- и дипероксокомплексов и принимая, что скоростьюлимитирующей стадией образования HO· является мономолекулярный распад дипероксокомплекса, содержащего одну молекулу P, реакции (4) и (5)

необходимо дополнить следующими превращениями:



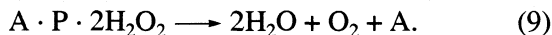
Для случая высокой концентрации RH, когда все образовавшиеся в стадии (8) гидроксильные радикалы взаимодействуют с этим углеводородом, в предположении о квазиравновесности концентраций промежуточных комплексов A · P, A · 2P, A · P · H₂O₂ и A · P · 2H₂O₂ и при условии [P]₀/[A]₀ ≥ 5, из предложенной кинетической схемы можно получить выражение для стационарной скорости образования ROOH:

$$\frac{d[RH]}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{K_8 K_4 K_6 K_7 [H_2O_2]_0^2 [P]_0 [A]_0}{1 + K_4 [P]_0 + K_4 K_5 [P]_0^2 + K_4 K_6 [P]_0 [H_2O_2]_0 + K_4 K_6 K_7 [P]_0 [H_2O_2]_0^2}. \quad (II)$$

Выражение (II) удовлетворительно описывает экспериментальные данные, представленные на рис. 2 и 3 при следующих значениях констант: K₈ = 0.13 с⁻¹, K₄ = 16 л/моль, K₅ = 6250 л/моль, K₆ = 12.5 л/моль, K₇ = 10 л/моль (ср. экспериментальные и рассчитанные кривые на рис. 2 и 3).

Характер зависимости скорости выделения молекулярного кислорода от [P] идентичен зависимости d[ROOH]/dt от [P]. Следовательно, в скоростьюлимитирующих стадиях обоих процессов участвует один и тот же промежуточный комплекс, а именно дипероксопроизводное соединения А, содержащее одну частицу P: A · P · 2H₂O₂. Выделе-

ние диоксида может происходить при распаде этого производного:



Такой процесс подобен реакции разложения пероксида водорода каталазой. Конкуренция процессов (8) и (9) обусловлена, по-видимому, биядерностью структуры соединения А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32015а) и the Swiss National Science Foundation (грант № 20-64832.01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shilov A.E., Shul'pin G.B. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2879.
2. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes, Dordrecht, Boston, L.: Kluwer, 2000. Ch. XI (Oxidation in living cells and its chemical models). P. 466–522.
3. Solomon E.I. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 3656.
4. Merckx M., Kopp D.A., Sazinsky M.H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. English. 2001. V. 40. P. 2782.
5. Guallar V., Gherman B.F., Miller W.H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 3377.
6. Newcomb M., Shen R., Lu Y. et al. // Ibid. 2002. V. 124. P. 6879.
7. Fontecave M., Ménage S., Duboc-Toia C. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 1555.
8. van der Beuken E.K., Feringa B.L. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 12985.
9. Ménage S., Galey J.-B., Dumats J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 13370.
10. Nishino S., Hosomi H., Ohba S. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 1509.
11. Neimann K., Neumann R., Rabion A. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3575.
12. Tshuva E.Y., Lee D., Bu W., Lippard S.J. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 2416.
13. Lee D., Pierce B., Krebs C. et al. // Ibid. 2002. V. 124. P. 3993.
14. Enomoto M., Aida T. // Ibid. 2002. V. 124. P. 6099–6108.
15. Ebitani K., Ide M., Mitsudome T. et al. // Chem. Commun. 2002. V. 690.
16. Shul'pin G.B., Druzhinina A.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. V. 48. P. 333.
17. Shul'pin G.B., Nizova G.V. // Ibid. 1992. V. 47. P. 207.
18. Shul'pin G.B., Attanasio D., Suber L. // J. Catal. 1993. V. 142. P. 147.
19. Шульпин Г.Б., Амтанасио Д., Субер Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. С. 64.
20. Шульпин Г.Б., Драго Р.С., Гонзалез М. // Там же. 1996. С. 2514.
21. Shul'pin G.B., Guerreiro M.C., Schuchardt U. // Tetrahedron. 1996. V. 52. P. 13051.
22. Геррейро М.Ц., Шухардт У., Шульпин Г.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. С. 780.
23. Шухардт У., Геррейро М.Ц., Шульпин Г.Б. // Там же. С. 253.
24. Wiegardt K., Pohl K., Gebert W. // Angew. Chem. Int. Ed. English. 1983. V. 22. P. 727.
25. Lindsay-Smith J.R., Shul'pin G.B. // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 4909.
26. Шульпин Г.Б., Линдсэй-Смит Дж.Р. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. С. 2459.
27. Vaxendale J.H., Wilson J.A. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 344.
28. Харьковская Т.В., Арест-Якубович И.Л., Лунес В.В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 954.
29. Anbar M., Meyerstein D., Neta P. // J. Chem. Soc. (B). 1966. P. 742.

УДК 541.13

ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
ОЗОНА С РАСТВОРОМ ХЛОРИДА НАТРИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2003 г. В. В. Лунин, А. В. Леванов, И. В. Кусков, А. В. Зосимов, Э. Е. Антипенко

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

E-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 18.07.2002 г.

Обнаружено, что при взаимодействии озона с растворами хлоридов происходит выделение хлора в газовую фазу при $\text{pH} \leq 5.1$. Построена математическая модель, объясняющая выделение хлора при взаимодействии озона с растворами NaCl в присутствии CO_2 . С помощью модели определена константа скорости реакции $\text{Cl} + \text{O}_3$ в водном растворе.

Возможность выделения хлора при взаимодействии озона с растворами хлоридов представляет интерес с точки зрения атмосферной химии и при применении озона для водоподготовки и водоочистки. Цель работы – изучение возможности выделения хлора при взаимодействии озона с растворами хлорида натрия, исследование влияния различных параметров эксперимента на эту реакцию и определение механизма процесса выделения хлора¹. Использование диоксида углерода в наших экспериментах обусловлено, в частности, тем, что он вызывает мягкое подкисление раствора и как следствие сдвиг химического равновесия между различными формами активного хлора в сторону молекулярного хлора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили при комнатной температуре на установке, принципиальная схема которой показана на рис. 1. Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через барьерный разряд в озонаторе. Концентрацию озона на входе и выходе из реактора контролировали с помощью фотометров Медозон-254/5. Барботажный реактор представлял собой стеклянный цилиндр с впаянным в дно фильтром из пористого стекла, через который поступала исходная смесь газов. Скорость потока исходной смеси газов составляла во всех экспериментах 22 л/ч. Перед началом эксперимента в реактор помещали 170 мл 1 М водного раствора NaCl . В ходе экспериментов проводили измерения pH раствора в реакторе и определение содержания Cl_2 в смеси газов на выходе из реактора.

Качественный анализ выходящих из ректора газов проводили на масс-спектрометре Balzers PGM 407. Было обнаружено, что в выходящих газах, помимо компонентов исходной смеси, содержится молекулярный хлор Cl_2 . Других газообразных продуктов взаимодействия обнаружено не было. Концентрация Cl_2 возрастает при увеличении концентрации озона и/или CO_2 в исходной смеси газов. В отсутствие CO_2 в исходной смеси газов выделения Cl_2 не наблюдалось.

Количественное определение Cl_2 в выходящих из реактора газах проводили методом фотометрической иодометрии. Сначала смесь газов проходила через печь для разложения O_3 , а затем направлялась в ловушку с раствором KI , где происходило поглощение Cl_2 и выделение эквивалентного количества иода I_2 . Концентрацию иода в растворе в ловушке определяли на фотометре КФК-3. Подробное описание методики определения Cl_2 в смеси газов, содержащей озон, приведено в [2].

Типичные результаты экспериментов показаны на рис. 2, 3. Во всех экспериментах наблюдалось следующее явление: через ~5 мин после на-

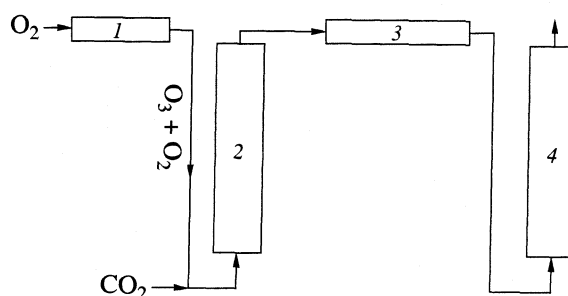


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – озонатор, 2 – барботажный реактор, 3 – печь для разложения озона, 4 – ловушка.

¹ Предварительные результаты исследований представлены в [1].

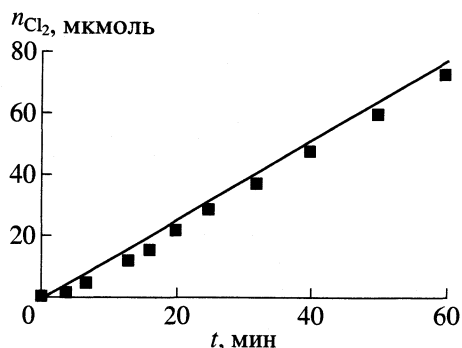


Рис. 2. Зависимость количества Cl_2 , поступившего в ловушку, от времени; точки – экспериментальные данные, линия – расчет по модели. Состав исходной смеси газов: 50 об. % CO_2 , 37 г/м³ O_3 , остальное – O_2 .

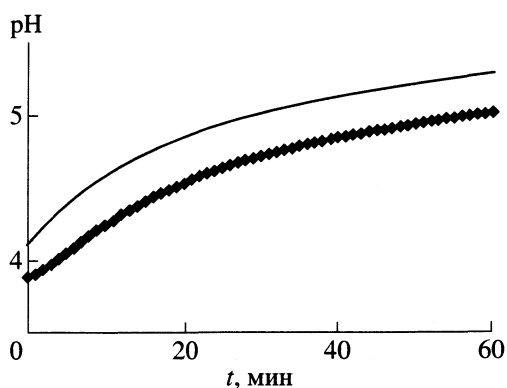


Рис. 3. Зависимости экспериментального (точки) и расчетного (линия) значения pH от времени. Состав исходной смеси газов: 50 об. % CO_2 , 37 г/м³ O_3 , остальное – O_2 .

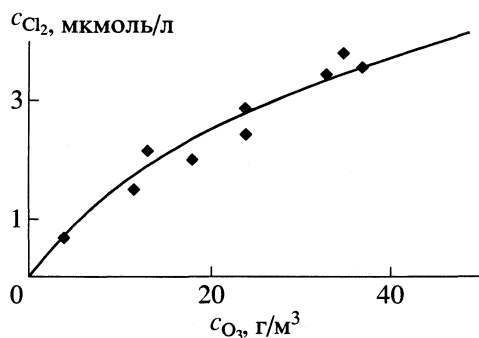


Рис. 4. Концентрация Cl_2 на выходе из реактора в зависимости от содержания озона в исходной смеси газов. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по модели. Состав исходной смеси газов: 50 об. % CO_2 , остальное – $\text{O}_3 + \text{O}_2$.

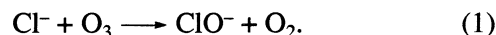
экспериментах² концентрации Cl_2 как функции содержания O_3 и CO_2 в исходной смеси газов приведены на рис. 4, 5.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

Первый этап моделирования – выбор частиц и химических реакций, включаемых в модель.

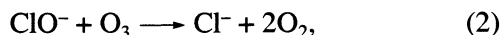
Ионы ClO^- , которые являются первичным продуктом взаимодействия озона с хлорид-ионами в водных растворах [3], могут протонироваться с образованием HOCl и/или Cl_2 , а образующиеся частицы могут претерпевать дальнейшие обратимые превращения. Чтобы выделить значимые частицы, был проведен расчет равновесного состава растворов, содержащих $\text{ClO}^-/\text{HOCl}/\text{Cl}_2$, и газовой фазы над ними. Результаты расчета показывают, что в зависимости от pH активный хлор существует в растворе в виде Cl_2 , Cl_3^- , HOCl , ClO^- . Другими соединениями хлора в положительных степенях окисления можно пренебречь. В газовой фазе при тех значениях pH раствора в реакторе, которые реализовывались в наших экспериментах, необходимо рассматривать только Cl_2 . В таблице перечислены обратимые химические реакции, включенные в модель. В модель включены также химические реакции, протекание которых контролируется кинетически.

При пропускании озона через раствор хлорида первичной реакцией является взаимодействие озона с хлорид-ионом. Считают [3], что эта реакция протекает согласно уравнению



Реакция (1) является медленной, поэтому авторы [3] смогли определить только верхнюю границу значений константы скорости: $k_1 < 0.18$ л/(моль мин) (pH 2–4, ионная сила 1–4 моль/л, 23°C)³. Одна из целей настоящего моделирования – определение значения константы скорости реакции (1).

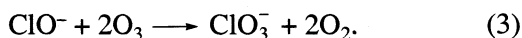
Гипохлорит-ион, который образуется в реакции (1), может вступать в достаточно быстрые реакции с растворенным озоном, приводящие к образованию хлорид- и хлорат-ионов [9]:



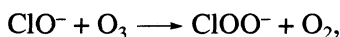
² Концентрацию хлора c_{Cl_2} в смеси газов определяли из соотношения $dn_{\text{Cl}_2}/dt = v c_{\text{Cl}_2}$, где v – скорость потока смеси газов, dn_{Cl_2}/dt – тангенс угла наклона линейного участка зависимости $n_{\text{Cl}_2}(t)$.

³ При $[\text{H}^+] > 10^{-3}$ М ионы H^+ катализируют реакцию (1) [7, 8]. В условиях наших экспериментов этим явлением можно пренебречь, поскольку величина pH всегда была больше 3.8.

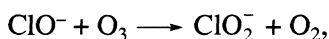
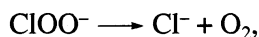
чала подачи исходной газовой смеси, зависимость количества Cl_2 , поступившего в ловушку, от времени становилась линейной (см. рис. 2). Это означало, что на выходе из реактора устанавливалась постоянная концентрация Cl_2 . Определенные в



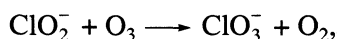
Эти реакции являются сложными и, согласно [9], протекают следующим образом:



$$k = 6600 \text{ л/(моль мин)} (25^\circ\text{C}),$$



$$k = 1800 \text{ л/(моль мин)} (25^\circ\text{C}),$$



$$k \gg 6 \times 10^5 \text{ л/(моль мин)}.$$

В условиях наших экспериментов хлорит-ион реагирует только с озоном, поскольку, во-первых, эта реакция очень быстрая, а во-вторых, из всех реакционноспособных по отношению к хлориту частиц только озон присутствует в растворе в значительных концентрациях. Таким образом, взаимодействие озона с гипохлорит-ионом можно описать с помощью реакций (2) и (3), скорость реакции (2) $w_2 = k_2[\text{ClO}^-][\text{O}_3]$, $k_2 = 6600 \text{ л/(моль мин)} (25^\circ\text{C})$, скорость реакции (3) $w_3 = k_3[\text{ClO}^-][\text{O}_3]$, $k_3 = 1800 \text{ л/(моль мин)} (25^\circ\text{C})$ [9]. Скорость убыли гипохлорит-иона в результате реакций (2) и (3) равна $(k_2 + k_3)[\text{ClO}^-][\text{O}_3]$, скорость убыли озона – $(k_2 + 2k_3)[\text{ClO}^-][\text{O}_3]$, $k_2 + 2k_3 = 7200 \text{ л/(моль мин)} (20^\circ\text{C})$, $k_2 + 2k_3 = 10200 \text{ л/(моль мин)} (25^\circ\text{C})$ [9].

Как известно, в водных растворах озон разлагается с образованием кислорода в результате сложной цепной реакции, где первая стадия – взаимодействие озона с ионом OH^- , а основной переносчик цепи – радикал OH . Эта цепная реакция ингибируется карбонат-ионами, которые связывают радикалы OH [10]. Наши эксперименты проводились при $\text{pH} < 7$, когда концентрация OH^- мала; кроме того, в ходе экспериментов через раствор пропусклась смесь газов, содержащая CO_2 , что приводило к образованию в растворе карбонат-ионов. На основании изложенного, а также данных [3, 9] можно считать, что радикалы OH не играют заметной роли в условиях наших экспериментов, и, в частности, вклад цепной реакции разложения озона с участием радикалов OH невелик. Самопроизвольное разложение озона в растворе, имеющее место в ходе наших экспериментов, мы описывали как реакцию первого порядка:



При моделировании необходимо учитывать растворение и выделение из раствора в газовую фазу следующих веществ: O_3 , CO_2 , Cl_2 . Для описа-

Химические равновесия в растворе активного хлора при 20°C (значения в скобках – при 25°C)

| Реакция | Константа равновесия |
|---|---|
| $\text{HOCl} = \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ | $K_1 = [\text{H}^+][\text{ClO}^-]/[\text{HOCl}] = 2.62 \times 10^{-8}$ (2.90×10^{-8}) моль/л [4] |
| $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl}$ | $K_2 = [\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]/[\text{Cl}_2] = 3.40 \times 10^{-4}$ (3.94×10^{-4}) моль ² /л ² [5] |
| $\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- = \text{Cl}_3^-$ | $K_3 = [\text{Cl}_3^-]/[\text{Cl}_2][\text{Cl}^-] = 0.18 \text{ л/моль}$ [6] |

ния равновесия $X(\text{г}) = X(\text{р})$ мы использовали закон Генри⁴: $H_X = [X]/c_X$. Значения констант Генри для растворения газов в 1 М водном растворе NaCl , приведенные ниже, взяты из литературы или оценены на основе литературных данных:

| | | | |
|-------|--------------|--|--|
| X | O_3 | CO_2 | Cl_2 |
| H_X | 0.20 [11–13] | 0.71 (20°C), 0.62 (25°C) [14] | 1.22 (20°C), 1.10 (25°C) [15] |

Обсудим дифференциальные уравнения, составляющие математическую модель. Назовем “концентрацией активного хлора” и обозначим через S_{Cl} сумму количеств ClO^- , HOCl , Cl_2 , Cl_3^- в жидкой фазе и Cl_2 в пузырьках, отнесенную к объему жидкой фазы:

$$S_{\text{Cl}} = [\text{ClO}^-] + [\text{HOCl}] + [\text{Cl}_2] + [\text{Cl}_3^-] + c_{\text{Cl}_2} V_{\text{г}}/V_{\text{ж}},$$

где $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости в реакторе, $V_{\text{г}}$ – объем пузырьков газа в реакторе.

В условиях наших экспериментов эти частицы обратимо переходят друг у друга, а их относительные количества вычисляются на основе условий равновесия между ними. Величину S_{Cl} можно представить как произведение концентрации гипохлорит-иона и множителя, который зависит только от $[\text{H}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$:

$$\begin{aligned} S_{\text{Cl}} &= [\text{ClO}^-] + [\text{HOCl}] + [\text{Cl}_2] + [\text{Cl}_3^-] + c_{\text{Cl}_2} V_{\text{г}}/V_{\text{ж}} = \\ &= [\text{ClO}^-] + [\text{H}^+][\text{ClO}^-]/K_1 + \\ &+ [\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-][\text{ClO}^-]/K_1 K_2 + \\ &+ K_3[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2[\text{ClO}^-]/K_1 K_2 + \end{aligned}$$

⁴ Здесь и далее через $[X]$ обозначена концентрация вещества X в растворе, моль/л, c_X – концентрация вещества X в газовой фазе, моль/л, H_X – безразмерная константа Генри вещества X .

$$\begin{aligned}
 &+ ([\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-][\text{ClO}^-]/H_{\text{Cl}_2}K_1K_2)V_r/V_{\text{ж}} = \\
 &= [\text{ClO}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \right. \\
 &+ \left. \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]}{K_1K_2} \left(1 + \frac{V_r}{V_{\text{ж}}H_{\text{Cl}_2}} + K_3[\text{Cl}^-] \right) \right\} = \\
 &= [\text{ClO}^-]A([\text{H}^+], [\text{Cl}^-]);
 \end{aligned}$$

$$A \equiv 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]}{K_1K_2} \left(1 + \frac{V_r}{V_{\text{ж}}H_{\text{Cl}_2}} + K_3[\text{Cl}^-] \right).$$

Накопление активного хлора в реакторе происходит только за счет реакции (1), а расходование – за счет реакций (2) и (3), а также за счет того, что Cl_2 переходит в газовую фазу (пузырьки) и уносится потоком газа, проходящего через реактор.

Эти процессы отражает следующее дифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned}
 dS_{\text{Cl}}/dt &= k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3] - \\
 &- (k_2 + k_3)[\text{ClO}^-][\text{O}_3] - \frac{v}{V_{\text{ж}}}c_{\text{Cl}_2}
 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}
 \frac{d\{[\text{ClO}^-]A\}}{dt} &= k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3] - \\
 &- (k_2 + k_3)[\text{ClO}^-][\text{O}_3] - \frac{v}{V_{\text{ж}}} \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]}{H_{\text{Cl}_2}K_1K_2} [\text{ClO}^-].
 \end{aligned} \quad (5)$$

В ходе решения концентрация ClO^- в растворе определялась из уравнения (5). Концентрации HOCl и Cl_3^- в растворе, Cl_2 в газовой фазе и растворе вычислялись, исходя из значения $[\text{ClO}^-]$ и условий химического и фазового равновесия:

$$\begin{aligned}
 [\text{HOCl}] &= [\text{H}^+][\text{ClO}^-]/K_1, \\
 [\text{Cl}_2] &= [\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-][\text{ClO}^-]/(K_1K_2), \\
 [\text{Cl}_3^-] &= K_3[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2[\text{ClO}^-]/(K_1K_2), \\
 c_{\text{Cl}_2} &= [\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-][\text{ClO}^-]/(H_{\text{Cl}_2}K_1K_2).
 \end{aligned} \quad (6)$$

Концентрация хлорид-иона в жидкости вычислялась на основе уравнения материального баланса, отражающего тот факт, что хлорид-ион является источником всех хлорсодержащих частиц, а исчезновение хлора из реактора происходит только за счет уноса Cl_2 потоком газа:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ж}}[\text{Cl}^-]_0 &= ([\text{Cl}^-] + [\text{ClO}^-] + [\text{HOCl}] + \\
 &+ 2[\text{Cl}_2] + 3[\text{Cl}_3^-])V_{\text{ж}} + 2c_{\text{Cl}_2}V_r + v \int_0^t 2c_{\text{Cl}_2}(\tau)d\tau.
 \end{aligned} \quad (7)$$

В наших экспериментах концентрация ионов водорода в реакционном растворе определялась содержанием CO_2 в исходной смеси газов. Концентрация ионов водорода вычислялась с использованием уравнения материального баланса

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ж}}([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]) &= \\
 = ([\text{H}^+] + [\text{HOCl}] + 2[\text{Cl}_2] + 2[\text{Cl}_3^-])V_{\text{ж}} + \\
 &+ 2c_{\text{Cl}_2}V_r + v \int_0^t 2c_{\text{Cl}_2}(\tau)d\tau
 \end{aligned} \quad (8)$$

и условий химического и фазового равновесия

$$\begin{aligned}
 K_{a1} &= [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2], \\
 K_{a2} &= [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-], \\
 K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad [\text{CO}_2] = H_{\text{CO}_2}c_{\text{CO}_2}.
 \end{aligned} \quad (9)$$

Значения констант K_{a1} , K_{a2} , K_w взяты из справочника [16].

Для концентрации растворенного O_3 справедливо следующее дифференциальное уравнение, показывающее, что озон вносится в жидкость за счет растворения озона, содержащегося в исходной смеси газов, а расходуется за счет реакций (1)–(4):

$$\begin{aligned}
 d[\text{O}_3]/dt &= \kappa(H_{\text{O}_3}c_{\text{O}_3}^0 - [\text{O}_3]) - k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3] - \\
 &- (k_2 + 2k_3)[\text{ClO}^-][\text{O}_3] - k_4[\text{O}_3],
 \end{aligned} \quad (10)$$

где $c_{\text{O}_3}^0$ – концентрация озона в исходной смеси газов.

Поскольку реакция (1), инициирующая исчезновение озона за счет взаимодействия с хлорсодержащими частицами, и реакция гибели озона (4) являются медленными, можно пренебречь диффузионными осложнениями. Скорость растворения озона записана в виде

$$\kappa(H_{\text{O}_3}c_{\text{O}_3}^0 - [\text{O}_3]),$$

где κ – удельная скорость растворения.

Использовались начальные условия

$$\begin{aligned}
 [\text{ClO}^-] &= 0, \quad [\text{O}_3] = 0, \\
 [\text{Cl}^-] &= [\text{Cl}^-]_0 = 1 \text{ М}.
 \end{aligned} \quad (11)$$

Начальные концентрации O_3 и CO_2 на входе в реактор брались равными значениям, использу-

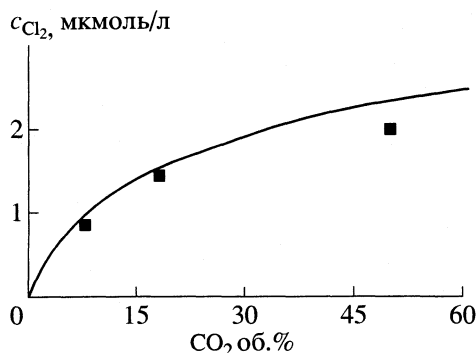


Рис. 5. Концентрация Cl₂ на выходе из реактора в зависимости от содержания диоксида углерода в исходной смеси газов. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по модели. Состав исходной смеси газов: 18 г/м³ O₃, остальное – CO₂ + O₂.

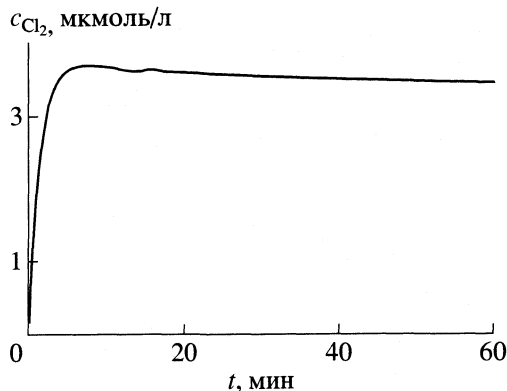


Рис. 6. Зависимость рассчитанной по модели концентрации Cl₂ в выходящих газах от времени. Состав исходной смеси газов: 50 об. % CO₂, 37 г/м³ O₃, остальное – O₂.

мым в экспериментах. Значения параметров модели $V_{ж} = 170$ мл, $V_r = 20$ мл⁵, $v = 22$ л/ч соответствовали экспериментальным значениям.

Для решения задачи (5)–(11) использовался явный метод Эйлера.

Зависимости $n_{Cl_2}(t) = v \int_0^t c_{Cl_2}(\tau) d\tau$ или усредненные значения $\bar{c}_{Cl_2} = n_{Cl_2}(T)/vT$ ($T = 60$ мин – время проведения эксперимента), рассчитанные по модели при определенных концентрациях O₃ и CO₂ в исходной смеси газов, сравнивались с экспериментальными зависимостями $n_{Cl_2}(t)$ (или экспериментальными значениями c_{Cl_2}), полученными при соответствующем составе исходной смеси.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам моделирования, в растворе быстро ($t < 1$ мин) устанавливается стационарная концентрация растворенного озона. На основании приводимых в литературе [17], а также наших собственных оценок, можно заключить, что в условиях наших экспериментов значение k_4 достаточно велико ($k \sim 500$ мин⁻¹). Константа k_4 в наших условиях не превышает 0.1 мин⁻¹ [18]. При указанных значениях констант k и k_4 величина k_4 не оказывает влияния на концентрацию растворенного озона и концентрацию Cl₂ на выходе из реактора. С высокой степенью точности стационарная концентрация растворенного озона определяется с помощью закона Генри $[O_3] = H_{O_3} c_{O_3}$.

В начальный промежуток времени концентрация Cl₂ на выходе из реактора быстро возрастает

и достигает максимального значения (за ~5 мин), а затем медленно уменьшается (за 1 ч значение c_{Cl_2} уменьшается менее чем на 10%) (см. рис. 6). При этом, начиная с некоторого момента времени, расчетные зависимости $n_{Cl_2}(t)$ с высокой точностью аппроксимировались прямыми линиями (рис. 3).

Сравнение экспериментальных данных и результатов расчета по модели позволило определить значение константы k_1 . Минимальное значение суммы квадратов относительного отклонения экспериментальных и рассчитанных по модели величин c_{Cl_2} наблюдается при $k_1 = 0.12$ л(моль мин). На рис. 4, 5 приведены значения рассчитанных по модели (с использованием величины $k_1 = 0.12$ л(моль мин)) и экспериментальных концентраций Cl₂ в выходящих газах.

На рис. 2, 3 приведены расчетные и экспериментальные данные для исходной смеси, содержащей 50 об. % CO₂ и 37 г/м³ O₃. Сдвиг расчетной зависимости $n_{Cl_2}(t)$ относительно экспериментальной (рис. 2) обусловлен некоторым несовпадением начала отсчета времени.

Отличие расчетных и экспериментальных значений pH (рис. 3) объясняется только тем, что при моделировании термодинамические активности веществ принимались равными концентрациям. Обусловлено это неопределенностью априорных оценок коэффициентов активности в растворах сложного состава и высокой ионной силы (в нашем случае ионная сила равна 1 М), а также тем, что среднеионные коэффициенты активности многих 1–1-электролитов при ионной силе 1 М близки к единице. Отметим, что введение не равных единице коэффициентов активности⁶ суще-

⁵ Величина суммарного объема пузырьков газа в реакторе V_r определялась путем измерения высоты столба жидкости в отсутствии потока газа и при пропускании через реактор смеси газов со скоростью $v = 22$ л/ч. В первом случае высота столба жидкости пропорциональна $V_{ж}$, во втором – $V_{ж} + V_r$.

⁶ Значения коэффициентов активности оценивались на основе известных теоретических зависимостей и справочных данных.

ственно уменьшает расхождение между экспериментальными и расчетными значениями рН, а также приводит к уменьшению различия между экспериментальными и расчетными значениями c_{Cl_2} . При этом оптимальная величина неизвестного параметра модели – константы k_1 , вычисляемая из условия минимальности расхождения экспериментальных и расчетных значений c_{Cl_2} , – остается прежней: $k_1 = 0.12$ л/(моль мин).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванов А.В., Громов А.Р., Антипенко Э.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2299.
2. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 3.
3. Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. // Water Res. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
4. Morris J.C. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 12. P. 3798.
5. Connick R.E., Chia Y.-T. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1280.
6. Zimmerman G., Strong F.C. // Ibid. 1957. V. 79. P. 2063.
7. Yeatts L.R.B., Taube H. // Ibid. 1949. V. 71. № 12. P. 4100.
8. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др. // Кинетика и катализ. В печати.
9. Haag W.R., Hoigné J. // Water Res. 1983. V. 17. № 10. P. 1397.
10. Nemes A., Fábíán I., van Eldik R. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 34. P. 7995.
12. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1999. С. 38.
13. Rischbieter E., Stein H., Schumpe A. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 338.
14. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1965. С. 316–317, 321.
15. Якименко Л.М., Пасманик И.М. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. М.: Химия, 1976. С. 162–164.
16. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1965. С. 80, 109.
17. Лисицын Д.М., Позняк Т.И., Разумовский С.Д. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1049.
18. Young Ku, Wei-Jeng Su, Yung-Shuen Shen // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 10. P. 3369.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЗОНОЛИЗА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2003 г. Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

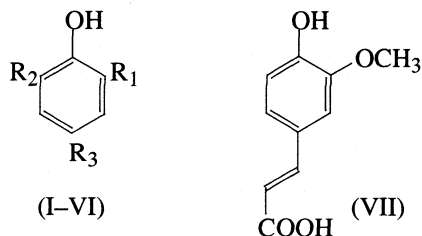
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 31.07.2002 г.

Изучена кинетика окисления озоном ряда мономерных моделей лигнина – фенола, пирокатехина, гваякола, 2,6-диметоксифенола, ванилина, ванилиновой кислоты, феруловой кислоты. Определены стехиометрические коэффициенты реакций в водных растворах при различных значениях рН. Показано, что расход озона увеличивается от 3–4 до 8–11 моль O_3 на 1 моль фенольного соединения при возрастании рН от 1.5 до 8.0. Сделан вывод, что различия в значениях стехиометрических коэффициентов в кислых и щелочных растворах связаны с различными механизмами реакции, а также с тем, что образующиеся в качестве промежуточных продуктов альдегиды предельных карбоновых кислот очень медленно реагируют с озоном в кислых растворах. Показана возможность регулирования и оптимизации процесса озонлиза фенолов.

Перспективы использования озона в процессах переработки растительного сырья требуют развития теоретических представлений о кинетике и механизме реакций озона с лигнином. Ввиду сложности химической структуры макромолекулы лигнина изучение его взаимодействия с озоном обычно проводится на модельных фенольных соединениях. Известно, что озонирование является эффективным методом окисления фенолов [1]. В процессе окисления происходит множество последовательных и параллельных реакций. Механизм и кинетика этих реакций для фенолов, моделирующих лигнин, относительно мало изучены.

Цель настоящей работы – сравнительная оценка реакционной способности по отношению к озону различных типов структурных единиц и связей макромолекулы лигнина и выяснение механизма реакции на примере ряда мономерных моделей лигнина. В качестве модельных соединений были выбраны фенол (I), пирокатехин (II), гваякол (III), 2,6-диметоксифенол (IV), ванилин (V), ванилиновая (VI) и феруловая (VII) кислоты:



Заместители K_1 – R_3 приведены в табл. 1. Соединения I–IV являются простейшими моделями трех основных типов ароматических структурных еди-

ниц макромолекулы лигнина – фенольных, гваяцильных и сирингильных [2]. Соединения V–VII моделируют гваяцильные структурные фрагменты, содержащие различные заместители в пара-положении к фенольному гидроксилу (α -положении пропановой цепи).

Одной из задач кинетического исследования было определение стехиометрических коэффициентов реакции при различных значениях рН среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы фирмы “Fluka”. Концентрацию фенолов в водных растворах варьировали в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} моль/л, необходимое значение рН поддерживали с помощью 0.2 М К,Na-фосфатного буфера. Для приготовления растворов с рН < 4 использовали фосфорную кислоту.

Таблица 1. Заместители R_1 – R_3 в соединениях I–VI

| Соединение | R_1 | R_2 | R_3 |
|------------|------------------|------------------|-------|
| I | H | H | H |
| II | OH | H | H |
| III | OCH ₃ | H | H |
| IV | OCH ₃ | OCH ₃ | H |
| V | OCH ₃ | H | CHO |
| VI | OCH ₃ | H | COOH |

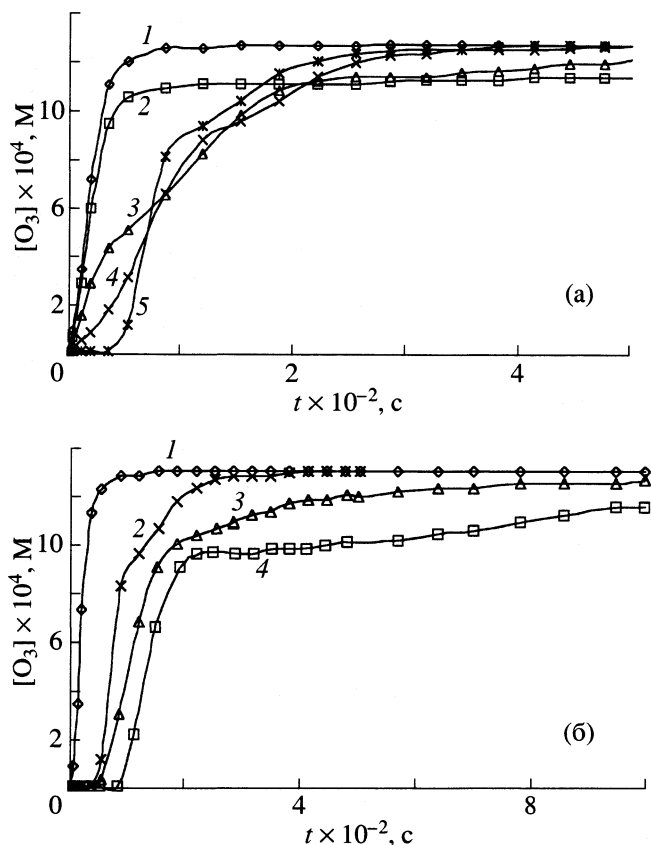


Рис. 1. Зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени при $[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М;

а – озонирование различных фенолов в кислой среде (рН 1.5): 1 – растворитель, 2 – фенол, 3 – пирокатехин, 4 – гваякол, 5 – 2,6-диметоксифенол;

б – озонирование гваякола при различных значениях рН раствора: (1 – растворитель), 2 – 1.5, 3 – 5.6, 4 – 8.0.

Озонирование проводили в барботажном реакторе в специальной установке, описанной в [3]. Озон получали из воздуха в лабораторном стеклянном озонаторе. Воздух в озонатор подавали компрессором через осушительные колонки, скорость воздушного потока регистрировали ротаметром. Озоно-воздушная смесь из озонатора поступала в реактор, который представлял собой

термостатированный стеклянный цилиндр, содержащий в нижней части газоотводную трубку со впаянным стеклянным фильтром в качестве расщекателя газовой струи. В нижней части реактора имелся кран для отбора проб реакционного раствора.

Концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора определяли спектрофотометрически по оптическому поглощению озона при 260 нм с помощью озонметра “МедОзон”. Сигнал с озонметра подавался на компьютер. Озонирование проводили при комнатной температуре, начальной концентрации озона $\approx 1 \times 10^{-3}$ моль/л и объемной скорости потока газовой смеси 9 л/ч. Объем реакционной смеси составлял 20 мл. УФ-спектры исследуемых растворов регистрировали на приборе Cary 3E Varian.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по кинетике реакции получали в виде зависимости концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени озонирования. Характерный вид кинетических кривых показан на рис. 1, из которого следует, что взаимодействие исследованных соединений с озоном является многостадийным процессом, скорость которого в значительной степени зависит как от природы окисляемого вещества, так и от рН среды.

Количество расходуемого в реакции озона определяли путем интегрирования кинетических кривых (по площади над кривой $[O_3(r)] = f(t)$) [1]. Критерием окончания реакции считали равенство концентраций озона на входе и выходе из реактора. Найденные при разных значениях рН стехиометрические коэффициенты реакций приведены в табл. 2. Было установлено, что в интервале концентраций фенолов 10^{-4} – 10^{-2} М они практически не зависят от начальной концентрации фенолов.

В кислой среде при рН 1.5 для всех исследованных соединений расход озона составляет ~ 3 моля на 1 моль окисляемого вещества за исключением феруловой кислоты, для окисления которой тре-

Таблица 2. Стехиометрические коэффициенты реакций озона с модельными соединениями лигнина ($[A]_0 = 10^{-4}$ – 10^{-2} М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М)

| Соединение | рН 1.5 | рН 5.5 | рН 8.0 | H ₂ O |
|--------------------------|-----------|-----------|------------|------------------|
| Фенол (I) | 3.1 ± 0.3 | 5.7 ± 0.5 | 7.8 ± 0.4 | 5.1 ± 0.4 |
| Пирокатехин (II) | 3.3 ± 0.4 | – | 6.0 ± 0.2 | – |
| Гваякол (III) | 3.5 ± 0.3 | 5.8 ± 0.8 | 7.9 ± 0.4 | 3.7 ± 0.5 |
| 2,6-Диметоксифенол (IV) | 2.7 ± 0.3 | 7.1 ± 0.7 | 7.9 ± 0.7 | 2.8 ± 0.2 |
| Ванилин (V) | 3.3 ± 0.1 | 7.0 ± 0.6 | 8.7 ± 0.4 | 4.7 ± 1.0 |
| Ванилиновая кислота (VI) | 2.9 ± 0.3 | 5.7 ± 0.2 | 6.7 ± 0.4 | 3.2 ± 0.4 |
| Феруловая кислота (VII) | 3.7 ± 0.5 | 6.6 ± 0.8 | 10.6 ± 0.7 | 5.1 ± 0.4 |

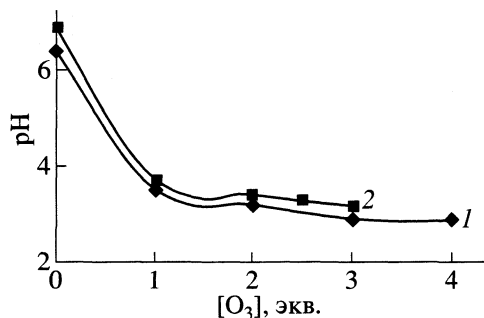


Рис. 2. Изменение pH раствора при озонировании гваякола (1) и 2,6-диметоксифенола (2) в дистиллированной воде; $[A]_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М.

буется 4 моля O_3 . С увеличением pH стехиометрические коэффициенты заметно возрастают.

Если в качестве растворителя использовать не буферный раствор, а дистиллированную воду, значение pH среды в ходе реакции резко понижается. Соответствующие данные для гваякола и 2,6-диметоксифенола приведены на рис. 2. Это происходит вследствие образования уже на начальных стадиях окисления фенолов различных органических кислот (муконовой, малеиновой, глиоксалевой, муравьиной и др.) [1, 4]. В результате стехиометрические коэффициенты для реакций, проводимых в дистиллированной воде, близки найденным в кислых средах.

Анализ изменений УФ-спектров модельных соединений в ходе озонирования и сопоставление спектральных данных с результатами исследования кинетики поглощения озона позволяют оценить количество озона, необходимое для разрушения ароматического кольца и системы сопряженных двойных связей $>C=C<$ и $>C=O$, поглощающих в области $\lambda \approx 240\text{--}350$ нм.

Для примера на рис. 3 представлена динамика спектральных изменений при озонировании гваякола. Видно, что характерный максимум при $\lambda = 275$ нм, который обусловлен поглощением ароматического кольца, в процессе озонирования смещается в коротковолновую область ($\lambda \approx 260$ нм). Интенсивность поглощения при этом сначала возрастает, а затем уменьшается. В начале реакции наблюдается также резкое возрастание поглощения в области $\lambda \approx 240$ нм, которое затем медленно падает. Изменения в УФ-спектре свидетельствуют о разрушении ароматической структуры и появлении промежуточных продуктов, которые, в свою очередь, разрушаются при дальнейшем озонировании. В качестве промежуточных соединений, поглощающих в этой области спектра можно предположить, например, производные муконовой кислоты и хиноны [1, 4–6].

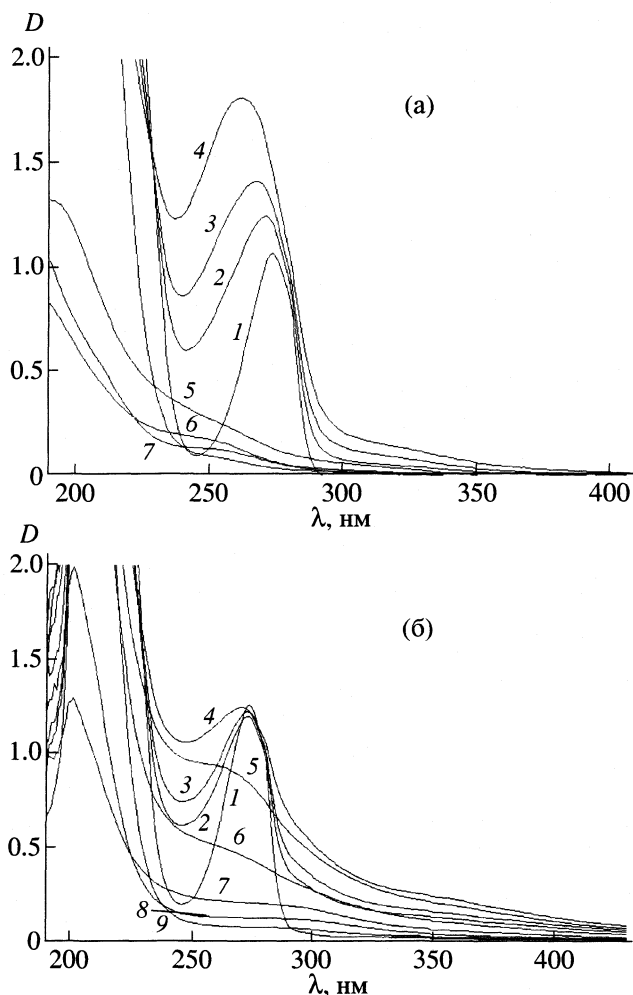


Рис. 3. Изменение УФ-спектров растворов гваякола при озонировании; ($[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М, разбавление 1 : 10); а – pH 1.5, расход озона: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1.3, 4 – 2.2, 5 – 2.7, 6 – 3.0, 7 – 3.3 экв.; б – pH 8.0, расход озона: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1.3, 4 – 2.9, 5 – 3.6, 6 – 4.4, 7 – 6.0, 8 – 7.1, 9 – 7.9 экв.

Аналогичные спектральные изменения наблюдаются при озонировании фенола, пирокатехина и 2,5-диметоксифенола. УФ-спектры ванилина, ванилиновой, а также феруловой кислоты отличаются монотонным падением оптического поглощения.

На рис. 4 для некоторых модельных соединений показана зависимость оптической плотности озонированных растворов в соответствующих максимумах поглощения от расхода озона. Из полученных результатов следует, что количество озона, необходимое для разрушения интенсивно поглощающих в области 240–380 нм соединений относительно мало зависит от pH и составляет 3 и 4 моля O_3 на моль модельного соединения при pH 1.5 и 8.0 соответственно. В случае феруловой кислоты, имеющей дополнительно неопредельную

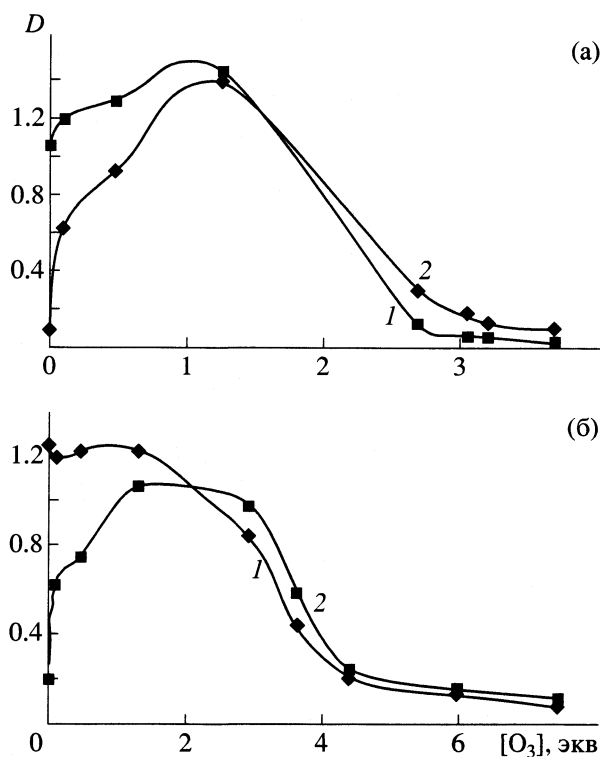


Рис. 4. Зависимости оптической плотности ($\lambda = 274$ (1) и 245 нм (2)) озонированных растворов гваякола от количества поглощенного озона при pH 1.5 (а) и 8.0 (б); $[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М, разбавление 1 : 10.

связь в боковой пропановой цепи, расход озона на соответствующие реакции увеличивается на 1 моль.

Очевидно, при окислении в кислой среде (pH 1.5) озон затрагивает в основном двойные углерод-углеродные связи, в то время как в щелочной среде реакция проходит более глубоко. Для выяснения причин наблюдаемых различий были проведены опыты, которые показали следующее. Если по окончании реакции в кислой среде (pH 1.5) значение pH раствора увеличить до 8, добавив NaOH, поглощение озона возобновится. При этом сумма затрат озона для реакций, проводимых в две стадии, сопоставима с количеством озона, расходующимся при озонировании в буфере при pH \approx 8. С другой стороны, при озонировании в щелочных

Таблица 3. Сопоставление расхода озона в реакции с фенолами при озонировании в две стадии ($[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М) и в фосфатном буфере при pH 8 (А)

| Соединение | А | І | ІІ |
|--------------------|-----|-----|-----|
| Гваякол | 7.7 | 3.1 | 5.4 |
| 2,6-Диметоксифенол | 7.8 | 2.8 | 5.8 |

Примечание. Стадия І проводилась в H₃PO₄ буфере при pH 1.5, на стадии ІІ добавлением NaOH значение pH довели до \sim 8.

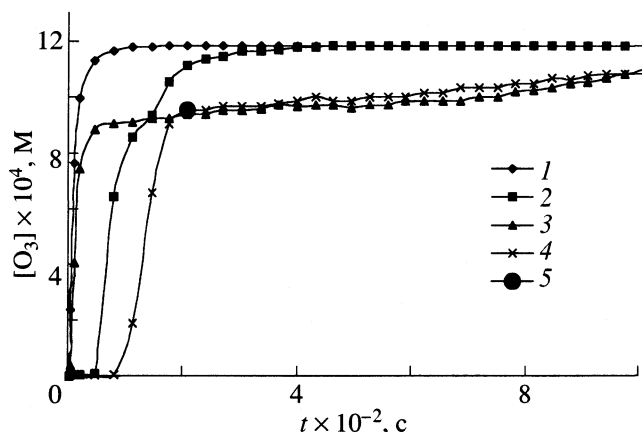


Рис. 5. Кинетика поглощения озона раствором 2,6-диметоксифенола при изменении pH в ходе озонирования ($[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М); 1 – растворитель, 2 – pH 1.5, 3 – “2” после добавления NaOH до pH \approx 8, 4 – pH 8, 5 – остановка реакции 4 после подкисления до pH \approx 2.

растворах на определенной стадии (после разрушения ароматических структур и систем сопряженных связей) реакцию можно практически остановить, подкислив раствор с помощью H₃PO₄ до pH \approx 1–2. Соответствующие данные приведены на рис. 5 и в табл. 3.

На основании полученных результатов можно заключить, что реакционная способность промежуточных продуктов, образующихся в результате окисления двойных связей ароматического кольца, сильно зависит от pH, причем в кислых растворах скорость их взаимодействия с озоном во много раз меньше, чем в щелочных. Этими продуктами согласно данным [4–6], могут быть глиоксаль, глиоксалеваая, щавелевая и другие предельные кислоты, а также их производные, в частности, метиловые эфиры. Таким образом, варьирование pH позволяет регулировать глубину окисления модельных фенольных соединений и оптимизировать расход озона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. // Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 371 с.
2. Сарканен К.В., Людвиг И. // Лигнины – структура, состав и реакции. М.: Лесная пром-сть, 1975. 613 с.
3. Бенько Е.М., Ковалева В.В., Митрофанова А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1580.
4. Bailey P.S. // Ozonation in Organic Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1982. V. 2. P. 36.
5. Moto Massatoshi, Sawada Tasuro, Nakamura Yoshitishi, Suda Hiroshi // J. Chem. Soc. Jap., Chem. And Ind. Chem. 1986. № 4. P. 545.
6. Ferron B., Crou J.P., Dore M. // Ozone Sci. and Engineering. 1995. V. 17. P. 687.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.12.038.2

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ
ФЕНОЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА–АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2003 г. К. Г. Боголицын, Н. С. Горбова, Д. С. Косяков

Архангельский государственный технический университет

E-mail: fishim@agtu.ru.

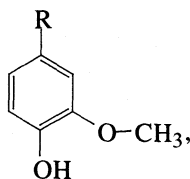
Поступила в редакцию 11.06.2002 г.

Методами потенциометрии и УФ-спектроскопии определены константы кислотной ионизации фенольных гидроксильных групп производных гваякола в смешанных растворителях вода – диметилсульфоксид и вода – диметилформамид. Проанализировано влияние природы растворителя и свойств пара-заместителей на протолитические свойства фенолов гваяцильного ряда. Показано, что изменение кислотности фенольных групп при смене состава растворителя связано как со специфической, так и неспецифической сольватацией реакционного центра.

Дипольные апротонные растворители, такие как диметилсульфоксид (ДМСО) и N,N-диметилформамид (ДМФА), а также их смеси с водой, обладающие высокой растворяющей способностью по отношению к лигнину, широко используются в химии древесины для получения препаратов нативного лигнина, изучения их физико-химических свойств, а также в качестве среды для проведения химической модификации технических лигнинов [1, 2]. В то же время до сих пор остается малоизученным вопрос о влиянии растворителя на реакционную способность фенольных структурных единиц лигнина, связанную, прежде всего с их кислотно-основными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны одиннадцать производных 2-метоксифенола, моделирующих структурные фрагменты хвойных лигнинов с различными группировками в α-положении пропановой цепи:



где R = –H (гваякол), –CO–CH₂–CH₃ (пропиованилон), –CO–CH₃ (ацетованилон), –CH=CH–CH₃ (изоэвгенол), –CH=CH–COOH (феруловая кислота), –CH₃ (креозол), –CH₂–CH=CH₂ (эвгенол), –COOH (ванилиновая кислота), –CHO (ванилин), –CH₂–OH (ванилиновый спирт), –CH(OH)–CH₂–CH₃ (α-гваяцилпропанол).

α-Гваяцилпропанол синтезирован по методике [3], остальные фенолы имеют квалификацию “purum” (Aldrich). Диметилформамид (ос.ч.) ис-

пользовался без дополнительной очистки, диметилсульфоксид (х.ч.) выдерживали над СаН₂ и перегоняли в вакууме [4].

Для определения величин рK_a использовали методики потенциометрического и спектрофотометрического титрования раствора данного соединения с концентрацией от 10⁻² до 10⁻⁵ моль/л в соответствующем растворителе гидроксидом тетраэтиламмония [5–7]. Определения проводили в стеклянной термостатированной при 25 ± 0.1°C ячейке в атмосфере аргона. УФ-спектры записывали на спектрофотометре Specord-M 40 (Carl Zeiss, Jena) в термостатируемых кварцевых кюветках. Для измерения рН использовали иономер И-130 и электродную систему из стеклянного (ЭСЛ-63-07) и насыщенного водного хлорсеребряного (ЭВЛ-1М3) электродов. Калибровку проводили непосредственно перед измерением по водным стандартам.

Полученное инструментальное значение рН пересчитывали в величину показателя активности протонов рa_{H⁺}, отнесенную к бесконечно разбавленному раствору в данном растворителе как стандартному состоянию путем введения поправки δ [8], учитывающей межфазный потенциал на границе водного и неводного растворов, а также энергию переноса протона из воды в данный растворитель:

$$p a_{H^+} = p H - \delta. \quad (1)$$

Для повышения достоверности данных проведен расчет величин рK_a всех исследуемых соединений независимым методом, основанным на сравнении измеренных инструментальных величин с аналогичными для стандартного вещества,

Значения pK_a ($-\text{OH}_{\text{фен}}$) модельных соединений в системе вода – ДМСО и вода – ДМФА (значения в скобке) при 25°C

| Соединение | Концентрация органического соразтворителя, масс. % | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| Гваякол | 10.34 (10.35) | 10.58 (10.57) | 10.88 (10.89) | 11.23 (11.26) | 11.68 (11.79) | 12.25 (12.47) | 13.02 (13.25) | 14.09 (14.33) | 15.69 (15.96) | 18.37 (18.55) |
| Крезол | 10.67 (10.66) | 10.92 (10.92) | 11.21 (11.23) | 11.57 (11.61) | 12.02 (12.09) | 12.60 (12.69) | 13.38 (13.49) | 14.46 (14.62) | 16.08 (16.44) | 18.79 (19.38) |
| Ванилин | 7.47 (7.54) | 7.66 (7.71) | 7.84 (7.90) | 8.06 (8.15) | 8.43 (8.44) | 8.69 (8.83) | 9.16 (9.33) | 9.83 (10.02) | 10.82 (11.04) | 12.37 (12.68) |
| Феруловая кислота | 9.28 (9.30) | 9.42 (9.66) | 9.81 (10.01) | 10.13 (10.28) | 10.58 (10.70) | 11.02 (11.12) | 11.59 (11.70) | 12.39 (12.64) | 14.01 (14.09) | 15.86 (16.35) |
| Ванилиновая кислота | 9.53 (9.63) | 9.63 (10.01) | 9.89 (10.43) | 10.19 (10.74) | 10.57 (11.25) | 11.37 (11.69) | 11.90 (12.45) | 12.78 (13.36) | 14.58 (14.85) | 16.54 (17.26) |
| Ванилиновый спирт | 10.14 (10.17) | 10.37 (10.42) | 10.65 (10.73) | 10.99 (11.10) | 11.42 (11.57) | 11.97 (12.16) | 12.70 (12.93) | 13.72 (14.01) | 15.20 (15.58) | 17.80 (18.12) |
| Ацетованилон | 8.24 (8.34) | 8.41 (8.51) | 8.60 (8.70) | 8.84 (8.94) | 9.15 (9.25) | 9.53 (9.63) | 10.05 (10.15) | 10.77 (10.80) | 11.83 (11.93) | 13.56 (13.68) |
| Эвгенол | 10.44 (10.53) | 10.69 (10.79) | 10.98 (11.08) | 11.34 (11.44) | 11.79 (11.89) | 12.37 (12.57) | 13.15 (13.37) | 14.23 (14.59) | 15.86 (16.20) | 18.45 (18.81) |
| Изоэвгенол | 10.31 (10.41) | 10.54 (10.64) | 10.82 (10.92) | 11.16 (11.28) | 11.59 (11.75) | 12.14 (12.34) | 12.87 (13.12) | 13.89 (14.20) | 15.43 (15.78) | 17.98 (18.34) |
| Пропиованилон | 8.29 (8.32) | 8.45 (8.49) | 8.65 (8.69) | 8.89 (8.94) | 9.20 (9.25) | 9.59 (9.67) | 10.11 (10.18) | 10.83 (10.92) | 11.92 (12.02) | 13.78 (13.88) |
| α -Гваяцилпропанол | 10.20 (10.23) | 10.44 (10.48) | 10.72 (10.76) | 11.07 (11.11) | 11.50 (11.55) | 12.05 (12.10) | 12.80 (12.85) | 13.83 (13.90) | 15.39 (15.46) | 17.98 (18.15) |

в качестве которого нами выбрана бензойная кислота [9]:

$$pK_{a(x)} = pK_{a(\text{HBz})} + \frac{E_{1/2(x)} - E_{1/2(\text{HBz})}}{0.059} = \quad (2)$$

$$= pK_{a(\text{HBz})} + pN_{1/2(x)} - pN_{1/2(\text{HBz})},$$

где $E_{1/2}$ и $pN_{1/2}$ – потенциал и pN полунейтрализации соответственно для данного соединения (x) и бензойной кислоты (HBz) в данном растворителе.

Для расчета величин pK_a использовали всю кривую титрования, статистическую обработку проводили по общепринятым методикам [10]. Погрешность определения не превышала 0.05 ед. pK .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения pK_a фенолов гваяцильного ряда представлены в таблице.

Для выявления природы сольватационных взаимодействий изучаемых фенолов со смешанными растворителями проведен анализ зависимостей величин pK_a фенольных гидроксильных групп от различных параметров растворителя, характеризующих его способность к специфическим и не-

специфическим взаимодействиям с растворенным веществом.

Зависимости показателей константы ионизации от обратной величины относительной диэлектрической проницаемости смешанного растворителя представлены на рис. 1 на примере трех модельных соединений с различными типами заместителей в пара-положении к фенольной гидроксильной группе, которые характерны для структурных единиц лигнина. Очевидно, что линейная зависимость pK_a от $1/\epsilon$, предсказываемая для случая неспецифической сольватации уравнением Борна [11], может быть приписана исследуемым соединениям лишь в определенных интервалах составов смешанного растворителя. Сравнение констант ионизации в изодиэлектрических смесях вода – ДМСО и вода – ДМФА свидетельствует о неприменимости формального электростатического подхода к описанию межмолекулярных взаимодействий в системе фенол – смешанный водно-апротонный растворитель. Так в смесях воды с диметилформамидом кислотность фенолов всегда выше, чем в смесях воды с диметилсульфоксидом с той же диэлектрической проницаемостью, при этом такое различие не может

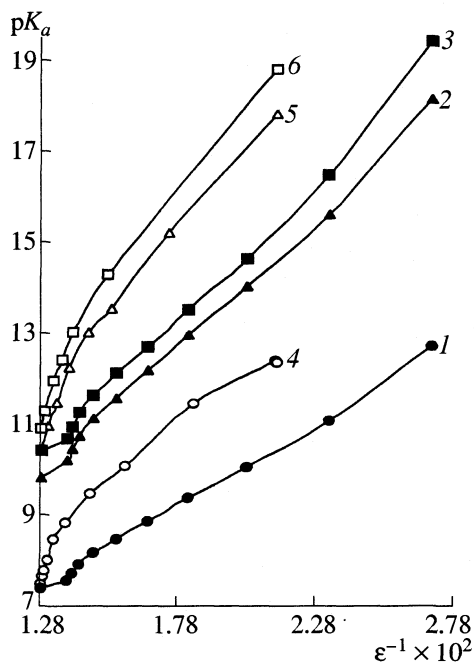


Рис. 1. Зависимости pK_a фенольных гидроксильных групп от обратной величины диэлектрической проницаемости в системе вода – апротонный растворитель: 1 – ванилин (вода–ДМФА), 2 – ванилиновый спирт (вода–ДМФА), 3 – креозол (вода–ДМФА), 4 – ванилин (вода–ДМСО), 5 – ванилиновый спирт (вода–ДМСО), 6 – креозол (вода–ДМСО).

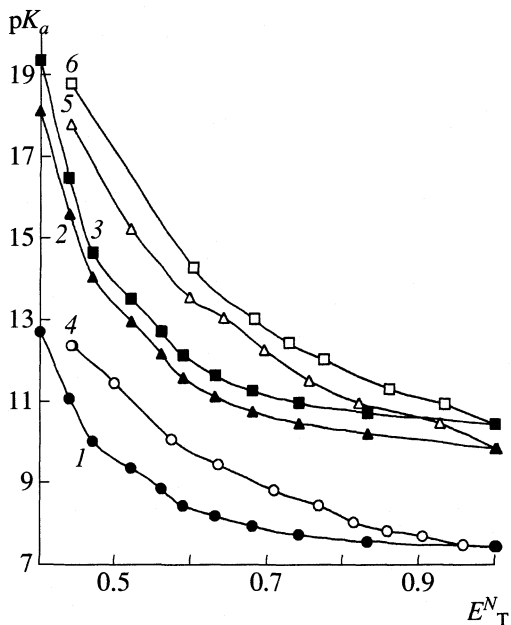


Рис. 2. Зависимости pK_a фенольных гидроксильных групп от параметра Димрота–Рейхардта в системе вода – апротонный растворитель. Обозначения см. рис. 1.

коэффициенты перед которыми характеризуют значимость параметра или его вклад в брутто-эффект среды.

быть объяснено вкладом упаковочного члена, учитывающего изменение числа молей растворителя в единице объема [12, 13].

Зависимости pK_a фенольных гидроксильных групп модельных соединений структурного звена лигнина от электроноакцепторной способности растворителя, выраженной нормализованным параметром Димрота–Рейхардта [14], представлены на рис. 2. С увеличением величины E_T^N значения констант кислотной ионизации фенолов возрастают нелинейно, причем разница между величинами pK_a в смесях воды с ДМСО и воды с ДМФА достаточно существенна и достигает максимума (1.5–2.5 ед.) при мольном соотношении компонентов растворителя 1 : 1.

В связи с вышесказанным можно утверждать, что для описания природы сольватационных эффектов в исследованных системах может применяться только многопараметровый подход, основанный на одновременном учете как неспецифических, так и специфических эффектов среды. В этом случае изменение константы ионизации при переходе от одного состава растворителя к другому должно описываться как функция четырех переменных – обратной величины диэлектрической проницаемости, поляризуемости, акцепторной и донорной способности растворителя –

В рамках данного подхода механизм влияния природы растворителя на кислотность фенолов может быть описан одновременно как с позиций классического электростатического подхода, так и с позиций образования достаточно прочных ассоциатов. Так, уменьшение диэлектрической проницаемости при переходе от воды к неводному растворителю приводит к увеличению сил электростатического притяжения между протоном и фенолят-анионом и соответственно к уменьшению константы диссоциации. Если говорить о специфических взаимодействиях, то переход от воды к диметилсульфоксиду или диметилформамиду, которые практически не обладают электроноакцепторными свойствами, приводит к резкому ослаблению сольватации фенолят-анионов, не имеющих кислых протонов, в то время как недиссоциированные молекулы могут быть вовлечены в образование комплексов с участием ОН-групп как с молекулами воды, так и апротонного растворителя, обладающих сравнимыми электронодонорными свойствами. Результатом таких взаимодействий является энергетическая дестабилизация фенолят-аниона при увеличении концентрации неводного компонента, что выражается в увеличении величины pK_a , которая по своей сути характеризует энергию Гиббса диссоциации молекул слабой кислоты. Оба указанных эффекта

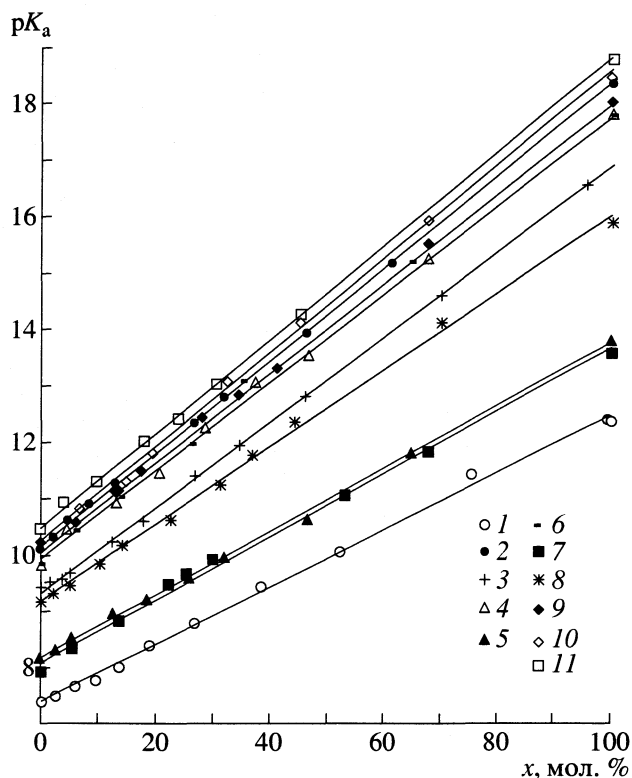


Рис. 3. Зависимости величины pK_a фенольных гидроксильных групп модельных соединений лигнина от содержания диметилсульфоксида (x) в смешанном растворителе: 1 – ванилин, 2 – гваякол, 3 – ванилиновая кислота ($-\text{OH}$), 4 – ванилиновый спирт, 5 – пропионованилон, 6 – гваяцилпропанол, 7 – ацетованилон, 8 – феруловая кислота ($-\text{OH}$), 9 – изоэвгенол, 10 – эвгенол, 11 – креозол.

действуют в одном направлении, формируя общий наблюдаемый эффект среды.

Подтверждением сделанных нами выводов является линейная зависимость (рис. 3) показателей константы ионизации фенольных гидроксильных групп от мольной доли органического компонента в смешанном растворителе (коэффициент корреляции 0.97–0.99), что соответствует проявлению однотипных взаимодействий растворенного вещества с обоими компонентами бинарного растворителя [15].

Действие неводного растворителя на кислотность замещенных фенолов тесно связано со свойствами *para*-заместителей. Так наиболее сильно от состава растворителя зависит константа ионизации соединений с неполярными заместителями в *para*-положении к фенольному гидроксилу (креозол, эвгенол, гваякол), а наименее подвержены эффектам среды кислые фенолы с электронно-акцепторными заместителями (ванилин, ацетованилон) (рис. 3).

На рис. 4 показаны зависимости найденных экспериментальных значений pK_a от σ -констант

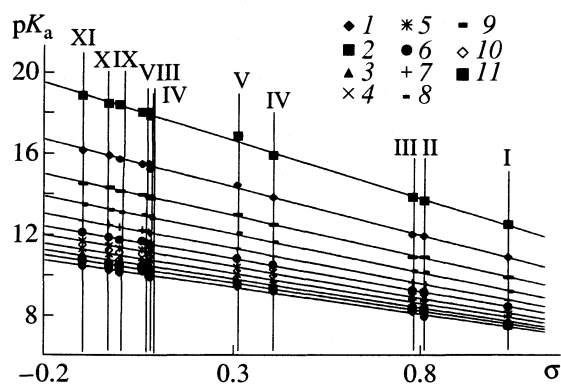


Рис. 4. Зависимости величины pK_a фенольного гидроксила от константы Гаммета (σ) *para*-заместителя в гваяцильном ядре для смесей вода–ДМСО (вода (1); 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11) мас. % ДМСО). Номера точек соответствуют следующим соединениям: I – ванилин, II – ацетованилон, III – пропиованилон, IV – феруловая кислота ($-\text{OH}_{\text{Фен}}$), V – ванилиновая кислота ($-\text{OH}_{\text{Фен}}$), VI – ванилиновый спирт, VII – α -гваяцилпропанол; VIII – изоэвгенол, IX – гваякол; X – эвгенол, XI – креозол.

para-заместителей [16]. В каждом растворителе для всех фенольных соединений, точки в пределах ошибки опыта укладываются на прямую, т.е. налицо обычное влияние *para*-заместителей на кислотную ионизацию фенольного гидроксила и подчинение системы уравнению Гаммета. На основании полученных данных нами впервые определены значения σ -констант для заместителей в феруловой кислоте (0.41), ацетованилоне (0.81) и эвгеноле (–0.03). По тангенсу угла наклона полученных прямых рассчитаны значения ρ реакции депротонирования ряда производных гваякола. В водном растворе полученное значение ($\rho = 2.62$) хорошо согласуется с литературными данными [15, 17].

Установлено, что переход от воды к апротонному растворителю приводит к значительному возрастанию реакционных постоянных, линейно зависящих от мольной доли неводного компонента в смешанном растворителе (рис. 5). Наблюдаемая нами зависимость может быть объяснена действием нескольких факторов: во-первых, изменение диэлектрических характеристик растворителя может оказывать влияние на индукционную проводимость структурного фрагмента между заместителем и реакционным центром, изменяя тем самым интенсивность электростатического влияния заместителя; во-вторых, изменение величины ρ может быть связано с пересольватацией заместителей с соответствующим изменением их σ -констант.

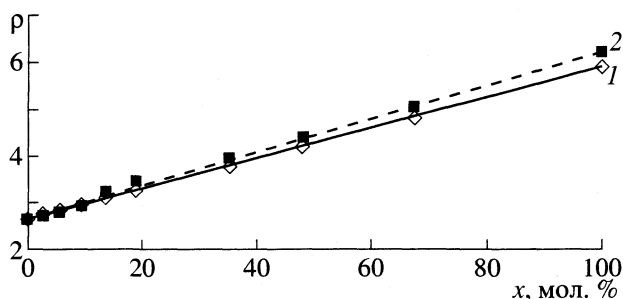


Рис. 5. Зависимости реакционной константы депротонирования от мольной доли органического соразтворителя (x) при 25°C:
1 – вода–ДМСО; 2 – вода – ДМФА.

В то же время вопрос о влиянии среды на распространение электронных эффектов вдоль σ -связи является спорным, а выраженные специфические сольватационные эффекты пара-заместителей должны были бы приводить к отклонению точек соответствующих наиболее полярным заряженным группам от линейной зависимости. Поэтому можно утверждать, что в рассматриваемой нами системе определяющая роль принадлежит третьему эффекту – изменению сольватационного состояния заряженной формы реакционного центра, то есть кислородного атома фенолят-аниона. При этом изменение донорно-акцепторных характеристик заряженной формы реакционного центра должно быть обусловлено в первую очередь специфической сольватацией, например, за счет водородных связей [15]. Наблюдаемый эффект тесно связан с дифференцирующим действием растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-97502).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина: М.: Лесная промышленность, 1964. 540 с.
2. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994. 288 с.
3. Закус Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина. Рига: Зинатне, 1980. 288 с.
4. Reddy T.V. // Pure and applied Chemistry. 1971. V. 25. P. 459.
5. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. 1964. 179 с.
6. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. // Изв. ВУЗов. Лесной журнал. 2000. № 4. С. 111.
7. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. // VIII Международная конф. “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. Тез. докл. Иваново. 8–11 октября 2001 г. С. 29.
8. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
9. Спирина С.В. Кислотность разбавленных растворов в системах пропанол-2 – вода и диметилсульфоксид – вода: Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Харьков. 1975. 28 с.
10. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
11. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
12. Ионная сольватация / Под ред. Г.А. Крестова, Н.П. Новоселова, И.С. Перелыгина и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
13. Белеванцев В.И., Федоров В.А. // Координац. химия. 1977. Т. 3. Вып. 5. С. 638.
14. Krygowski T.M., Wrona P.K., Zielkowska U., Reichardt C. // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 20. P. 4519.
15. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
16. Барлин Д.Б., Перрен Д.Д. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1303.
17. Справочник химика. Т. 3. Л.: Химия, 1964. 1005 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 543.42.062:547.466

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДЕ

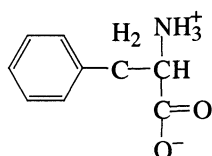
© 2003 г. Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.09.2001 г.

Методом калориметрии получены термохимические характеристики растворения фенилаланина в воде. Показано, что процесс растворения в выбранном диапазоне концентраций эндотермичен. Установлено, что с ростом концентрации ароматической аминокислоты уменьшается эндотермичность процесса. Сделан вывод о преобладающей роли гидрофобного эффекта при растворении фенилаланина.

Межмолекулярные взаимодействия в системе вода–аминокислота, как известно, определяют растворимость цвиттерлита и способность вступать в различные биологические превращения [1]. Характер взаимодействия аминокислот с водой определяется строением бокового радикала и размерами молекул [2]. Термохимические исследования растворения биологически активных веществ в воде позволяют получить сведения о термодинамических свойствах растворов аминокислот и влиянии гидрофильной и гидрофобной составляющих гидратации на изменение структуры растворителя. В литературе представлены численные значения теплоты растворения для отдельных аминокислот [3, 4]. В [5] приведены результаты по термодинамике растворения цистеина в воде. Настоящая работа является продолжением исследования термодинамических характеристик растворения аминокислот, как объективных показателей взаимодействий, протекающих в растворе. В качестве объекта исследования выбрана малорастворимая (0.179 моль/кг при 473 К) ароматическая аминокислота фенилаланин, для которой



впервые изучена зависимость термохимических характеристик от концентрации аминокислоты. В нейтральном водном растворе Phe присутствует в виде биполярного иона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали аминокислоту фирмы "Reanal" (Венгрия) и бидистиллированную воду с удельной электропроводностью не более $1.4 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Энтальпию растворения аминокислоты определяли на дифференциальном микрокалориметре МИД-200 при 298 К.

Исследуемый образец аминокислоты массой от 0.8 до 8.3×10^{-2} г, взвешенный с точностью до ± 0.0002 г, помещали в тонкостенную ампулу, которую погружали в воду объемом 50 мл и оставляли термостатироваться в адиабатическом калориметре. После этого ампулу разбивали специальным штоком, и навеска аминокислоты высыпалась в воду. Момент установления равновесия в результате перераспределения молекул аминокислоты в растворе определяли по выходу термохимической кривой на нулевую линию [6]. Ошибка калориметрических измерений не превышала 2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены термокинетические кривые растворения фенилаланина в воде. Растворение фенилаланина в выбранном диапазоне концентраций протекает с поглощением тепла. Анализ полученных термокинетических характеристик позволил выявить ряд особенностей в кинетике растворения фенилаланина. В отличие от цистеина [5], для которого максимум теплопоглощения наблюдается в начальный период растворения (1–2 мин), максимальная интенсивность термоэффекта растворения Phe приходится на 10–12 мин процесса. В предыдущем исследовании было показано, что интенсивность теплопоглощения и длительность процесса растворения цистеина возрастают с ростом концентрации. Увеличение концентрации фенилаланина от 2.6×10^{-3} до 10.9×10^{-3} моль/дм³ приводит к понижению интенсивности максимума теплопоглощения в 3.5 раза. Следует отметить, что в данном диапазоне концентраций фенилаланина величина максимальной интенсивности термоэффекта изменяется пропорционально росту концентрации фенилаланина (рис. 2), при этом однозначной зависимости между концентрацией аминокислоты и длительностью процесса не наблюдается. Различие в термокинетических характеристиках растворения цистеина и фенилаланина может быть обусловлено

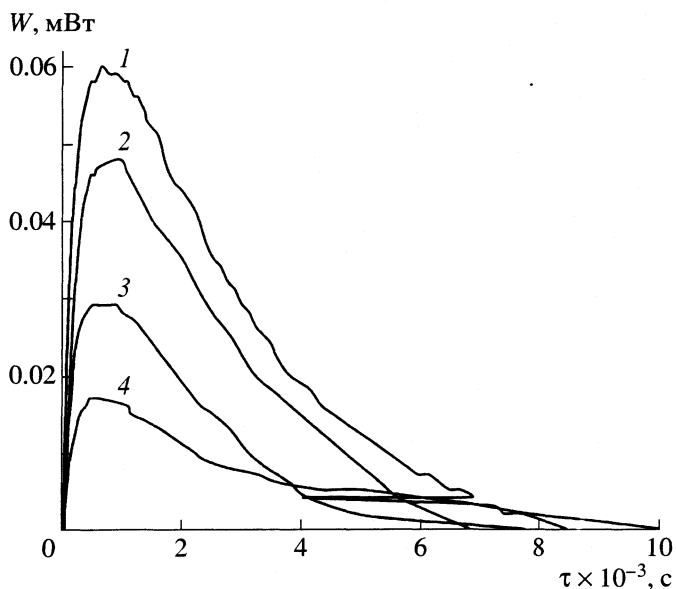


Рис. 1. Термокинетические кривые растворения фенилаланина в воде при образовании раствора с концентрацией, моль/кг: 1 – 2.6×10^{-3} , 2 – 5.1×10^{-3} , 3 – 7.9×10^{-3} , 4 – 10.9×10^{-3} .

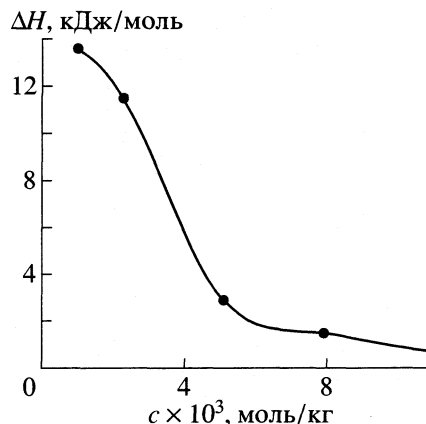


Рис. 2. Зависимость величины мгновенного теплового потока от концентрации образующегося раствора.

характером структурных изменений воды под влиянием аминокислоты.

Рассчитанные на основании экспериментальных данных энтальпии растворения фенилаланина при различных концентрациях аминокислоты представлены ниже:

| $c \times 10^3$, моль/кг | 1.0 | 2.6 | 5.1 | 7.9 | 10.9 |
|---------------------------|------|------|-----|-----|------|
| ΔH , кДж/моль | 13.9 | 11.7 | 2.9 | 1.1 | 0.8 |

Полученные результаты позволили проанализировать концентрационную зависимость энтальпии растворения аминокислоты. На рис. 3 приведена изотерма растворения фенилаланина, которая представляет собой кривую с непрерывно убывающей эндотермичностью по мере увеличения концентрации аминокислоты. Максимальная эндотермичность процесса и незначительное изменение величины ΔH от концентрации в области концентраций фенилаланина от 1.0×10^{-3} до 2.6×10^{-3} моль/дм³ свидетельствует о том, что энергетические затраты системы, связанные с разрушением кристаллической решетки аминокислоты и разрушающим влиянием цвиттерионной группировки на структуру воды превышают стабилизирующее воздействие углеводородного радикала аминокислоты [7].

В области концентраций от 2.6×10^{-3} до 5.1×10^{-3} моль/дм³ зависимость энтальпии растворения от концентрации имеет характер, близкий к линейному. Наблюдаемое уменьшение эндотермичности с ростом концентрации фенилаланина,

вероятно, обусловлено стабилизацией структуры воды под действием углеводородного радикала аминокислоты [8]. Уменьшение подвижности молекулы воды может быть результатом увеличения числа водородных связей типа $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ в гидратной оболочке, окружающей находящуюся в растворе молекулу аминокислоты [9]. Можно полагать, что при растворении ароматической аминокислоты с ростом ее концентрации соотношение вкладов в гидратацию фенилаланина смещается в пользу гидрофобного. Участок изотермы с незначительными изменениями величины ΔH растворения от концентрации ($\geq 5.1 \times 10^{-3}$ моль/дм³) характеризуется энергетическим динамическим равновесием, когда эндоэффект разрушения кристаллической решетки аминокислоты компенсируется экзоэффектом, обусловленным гидрофобной гидратацией аминокислоты и структурированием воды под ее влиянием.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преобладающей

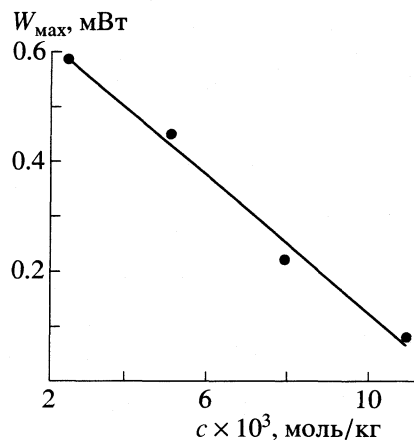


Рис. 3. Изотерма растворения фенилаланина в воде.

роли гидрофобного эффекта при растворении фенилаланина, как суммы взаимодействий, связанных с перестройкой структуры воды под влиянием гидрофобного радикала ароматической аминокислоты, и коррелируют с растворимостью фенилаланина. Малая растворимость ароматической аминокислоты и незначительное взаимодействие ее с молекулами воды в широком интервале ее активности [10] свидетельствуют о том, что молекулы Phe могут лишь размещаться в крупных полостях, образующихся за счет двух и более кластеров воды [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюга Г., Пенни К. Биоорганическая химия. М.: Мир, 1983. 512 с.
2. Абросимов В.К., Сибрина Г.И. // Журн. структур. Химии. 1990. Т. 31. № 3. С. 60.
3. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Перегудов Ю.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2269.
4. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
5. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
6. Амелин В.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 102 с.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
8. Букин В.А., Сарвазян А.П., Харакоз Д.П. // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 45.
9. Рейхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
10. Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Селеменев В.Ф., Шепелева О.А. // Хим. фарм. журн. 2001. Т. 35. № 4. С. 44.

ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ *n*-АЛКАНОВ
В H/D-ИЗОТОПОМЕРАХ ВОДЫ

© 2003 г. Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, В. К. Абросимов

E-mail: evi@isc-ras.ru

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 16.10.2001 г.

На основании анализа имеющихся в литературе данных по растворимости метана, этана, пропана, *n*-бутана и тетрафторметана в обычной и тяжелой воде при 278.15–318.15 К и 0.1 МПа рассчитаны H/D-изотопные эффекты в термодинамических характеристиках гидратации исследованных газообразных углеводородов. Для интерпретации структурных изменений растворителя, индуцированных процессом образования сольватоконплекса углеводород – изотопмер воды, использованы молекулярно-термодинамические концепции “псевдохимического потенциала” и “канонических ансамблей”. Сделан вывод о том, что уменьшение предельной концентрации газа в воде является следствием усиления его структурирующего влияния на растворитель, обусловленного гидрофобной гидратацией; особенности гидратации метана и *n*-бутана связаны с конфигурационными эффектами в растворе.

Экспериментальное и теоретическое изучение водных растворов газообразных (в индивидуальном состоянии) *n*-алканов (А) имеет важное значение для понимания природы эффекта гидрофобной гидратации неполярных неэлектролитов или их молекулярных фрагментов (углеводородных радикалов). Кроме того, сведения о термодинамических свойствах системы А – H₂O (L_H) необходимы для развития модельных представлений о гидрофобных взаимодействиях в биологических активных водных средах.

Значительный прогресс в понимании природы структурных преобразований, происходящих в водной среде под влиянием растворенных газообразных *n*-алканов, внесли появившиеся в последнее время данные по компьютерному моделированию исследуемых бинарных систем. Наиболее значимые результаты отражены в [1, 2]. Достаточно полную информацию о термодинамических эффектах гидратации А можно получить из экспериментальных данных по растворимости исследуемых газообразных веществ в воде при различных температурах.

Интерпретация интегральных термодинамических характеристик гидратации на молекулярном уровне сопряжена с определенными трудностями, которые частично удается решить при использовании метода H/D-изотопного замещения [3–7]. Замена протонов дейтронами в молекулах вещества относится к разряду тонких воздействий, которые, однако индуцируют надежно измеряемые изменения (H/D-изотопные эффекты) в структурно-термодинамических параметрах системы.

Цель данной работы – анализ данных по растворимости газов ряда CH₄ – *n*-C₄H₁₀ в H₂O и D₂O (L_D) с применением единого термодинамического подхода для интерпретации экспериментальных результатов. Это позволило получить количественные характеристики влияния изотопного замещения на структурные параметры системы L_{H(D)} + А путем применения некоторых известных молекулярно-термодинамических моделей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Имеющиеся в литературе данные по растворимости метана, этана, пропана, *n*-бутана и тетрафторметана в H/D-изотопмерах воды при $p_{\text{общ}} = 1$ атм (101325 Па) и 278.15–318.15 К немногочисленны и весьма противоречивы. Отобранные на основании экспертной оценки результаты экспериментальных измерений сведены нами в единую для каждой системы выборку и обработаны методом наименьших квадратов с применением модели [8, 9], наиболее адекватно восстанавливающей температурную зависимость растворимости А в L:

$$\ln \beta_A^c = a_0 + a_1 100/T + a_2 \ln(T/100), \quad (1)$$

где β_A^c – коэффициент абсорбции Бунзена, расчет которого (в зависимости от способа выражения концентрации исходного значения растворимости А) производился по формуле [3]

$$\begin{aligned} \beta_A^c &= L_A^c (273/T) [z_A^0/z_A(T, p)] = \\ &= x_A V_A^* z_A^0 / [(1 - x_A) V_L z_A(T, p)]. \end{aligned} \quad (2)$$

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1) при 278.15 К ≤ T ≤ 318.15 К

| A | -a ₀ | a ₁ | a ₂ | σ* | n | Ссылка |
|----------------------------------|-----------------|----------------|----------------|--------|----|-----------|
| H ₂ O | | | | | | |
| CH ₄ | 66.8985 | 99.0006 | 27.6666 | 0.0151 | 30 | [8,11,12] |
| C ₂ H ₆ | 86.9991 | 131.839 | 36.2413 | 0.0161 | 28 | [8,11,12] |
| C ₃ H ₈ | 103.116 | 156.414 | 43.2372 | 0.0020 | 9 | [8] |
| n-C ₄ H ₁₀ | 125.023 | 190.034 | 52.7062 | 0.0561 | 20 | [13–16] |
| CF ₄ | 92.8636 | 133.997 | 38.9656 | 0.0159 | 20 | [4,8,11] |
| D ₂ O | | | | | | |
| CH ₄ | 62.5921 | 93.6563 | 25.4151 | 0.0124 | 16 | [4,8,11] |
| C ₂ H ₆ | 88.8879 | 135.219 | 36.9787 | 0.0177 | 14 | [4,11,12] |
| C ₃ H ₈ | 115.075 | 174.224 | 48.7610 | 0.0277 | 13 | [4,8] |
| n-C ₄ H ₁₀ | 146.099 | 220.044 | 62.8628 | 0.0198 | 8 | [13,14] |
| CF ₄ | 95.2076 | 140.589 | 39.1571 | 0.0342 | 12 | [8,11,15] |

Обозначения: σ – стандартное отклонение результатов аппроксимации, n – число экспериментальных значений β_A^c при погрешности измерений 0.2–0.6 %.

Здесь L_A^c – концентрационный коэффициент растворимости Оствальда, представляющий собой отношение объема чистого газа v_A, абсорбированного в растворителе L_{H(D)} при температуре опыта T и p_A = p_{общ} = 101 325 Па, к объему дегазированного растворителя при T и p_{общ}; V_A^{*} – реальный молярный объем газа при нормальных условиях; x_A – молярная доля газа в растворе; V_L =

= M_L/ρ_L (M_L и ρ_L – молярная масса и плотность изотомера растворителя соответственно) – молярный объем H(D)-изотомера растворителя; z_A(T, p) и z_A^o – коэффициенты сжимаемости “реального” газа. Последние величины вычислялись по методу Ли–Кеслера [10].

Коэффициенты a_i уравнения (1) для всех исследуемых систем представлены в табл. 1. Для оценки термодинамических характеристик растворения (сольватации) газа Δ_{sol}Y(≡ G^o, S^o, H^o, C_p^o)_A в обычной и тяжелой воде применялась шкала сольвомолярности [3]¹. Расчет производился по формуле [3]:

$$c_{sm, A} = 55.50843 V_L \beta_A^c / V_A^*, \quad (3)$$

где множитель 55.50843 (численно равный количеству вещества H₂O в 1 кг воды) вводится в качестве нормирующего из соображений удобства для того, чтобы в водном растворе соблюдалось равенство между c_{sm, A} и молярностью c_{m, A}. Результаты расчетов по (3) с использованием данных табл. 1 приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические характеристики сольватации A в L_{H(D)} были вычислены по методу Кларка и Глу [19]. В основу метода [19] положены до-

Таблица 2. Растворимость газообразных алифатических углеводородов и тетрафторметана c_{sm, A} × 10³ в обычной и тяжелой воде при 101 325 Па

| T, К | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | CF ₄ |
|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| H ₂ O | | | | | |
| 278.15 | 2.219 | 3.609 | 3.208 | 2.873 | 0.3584 |
| 288.15 | 1.716 | 2.508 | 2.100 | 1.727 | 0.2669 |
| 298.15 | 1.396 | 1.865 | 1.490 | 1.144 | 0.2124 |
| 308.15 | 1.187 | 1.472 | 1.134 | 0.8255 | 0.1792 |
| 318.15 | 1.051 | 1.226 | 0.9183 | 0.6421 | 0.1592 |
| D ₂ O | | | | | |
| 278.15 | 2.421 | 3.933 | 3.548 | 3.205 | 0.4498 |
| 288.15 | 1.847 | 2.686 | 2.258 | 1.896 | 0.3103 |
| 298.15 | 1.479 | 1.968 | 1.571 | 1.251 | 0.2300 |
| 308.15 | 1.237 | 1.534 | 1.181 | 0.9095 | 0.1817 |
| 318.15 | 1.076 | 1.262 | 0.9511 | 0.7202 | 0.1518 |

Примечание. Значения c_{sm, A} вычислены с использованием данных ρ_L для H₂O и D₂O из [17] и значений V_A^{*}, дм³/моль = 22.36 (CH₄), 22.16 (C₂H₆), 22.00 (C₃H₈), 21.50 (n-C₄H₁₀), 22.336 (CF₄) из [18].

¹ Сольвомолярность c_{sm, A} является рациональным способом выражения концентрации (в данном случае – растворимости A), позволяющим сохранять постоянство отношения количества вещества (числа молекул) растворенного газа к количеству вещества (числу молекул) растворителя при переходе от одного изотомера (L_H) к другому (L_D).

пущения о том, что, во-первых, константа равновесия K_c между жидкой и парогазовой фазами системы $L + A$ является аналитической непрерывной монотонной функцией температуры, и, во-вторых, $\Delta_{\text{sol}} H_A^\infty$ и $\Delta_{\text{sol}} C_{p,A}^\infty$ при температуре T и постоянном давлении могут быть разложены в ряд Тейлора относительно некоторой температуры сравнения Θ (в пределах изучаемого температурного диапазона):

$$R \ln K_c (\equiv c_{\text{sm}, A}) = b_0 + b_1 [1/\Theta - 1/T] + b_2 [\Theta/T - 1 + \ln(T/\Theta)], \quad (4)$$

где $b_0 = -\Delta_{\text{sol}} G_A^\ominus(\Theta)/\Theta$, $b_1 = \Delta_{\text{sol}} H_A^\infty(\Theta)/\Theta$, $b_0 + b_1 = \Delta_{\text{sol}} S_A^\ominus(\Theta)$, $b_2 = \Delta_{\text{sol}} C_{p,A}^\infty(\Theta) \approx \text{const}$. Коэффициенты b_j уравнения (4) представлены в табл. 3.

При выбранном для растворов $L_{\text{H(D)}} + A$ "несимметричном" способе стандартизации (жидкофазной системы) величины $\Delta_{\text{sol}} G_A^\ominus$ и $\Delta_{\text{sol}} S_A^\ominus$ не являются унитарными, т.е. независимыми от числа частиц A в единице объема растворителя. В отличие от указанных термодинамических характеристик, $\Delta_{\text{sol}} H_A^\infty$ и $\Delta_{\text{sol}} C_{p,A}^\infty$ (отнесенные к состоянию бесконечного разведения по условиям стандартизации) не зависят от выбора концентрационной шкалы [3, 20]. Исходя из этого, нами проведено сравнение $\Delta_{\text{sol}} H_A^\infty$ и $\Delta_{\text{sol}} C_{p,A}^\infty$ в L_{H} , полученных из данных табл. 3 и методами прецизионной калориметрии (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что рассчитанные нами термодинамические характеристики гидратации рассматриваемых газов вполне удовлетворительно согласуются с надежными результатами термохимических определений. Как мы уже отмечали выше, главным достоинством и преимуществом метода H/D -изотопного замещения перед другими является то, что он дает возможность получить достоверную информацию о структурных изменениях в исследуемой системе при рассмотрении ее в рамках единого (для H - и D -изотопмеров) термодинамического подхода. Количественная оценка изменений, производимых молекулами растворенного неполярного вещества в растворителе, может быть произведена на основе предложенной авторами [23, 24] концепции "псевдохимического потенциала".

В соответствии с указанной концепцией, изменение стандартной энергии Гиббса при переносе моля A из одного растворителя в другой (например, $L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}$) выражается соотношением

$$\Delta_{\text{tr}} \Delta_{\text{sol}} G_A^{*,\ominus}(A, L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}) = \Delta_{\text{tr}} \Delta_{\text{sol}} G_A^\ominus(A, L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}) - RT[\rho_{L_{\text{D}}} M_{L_{\text{H}}} / (\rho_{L_{\text{H}}} M_{L_{\text{D}}})]. \quad (5)$$

Таблица 3. Параметры (4) для систем $\text{H}_2\text{O} (\text{D}_2\text{O}) - n$ -алкан ($\text{C}_1 - \text{C}_4$), CF_4

| T, K | $-b_0$ | | $-b_1$ | | $-b_2$ | |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | L_{H} | L_{D} | L_{H} | L_{D} | L_{H} | L_{D} |
| CH₄ | | | | | | |
| 278.15 | 51.81 | 50.08 | 65.83 | 68.91 | | |
| 288.15 | 52.94 | 52.34 | 55.26 | 58.80 | | |
| 298.15 | 54.66 | 54.18 | 45.40 | 49.38 | 239 | 222 |
| 308.15 | 56.01 | 55.66 | 36.18 | 40.57 | | |
| 318.15 | 57.02 | 56.83 | 27.54 | 32.31 | | |
| C₂H₆ | | | | | | |
| 278.15 | 46.76 | 46.05 | 92.71 | 96.92 | | |
| 288.15 | 49.79 | 49.22 | 78.73 | 82.55 | | |
| 298.15 | 52.25 | 51.80 | 65.69 | 69.15 | 310 | 317 |
| 308.15 | 54.22 | 53.88 | 53.50 | 56.62 | | |
| 318.15 | 55.74 | 55.50 | 42.07 | 44.88 | | |
| C₃H₈ | | | | | | |
| 278.15 | 47.74 | 46.91 | 108.0 | 115.5 | | |
| 288.15 | 51.27 | 50.66 | 91.48 | 97.13 | | |
| 298.15 | 54.12 | 53.68 | 76.05 | 79.97 | 369 | 415 |
| 308.15 | 56.39 | 56.05 | 61.61 | 63.92 | | |
| 318.15 | 58.14 | 57.85 | 48.09 | 48.88 | | |
| C₄H₁₀ | | | | | | |
| 278.15 | 48.66 | 47.75 | 129.8 | 135.3 | | |
| 288.15 | 52.89 | 52.12 | 109.8 | 112.1 | | |
| 298.15 | 56.31 | 55.57 | 91.08 | 90.50 | 450 | 532 |
| 308.15 | 59.03 | 58.22 | 73.58 | 70.30 | | |
| 318.15 | 61.12 | 60.16 | 57.19 | 51.37 | | |
| CF₄ | | | | | | |
| 278.15 | 65.97 | 64.08 | 76.51 | 94.95 | | |
| 288.15 | 68.42 | 67.16 | 62.31 | 79.97 | | |
| 298.15 | 70.32 | 69.65 | 49.06 | 66.00 | 333 | 337 |
| 308.15 | 71.73 | 71.61 | 36.67 | 52.94 | | |
| 318.15 | 72.71 | 73.11 | 25.06 | 40.69 | | |

Примечание. Для расчета использованы данные табл. 2. Единицы измерения b_j – Дж/(моль К).

Величина $\Delta_{\text{sol}} G_A^{*,\ominus}$ в (5) включает все эффекты, производимые взаимодействием между A и внешним (сольватным) окружением, включая влияние молекулярной организации L на собственные степени свободы растворенного вещества.

С другой стороны, основываясь на данных статистико-термодинамического анализа, авторы [23, 24] установили, что

$$\Delta_{\text{tr}} \Delta_{\text{sol}} G_A^{*,\ominus} = (E_{\text{D}} - E_{\text{H}}) [\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N], \quad (6)$$

Таблица 4. Изменения молярных энтальпии и изобарной теплоемкости при растворении газообразных *n*-алканов в воде. Сравнение численных значений, полученных методами калориметрии (I) и растворимости газов (II) при 298.15 K

| A | $-\Delta_{\text{sol}} H_A^\infty$, кДж/моль | | | $\Delta_{\text{sol}} C_{p,A}^\infty$, Дж/(моль K) | |
|--------------------------------|--|--------------|-------|--|-----|
| | I [21] | I [22] | II | I [21] | II |
| CH ₄ | 13.06 ± 0.15 | 13.18 ± 0.07 | 13.53 | 242 ± 6 | 239 |
| C ₂ H ₆ | 19.30 ± 0.12 | 19.52 ± 0.12 | 19.59 | 317 ± 10 | 310 |
| C ₃ H ₈ | 22.90 ± 0.08 | 23.27 ± 0.26 | 22.67 | 389 ± 20 | 369 |
| C ₄ H ₁₀ | 25.93 ± 0.08 | 25.92 ± 0.17 | 27.15 | 380 ± 25 (293.15 K), 470 ± 10 (303.15 K) | 448 |

Примечание. Точность расчета величины II определяется погрешностью аппроксимации зависимости $\beta_A^c(T)$ уравнением (1).

где $(E_D - E_H) = -929$ Дж/моль [23] – разность энергий дейтериевой и протиевой связей в жидких фазах H₂O и D₂O; $\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N$ – индуцированное сольватационным процессом изменение среднего числа водородных связей в системе из N ($\equiv N_A$ – в случае отнесения к молю) молекул растворителя. При этом постулируется, что H/D-изотопмеры воды, являясь растворителями с различной энер-

гией водородной связи, имеют одинаковые молекулярные параметры.²

Поскольку численные значения $[\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N]$ существенно зависят от величины изотопного эффекта в энергии водородной связи (для сравнения – по данным [25] она составляет ≈ -1420 Дж/моль), рассчитываемая по (5) и (6) термодинамическая функция переноса может использоваться только для анализа некоторых общих закономерностей изменения “структурообразующего” или “структуроразрушающего” воздействия растворенных веществ A на исходную водную матрицу. Применительно к рассматриваемым в данной работе системам указанные изменения могут быть связаны, главным образом, с гидрофобной гидратацией растворенного вещества.

На рис. 1 представлены температурные зависимости значений $\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N$. Для расчета $\Delta_{\text{tr}} \Delta_{\text{sol}} G_A^{*,\infty}$ использованы данные табл. 3. Как видно из рис. 1, в исследуемой области температур молекулы всех газообразных растворенных веществ A повышают структурированность воды, т.е. $\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N > 0$. В ряду *n*-алканов указанный эффект закономерно усиливается при переходе от метана к *n*-бутану. Причем, для водного раствора *n*-C₄H₁₀ обнаруживается смена знака температурного коэффициента рассматриваемой величины. Вероятно, это связано с тем, что с увеличением размеров молекул газа σ_A (или M_A) возрастают такие его молекулярные параметры как поляризуемость $\alpha_{0,A}$ и силовая постоянная парного потенциала 12–6 Леннарда-Джонса ϵ_A/k [4, 10, 15, 27]. Это, в

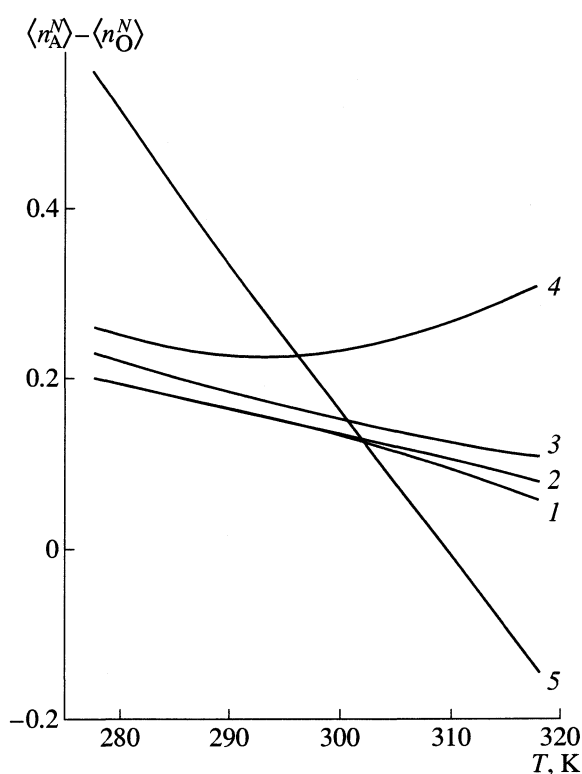


Рис. 1. Температурные зависимости параметра $\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N$ для водных растворов газообразных CH₄ (1), C₂H₆ (2), C₃H₈ (3), *n*-C₄H₁₀ (4) и CF₄ (5).

² Такое допущение, в соответствии с данными [25, 26], некорректно даже в первом приближении. По указанной причине определяемый из экспериментальных данных по растворимости газа A параметр $\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N$ содержит вклад от изменения межмолекулярных взаимодействий (вызванного конфигурационными эффектами) при замене $L_H \rightarrow L_D$.

свою очередь, не может не привести к повышению структурной упорядоченности и устойчивости к внешнему воздействию гидратной оболочки А.

Аналогичный вывод был сделан нами ранее [6] при исследовании термодинамики сольватации “тяжелых” благородных газов (Кг – Rn) в Н/Д-изотопмерах воды. Вместе с тем, согласно данным численного эксперимента [28], наблюдаемое на рис. 1 поведение зависимости $\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N$ от температуры для системы вода – *n*-бутан может являться также следствием конформационной неустойчивости (повышенной концентрации *gauche*-конформеров) растворенного вещества, которая сохраняется вплоть до $T \approx 333$ К.

Наличие значительных структурных изменений в водном растворе *n*-бутана подтверждается характером представленных на рис. 2 температурных зависимостей $\Delta_{tr} \Delta_{sol} S_A^{\ominus} (L_H \rightarrow L_D)$. Из рис. 2 видно, что при $T \approx 293$ К энтропийная характеристика изотопного эффекта гидратации *n*-бутана, как и производная $\partial(\langle n \rangle_A^N - \langle n \rangle_0^N) / \partial T$ (рис. 1), меняет знак с отрицательного на положительный. По-видимому, жидкая среда D-изотопмера воды, вследствие более высокой структурированности и изменчивости ее исходного состояния под влиянием температуры, по сравнению со средой Н-изотопмера, при $T > 293$ К становится менее приспособленной к обусловленному конфигурационными эффектами межмолекулярному взаимодействию А–L.

Растворение в тяжелой воде небольших по размеру молекул метана, напротив, приводит к дополнительной стабилизации их сольватного окружения (рис. 2). Такое поведение зависимости $\Delta_{tr} \Delta_{sol} S_A^{\ominus} (T)$ для растворенного в воде метана может быть связано с идеально тетраэдрической формой молекул CH_4 , предопределяющей особенности его молекулярной упаковки, как в индивидуальном состоянии, так и в структурной матрице растворителя [29]. При этом, несмотря на очевидную сопоставимость молекулярных параметров метана ($\alpha_{0, CH_4} = 2.70 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ [15], $\sigma_{CH_4} = 0.3758 \text{ нм}$, $\varepsilon_{CH_4} / k = 148.6 \text{ К}$ [10]) и криптона ($\alpha_{0, Kr} = 2.46 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ [4], $\sigma_{Kr} = 0.3655 \text{ нм}$, $\varepsilon_{Kr} / k = 178.9 \text{ К}$ [10]), сравнение температурных зависимостей величин $\Delta_{tr} \Delta_{sol} S_A^{\ominus} (L_H \rightarrow L_D)$ для этих газов показывает, что они имеют противоположное направление (см. рис. 2). Это, по нашему мнению, свидетельствует о существовании принципиальных различий в механизмах их гидратации.

Весьма наглядно подобные различия, в смысле воздействия растворенного вещества на структуру воды, проявляются также при рассмотрении термодинамических функций переноса, связан-

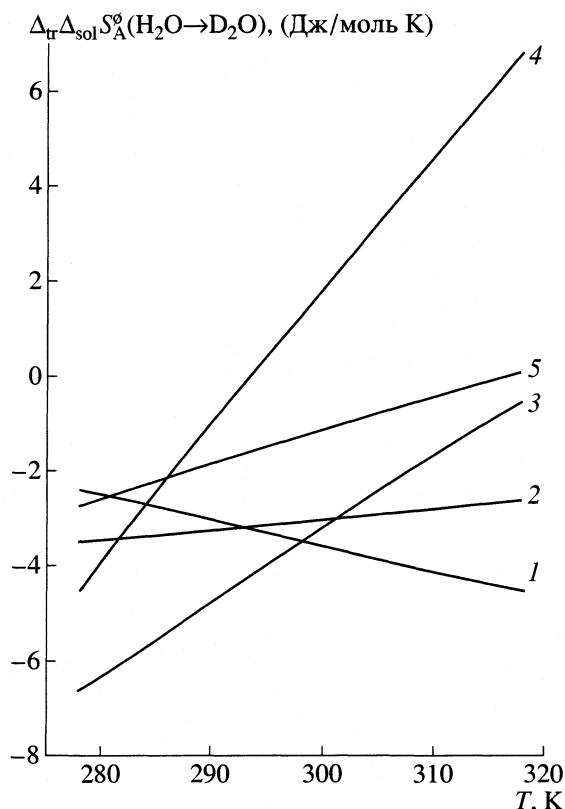


Рис. 2. Температурные зависимости изотопных эффектов в энтропии гидратации газобразных CH_4 (1), C_2H_6 (2), C_3H_8 (3), *n*- C_4H_{10} (4) и Кг (5).

ных с заменой $CH_4 \rightarrow CF_4$ (см. табл. 3 и рис. 1). Указанная замена связана не только с возрастанием размеров ($\sigma_{CF_4} = 0.4662 \text{ нм}$ [10]) и поляризуемости (которая для α_{0, CF_4} по разным оценкам составляет от $2.857 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ [2] до $4.02 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ [15]), но и с резким – более чем в 6 раз! (см. табл. 2) падением растворимости газа в Н/Д-изотопмерах воды. Для сравнения: при замене CH_4 на CF_4 в метанольном (этанольном) растворе растворимость газа уменьшается немногим более чем в 2.5 раза [30].

Согласно [15] и табл. 3, существенно более отрицательные значения $\Delta_{sol} S_A^{\ominus}$ (~ на 20 Дж/(моль К) при 298 К) и $\Delta_{tr} \Delta_{sol} S_A^{\ominus} (H_2O \rightarrow D_2O)$ (~ на 13 Дж/(моль К) при 298 К) для тетрафторметана, по сравнению с таковыми для метана, указывают на то, что прототирующая (стабилизирующая) способность в водном растворе у первого газа выше. Об этом же свидетельствует и более резкий ход представленной на рис. 1 температурной зависимости. Данное обстоятельство позволяет заключить, что, несмотря на более высокую структуроразрушающую способность растворенных в воде галогенпроизводных алифатических углеводородов [15],

Таблица 5. Параметры уравнения (7) для газообразных веществ А

| $L_{H(D)}$ | CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | $n-C_4H_{10}$ | CF_4 |
|--|--------|----------|----------|---------------|--------|
| n_L | | | | | |
| H_2O | 3.17 | 4.11 | 4.89 | 5.94 | 4.41 |
| D_2O | 2.64 | 3.76 | 4.92 | 6.31 | 3.99 |
| $-\Delta_{sol} H_A^\infty(T=0\text{ K}), \text{ кДж/моль}$ | | | | | |
| H_2O | 84.71 | 112.03 | 132.60 | 160.71 | 113.81 |
| D_2O | 80.96 | 115.14 | 147.45 | 185.60 | 120.02 |

молекулы тетрафторметана и, вероятно, других “перфторированных” (т.е. полностью фторзамещенных) газообразных веществ (C_2F_6 , C_3F_8) способны оказывать на гидратное окружение сильное стабилизирующее (структурирующее) влияние.

Сравнительный анализ приведенных в табл. 2, 3 и на рис. 1, 2 данных позволяет сделать общее заключение о том, что обусловленное гидрофобной гидратацией усиление структурирующего воздействия растворенного вещества А на растворитель $L_{H(D)}$ является наиболее вероятной причиной уменьшения растворимости и парциального молярного объема [8, 31] газа в воде (в случаях переходов $C_2H_6 \rightarrow CH_4$, $C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 \rightarrow n-C_4H_{10}$ и $CH_4 \rightarrow CF_4$).

Дополнительную информацию о структурных эффектах, индуцируемых процессом образования сольватного комплекса А–L, можно получить на основании положений молекулярно-термодинамической концепции (“канонических ансамблей”) [32], согласно которым термодинамические функции могут быть разложены на вклады отдельных статистических сумм. В частности, величина $\Delta_{sol} H_A^\infty$ представляет собой сумму энтальпийных изменений $\Delta_{sol} H_A^\infty(T=0\text{ K})$ и $n_L C_{p,L}^* T$, где $C_{p,L}^*$ – теплоемкость изотомера растворителя при 298.15 К (равная 75.378 Дж/(моль К) для H_2O и 84.27 Дж/(моль К) для D_2O [25]). Первый из двух рассматриваемых вкладов относится к реакции между молекулами газа и воды в случае нулевой кинетической энергии последних, т.е. в гипотетическом состоянии с $T=0\text{ K}$. Второй вклад соответствует теплоте, абсорбируемой реагирующими с А молекулами L.

Из вышесказанного следует, что $\Delta_{sol} H_A^\infty(T=0\text{ K})$ по сути является “истинным” значением энтальпии процесса сольватации, т.е. относящимся к такому его состоянию, при котором абсорбируемая молекулами воды теплота равна нулю. Таким образом, в рамках рассматриваемой концепции в первом приближении можно считать справедливым корреляционное соотношение

$$\Delta_{sol} H_A^\infty = -\Delta_{sol} H_A^\infty(T=0\text{ K}) - n_L C_{p,L}^* T, \quad (7)$$

которое позволяет оценить число молекул воды n_L , включенных в реакцию взаимодействия $[A + L]$.

Рассчитанные нами значения $\Delta_{sol} H_A^\infty(T=0\text{ K})$ и n_L для метана, этана, пропана, *n*-бутана и тетрафторметана в обычной и тяжелой воде представлены в табл. 5. Как видно из данных табл. 5, значения $\Delta_{sol} H_A^\infty(T=0\text{ K})$ отрицательны и по абсолютной величине возрастают в ряду $CH_4 \rightarrow n-C_4H_{10}$ и при замене $CH_4 \rightarrow CF_4$. Соответственно этому увеличиваются значения n_L . Подобная зависимость рассматриваемых параметров от размера атома А, как и в случае водных растворов благородных газов [32], может быть отнесена к эффекту образования сольватной полости в изотопоме-ре воды.

Однако перенос А из H_2O в D_2O по разному влияет на величину n_L : для “легких” газов (метан, тетрафторметан и этан) она уменьшается, а для *n*-бутана – возрастает. В этом смысле пропан является переходным газом [$\Delta_{tr} n_L(H_2O \rightarrow D_2O) \approx 0$]. Указанное обстоятельство подтверждает сделанный выше вывод об отличительных особенностях гидратации *n*-бутана и, учитывая факт сокращения размеров растворителя σ_L при H/D-изотопном замещении [7, 25, 26], дает основания полагать, что процесс растворения рассматриваемого газообразного углеводорода сопровождается образованием вокруг его молекул менее упорядоченных, чем в объеме растворителя, структур.

Нельзя не отметить, что предложенная в работе [32] молекулярная термодинамическая модель содержит немало условностей, главная из которых состоит в постулировании неизменности величины $C_{p,L}^*$ и, как следствие, n_L от температуры. Вместе с тем данный подход оказался достаточно информативным в плане критического осмысления выводов, сделанных в рамках других термодинамических концепций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madan B., Sharp K. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 51. P. 11237.
2. Ashbaugh H.S., Paulaitis M.E. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 10721.
3. Абросимов В.К. // Современные проблемы химии растворов / Под ред. Б.Д.Березина. М.: Наука, 1986. С. 97–155.
4. Scharlin P., Battino R. // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. № 1. P. 67.
5. Абросимов В.К., Иванов Е.В., Панкратов Ю.П., Ефремова Л.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1389.
6. Абросимов В.К., Иванов Е.В., Ефремова Л.С., Лебедева Е.Ю. // Докл. АН. 2000. Т. 374. № 5. С. 631.
7. Иванов Е.В., Иванова Н.Г., Абросимов В.К. и др. // Сб. науч. тр. Иваново: ИХР РАН, 2001. С. 135.

8. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J.* // *Chem. Rev.* 1977. V. 77. № 2. P. 219.
9. *Watanabe N., Iisuka K.* // *Metrologia.* 1985. V. 21. P. 19.
10. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. 3-е изд., перераб. и доп. Пер. с англ./Под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
11. *Cosgrove B.A., Walkley J.* // *J. Chromatogr.* 1981. V. 216. № 1. P. 161.
12. *Rettich T.R., Handa Y.P., Battino R., Wilhelm E.* // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. № 22. P. 3230.
13. *Ben-Naim A., Wilf J., Yaacobi M.* // *Ibid.* 1973. V. 77. № 1. P. 95.
14. *Kresheck G.C., Schneider H., Scheraga H.A.* // *Ibid.* 1965. V. 69. № 9. P. 1132.
15. *Wen W.-Y., Muccitelli J.A.* // *J. Solut. Chem.* 1979. V. 8. № 3. P. 225.
16. *Morrison T.J., Billett F.* // *J. Chem. Soc.* 1952. № 10. P. 3819.
17. *Kell G.S.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1977. V. 6. № 4. P. 1109.
18. *Гороновский Т.И., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1987. 829 с.
19. *Clarke E.C.W., Glew D.N.* // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 62. № 2. P. 539.
20. *Абросимов В.К., Страхов А.Н.* Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1997. С. 215.
21. *Olofsson G., Oshodj A.A., Qvarnstrom E., Wadso I.* // *J. Chem. Thermodynam.* 1984. V. 16. № 6. P. 1041.
22. *Dec S.F., Gill S.J.* // *J. Solut. Chem.* 1984. V. 13. № 1. P. 27.
23. *Ben-Naim A.* *Solvation Thermodynamics.* N.-Y.: Plenum Press, 1987. 251 p.
24. *Ben-Naim A., Markus Y.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 4. P. 2016.
25. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
26. *Иванов Е.В.* Объемные свойства H/D-изотопомеров воды, метилового спирта, карбамида и их смесей при 278–318 К. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 1998. 208 с.
27. *Moelwyn-Hughes E.A.* *Physical Chemistry.* N.-Y.: Pergamon Press, 1957. 373 p.
28. *Jorgensen W.L.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. № 11. P. 5757.
29. *Бушувев Ю.Г., Дубинкина Т.А.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 11. С. 1971.
30. *Bo S., Battino R.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. V. 38. № 4. P. 611.
31. *Lepori L., Gianni P.* // *J. Solut. Chem.* 2000. V. 29. № 5. P. 405.
32. *Braibanti A., Fiscaro E., Dallavalle F. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 2. P. 626.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11.135

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ПЕРЕНОСА РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В БИНАРНЫХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2003 г. А. В. Кустов, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 08.11.2001 г.

Получено соотношение, связывающее энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий с энтальпией переноса растворенного вещества во всем интервале составов бинарной смеси. На примере систем вода–амид–бромид тетраалкиламмония показано, что в рамках предложенного подхода оказывается возможным предсказать не только вид зависимости энтальпий переноса растворенного вещества в смешанном растворителе, но и количественно охарактеризовать их значения.

Одной из важнейших проблем теории растворов является задача установления взаимосвязи между свойствами раствора и свойствами составляющих его компонентов [1]. Значительный научный интерес представляет в этой связи возможность предсказания термодинамических свойств тройных систем растворитель (1) – растворитель (2) – растворенное вещество (3), используя экспериментальные данные для бинарных растворов. Однако, априорное решение данной проблемы в настоящее время невозможно, поэтому большое значение приобретает использование модельных представлений, имеющих предсказательную силу в определенном круге систем.

Если искомое термодинамическое свойство – энтальпия сольватации (переноса) растворенного вещества, то такие подходы достаточно хорошо известны. Например, модель Бертрана с соавт. [2, 3] для систем с незначительными отклонениями от идеальности (NIBS-model) и квазихимическая-квазирешеточная модель Маркуса [4] (QLQC-model) в принципе позволяют осуществлять подобные расчеты. Как было показано Сомсеном с соавт. [5], в рамках квазихимической-квазирешеточной модели с хорошей точностью предсказываются энтальпии переноса галогенидов щелочных металлов из воды в ее смеси с рядом апротонных растворителей. Относительно модели Бертрана [2, 3] следует отметить, что она удовлетворительно “работает” большей частью в системах с неспецифическими взаимодействиями, где отклонения энтальпий переноса растворенного вещества от аддитивности не особенно велики.

Однако широкому применению моделей [2, 5] препятствует ряд обстоятельств. В частности, для расчетов в рамках подхода [5] требуется знание избыточных мольных энтальпий и свободных энергий смешения бинарного растворителя, а также ряда параметров, одним из которых является координационное число частицы растворен-

ного вещества [5]. Если размеры молекул компонентов растворителя сильно различаются и растворенное вещество не обладает способностью к сильной координации молекул растворителя, как, например, в системе вода–гексаметилфосфортриамид–бромид тетрабутиламмония [6, 7], то понятно, что приписать реальный физический смысл используемым в расчете величинам, строго говоря, нельзя. Существуют и другие проблемы, не являющиеся предметом рассмотрения данной работы, которые привели авторов [5] к заключению, что используемая модель может предсказывать поведение лишь небольших по размеру ионов, имеющих небольшое число контактных участков.

В настоящей работе мы предлагаем простой подход, связывающий энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия h_{23} и h_{13} в системе растворитель (1) – растворитель (2) – растворенное вещество (3) с энтальпией переноса растворенного вещества во всем интервале составов смешанного растворителя.

Соотношение, пригодное для расчета энтальпий переноса может быть получено с использованием одного из наиболее широко используемых подходов для анализа термодинамических свойств указанных тройных систем – расширенной координационной модели (ЕС-model) [8–11]. Она принимает во внимание возможность предпочтительной сольватации растворенного вещества каким-либо из компонентов смеси, отличия в энтальпиях его взаимодействия с ними, а также его влияние на взаимодействия растворитель–растворитель в сольватной оболочке [8–11]. В рамках ЕС-модели энтальпия переноса 3 из 1 в бинарную смесь 1 + 2 величина $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ определяется соотношением

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{пер}}H^{\circ} &= [px_2/(px_2 + x_1)] \times \\ &\times (\Delta\Delta_{\text{вз}}H^{\circ} - (\alpha n + \beta N)\Delta\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}) - \\ &- [(\alpha n + \beta N)/(px_2 + x_1)](px_2L_2 + x_1L_1), \end{aligned} \quad (\text{I})$$

где p – параметр модели, связывающий мольную долю компонента 2 в сольватной оболочке растворенного вещества x_2' и в объеме растворителя x_2

$$\begin{aligned} x_2' &= px_2/(px_2 + x_1), \\ \Delta\Delta_{\text{вз}}H^{\circ} &= \Delta_{\text{вз}}H_2^{\circ} - \Delta_{\text{вз}}H_1^{\circ} \text{ и} \\ \Delta\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} &= \Delta_{\text{исп}}H_2^{\circ} - \Delta_{\text{исп}}H_1^{\circ}. \end{aligned}$$

Величины $\Delta\Delta_{\text{вз}}H^{\circ}$ и $\Delta\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$ – разницы энтальпий взаимодействия 3 с компонентами 2 и 1 и энтальпий их испарения соответственно; L_1 и L_2 – относительные парциальные мольные энтальпии компонентов смешанного растворителя; $(\alpha n + \beta N)$ – параметр, отражающий влияние 3 на взаимодействие растворитель–растворитель в его сольватной оболочке, причем если величина данного параметра положительна, то растворенное вещество ослабляет взаимодействия растворитель–растворитель в сольватной оболочке, если отрицательна, то, наоборот, усиливает.

Если в (I) положить $p = 1$, что соответствует $x_2' = x_2$ и, учитывая, что $\Delta\Delta_{\text{вз}}H^{\circ} - (\alpha n + \beta N)\Delta\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} = \Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 1 \rightarrow 2)$, приходим к выражению

$$\Delta_{\text{пер}}H^{\circ} = x_2\Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 1 \rightarrow 2) - (\alpha n + \beta N)H^{\text{E}}, \quad (\text{II})$$

где H^{E} – мольная избыточная энтальпия бинарной смеси 1 + 2.

Очевидно, что оба уравнения пригодны лишь для анализа экспериментальных данных, поскольку величины входящих в них модельных параметров, как правило, неизвестны. В частности, для того, чтобы (II) могло использоваться для предсказания энтальпий переноса 3 необходимо знать зависимость $(\alpha n + \beta N) = f(x)$. Наиболее простой вид зависимости – линейная

$$(\alpha n + \beta N) = (\alpha n + \beta N)_1x_1 + (\alpha n + \beta N)_2x_2, \quad (\text{III})$$

где $(\alpha n + \beta N)_1$ и $(\alpha n + \beta N)_2$ – предельные значения параметра $(\alpha n + \beta N)$ при $x_2 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 1$ соответственно.

Таким образом, задача сводится к нахождению $(\alpha n + \beta N)_1$ и $(\alpha n + \beta N)_2$. Найдем взаимосвязь данных параметров с энтальпийными коэффициентами парных взаимодействий 3 – 2 (h_{23}) в растворителе 1 и 3 – 1 (h_{13}) в растворителе 2. Для этого сначала рассмотрим область малых добавок компонента 2 к растворителю 1, где для анализа экспериментальных данных можно использовать формально строгую теорию МакМиллана–Майера [12]. Энтальпийные коэффициенты кратных взаимодействий растворенного вещества 3 с компонентом 2 можно определить путем полиноми-

ального описания энтальпий переноса 3 из компонента 1 в смесь 1 + 2

$$\Delta_{\text{пер}}H^{\circ} = a_1x_2 + a_2x_2^2, \quad (\text{IV})$$

Коэффициент разложения при x_2 связывается с вкладом от парного взаимодействия 3–2 в растворителе 1 в изменение энтальпии [12]

$$h_{23} = 0.5a_1M_1, \quad (\text{V})$$

где M_1 – молярная масса растворителя (1).

Приравняв (II) и (IV), получим:

$$\begin{aligned} a_1x_2 + a_2x_2^2 &= \\ &= x_2\Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 1 \rightarrow 2) - (\alpha n + \beta N)H^{\text{E}}. \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

Поделив обе части (VI) на x_2 , и имея ввиду, что при $x_2 \rightarrow 0$ величина $H^{\text{E}}/x_2 \rightarrow \Delta_{\text{p}}H^{\circ}(2 \rightarrow 1)$ и $(\alpha n + \beta N) \rightarrow (\alpha n + \beta N)_1$, с учетом (V), получим:

$$\begin{aligned} 2h_{23}/M_1 &= \Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 1 \rightarrow 2) - \\ &- (\alpha n + \beta N)_1\Delta_{\text{p}}H^{\circ}(2 \rightarrow 1). \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

Параметр $(\alpha n + \beta N)_2$ аналогичным образом можно связать с энтальпийным коэффициентом парного взаимодействия h_{13}

$$\begin{aligned} 2h_{13}/M_2 &= \Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 2 \rightarrow 1) - \\ &- (\alpha n + \beta N)_2\Delta_{\text{p}}H^{\circ}(1 \rightarrow 2). \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

Таким образом, зная величины коэффициентов парных взаимодействий h_{23} и h_{13} , а также стандартные энтальпии растворения компонентов 1 и 2 друг в друге – $\Delta_{\text{p}}H^{\circ}(2 \rightarrow 1)$ и $\Delta_{\text{p}}H^{\circ}(1 \rightarrow 2)$, можно определить значения $(\alpha n + \beta N)_1$ и $(\alpha n + \beta N)_2$. Это позволяет рассчитать энтальпии переноса растворенного вещества во всем интервале составов смеси 1 + 2

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{пер}}H^{\circ} &= x_2\Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 1 \rightarrow 2) - \\ &- [(\alpha n + \beta N)_1x_1 + (\alpha n + \beta N)_2x_2]H^{\text{E}}. \end{aligned} \quad (\text{IX})$$

Уравнение (IX) может быть записано через энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{пер}}H^{\circ} &= x_2\Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 1 \rightarrow 2) - \\ &- \left[\left(\frac{2h_{23}/M_1 - \Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 1 \rightarrow 2)}{-\Delta_{\text{p}}H^{\circ}(2 \rightarrow 1)} \right) x_1 + \right. \\ &\left. + \left(\frac{2h_{13}/M_2 - \Delta_{\text{пер}}H^{\circ}(3, 2 \rightarrow 1)}{-\Delta_{\text{p}}H^{\circ}(1 \rightarrow 2)} \right) x_2 \right] H^{\text{E}}. \end{aligned} \quad (\text{X})$$

Как видно из (IX) и (X), первое слагаемое представляет собой аддитивную энтальпию переноса, а второе слагаемое – избыточную функцию, которая выражена через произведение энтальпии смешения H^{E} на величину эмпирического коэффициента.

Энтальпийные коэффициенты (Дж кг/моль²) парных взаимодействий бромидов тетраалкиламмония с ДМФ и ГМФТ в воде (h_{23}), в ДМФ и ГМФТ с водой (h_{13}) и рассчитанные по уравнениям (VII), (VIII) величины параметров $(\alpha n + \beta N)_1$ и $(\alpha n + \beta N)_2$

| Соединение | h_{23} | h_{13} | $(\alpha n + \beta N)_1$ | $(\alpha n + \beta N)_2$ |
|----------------------|----------|----------|--------------------------|--------------------------|
| ДМФ [12] | | | | |
| Et ₄ NBr | 141 | 693 | 0.8 | 6.0 |
| Pr ₄ NBr | 1129 | 861 | 7.3 | 10.2 |
| Bu ₄ NBr | 2414 | 1126 | 16.1 | 14.0 |
| Pen ₄ NBr | 3424 | 1296 | 23.5 | 5.1 |
| ГМФТ | | | | |
| Et ₄ NBr | 1489 [7] | 2090 [6] | 3.3 | 3.3 |
| Bu ₄ NBr | 8151 [7] | 2738 [6] | 17.8 | 7.6 |

Рассмотрим теперь возможность использования полученных соотношений для предсказания энтальпий переноса в системах вода (1)-амид (2)-бромид тетраалкиламмония (3), где на зависимостях энтальпий переноса растворенных веществ наблюдаются значительные экстремумы [6, 13–15]. В [12] получены энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий бромидов тетраалкиламмония с диметилформамидом (ДМФ) в воде и с водой в ДМФ при 25°C. Эти величины, приведенные в таблице, представляются удобными для ап-

робирования предлагаемого подхода. Необходимые данные по энтальпиям растворения и смешения были взяты нами из [13–16].

Приведенные в таблице данные показывают, что величины параметра $(\alpha n + \beta N)_1$ и $(\alpha n + \beta N)_2$, определенные в воде и ДМФ положительны, но их значения различаются. Поскольку эти различия не слишком велики, то можно ожидать, что аппроксимация зависимости $(\alpha n + \beta N)-f(x_2)$ уравнением (III) окажется удачной. Предлагаемый подход дает возможность не только предсказать вид зависимости энтальпии переноса от состава, но и, что особенно примечательно, количественно охарактеризовать их значения (рис. 1). В частности, расхождение между экспериментальными [13, 14] и расчетными величинами для бромидов тетраэтил- и тетрапропиламмония находится практически в пределах погрешности эксперимента.

Ранее [6, 7] нами были измерены энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутил-аммония в смесях воды с гексаметилфосфортриамидом (ГМФТ). Представляет значительный интерес сравнить предсказательные возможности предлагаемого подхода в смесях воды с ДМФ и ГМФТ. Хотя смешение воды с обоими неводными растворителями экзотермично, но численно величины энтальпий смешения отличаются значительно: в смесях воды с ДМФ они достигают ~ -2.2 кДж/моль, в то время как в случае ГМФТ заметно превышают -3 кДж/моль [16]. Это определенно свидетельствует в пользу большей структурированности смесей воды с ГМФТ, следствием чего являются более значительные экстремумы на зависимостях энтальпий переноса органических электролитов в указанном смешанном растворителе. Рис. 2 показывает, что уравнения (IX), (X) и в этом случае позволяют вполне удовлетворительно предсказывать экспериментальные данные.

Сравнивая рис. 1, 2 можно отметить важное обстоятельство – с увеличением размера катиона согласие расчетных и экспериментальных данных, особенно в области максимума на зависимости энтальпий переноса, ухудшается, причем во всех случаях (IX) несколько переоценивает величины экстремумов. По-видимому, в этом есть определенная систематичность, хотя отсутствие необходимых экспериментальных данных в других системах не позволяет сделать более конкретные выводы. Одно из возможных объяснений может состоять в принятых при выводе расчетных уравнений допущениях, в том числе в игнорировании эффекта предпочтительной сольватации растворенного вещества.

Также необходимо отметить, что при сравнении расчетных и экспериментальных данных необходимо принимать во внимание погрешности величин, входящих в расчетные соотношения. Понятно, что в рассматриваемых случаях наиболь-

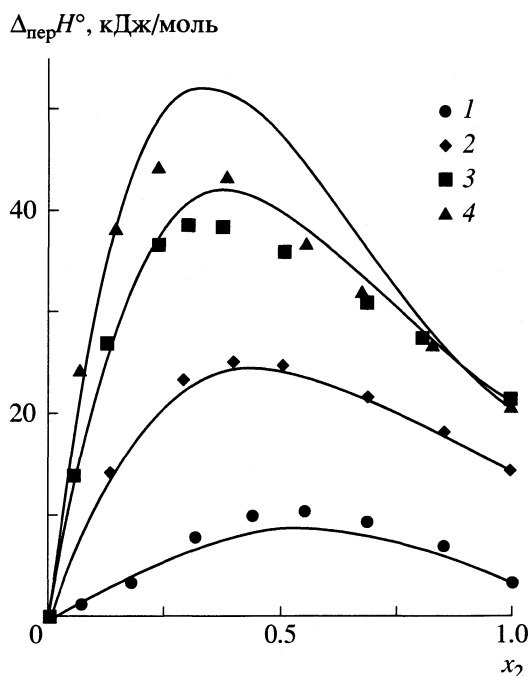


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и предсказанные (линии) величины энтальпий переноса $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ для Et₄NBr (1), Pr₄NBr (2), Bu₄NBr (3) и Pen₄NBr (4) из воды в ее смеси с ДМФ при 25°C; x_2 – мольная доля ДМФ.

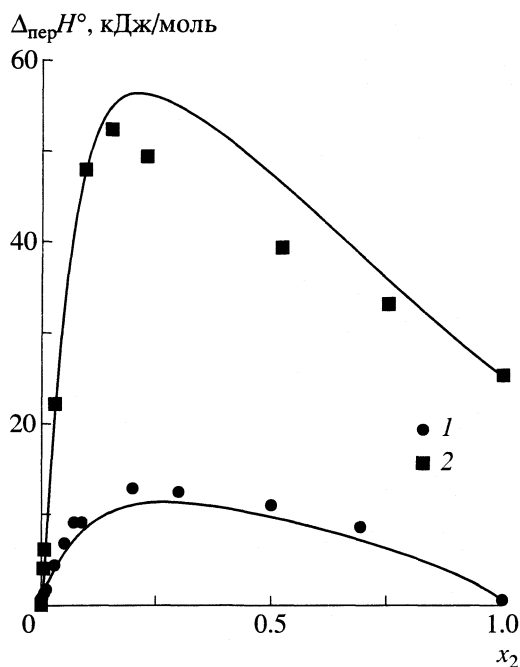


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и предсказанные (линии) величины энтальпий переноса $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ для Et_4NBr (1) и Bu_4NBr (2) из воды в ее смеси с ГМФТ при 25°C ; x_2 – мольная доля ГМФТ.

шая погрешность в расчет вносится неопределенностью в определении значения параметра ($\alpha n + \beta N$) в смешанном растворителе через энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий. Несложно показать, что изменение этой величины на единицу в средней области составов системы вода–ГМФТ может изменить значение энтальпии переноса на несколько кДж/моль.

Таким образом, предложенные в настоящей работе простые соотношения позволяют вполне адекватно предсказывать поведение бромидов тетраалкиламмония в смесях воды с ДМФ и ГМФТ. Это особенно примечательно, так как экспериментальные зависимости для этих типично гидрофобных растворенных веществ, обнаруживают большие отклонения от аддитивности. В целом, оценивая возможности подхода, можно констатировать, что он не имеет ограничений на природу растворенного вещества и успешно “работает” в бинарных смесях, избыточные энтальпии образо-

вания которых обнаруживают отрицательное отклонение от идеальности. В частности, нами было обнаружено, что он позволяет удовлетворительно предсказывать значения энтальпий переноса бензола, нитробензола и анилина в смесях воды и метанола с ДМФ [17].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32520).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1983. 792 с.
2. Burchfield T.E., Bertrand G.L. // J. Solution Chem. 1975. V. 4. № 3. P. 205.
3. Bertrand G.L., Acree W.E., Burchfield T.E. // Ibid. 1983. V. 4. № 3. P. 205.
4. Markus Y. // Aust. J. Chem. 1983. V. 36. P. 1719.
5. Jelloma R., Bulthuis J., Somsen G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. № 14. P. 2569.
6. Кустов А.В., Савельев В.И., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 265.
7. Kustov A.V., Bekeneva A.V., Savel'ev V.I., Korolev V.P. // J. Solution Chemistry. 2002. V. 31. № 1. P. 71.
8. De Valera E., Feakins D., Waghorne W.E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. № 10. P. 1061.
9. Waghorne W.E. // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. P. 285.
10. Hogan P., McStravick I., Mullaly J., Waghorne W.E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 18. P. 2691.
11. Bebahani G., Dunnion D., Falvey P. et al. // J. Solution Chem. 2000. V. 29. № 6. P. 521.
12. Heuvelsland W.J.M., De Visser C., Somsen G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. P. 1191.
13. De Visser C., Somsen G. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 1719.
14. De Visser C., Heuvelsland W.J.M., Somsen G. // J. Solution Chem. 1975. V. 4. № 4. P. 311.
15. Heuvelsland W.J.M., De Visser C., Somsen G. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 1. P. 29.
16. Зайчиков А.М. Энтальпии смешения и межмолекулярные взаимодействия в бинарных системах вода–амид: Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1993. 200 с.
17. Бекенева А.В., Кустов А.В., Королев В.П. // Тез. докл. междунар. студ. конф. “Фундаментальные науки специалисту XXI века”. Иваново. 2002. С. 8.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

© 2003 г. В. Н. Афанасьев, А. Г. Гречин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vna@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 08.11.2001 г.

Предложен новый подход к анализу межмолекулярных взаимодействий в бинарных жидких системах на основе парциальных молярных характеристик компонентов. Обоснована целесообразность использования мольно-аддитивной величины $\bar{Y}_i x_i$, являющейся рациональной характеристикой бинарной системы. Показано, что избыточные функции $\bar{Y}_i x_i$ более детально отражают вклад каждого компонента в общее свойство раствора. Возможности анализа продемонстрированы на примере термодинамических и транспортных свойств водно-органических и неводных бинарных систем.

Одна из особенностей термодинамического описания межчастичных взаимодействий в растворах состоит в использовании парциальных молярных величин (ПМВ) \bar{Y}_i ($Y \equiv G, H, S, V, C_p$), предназначенных для разделения суммарного эффекта ($Y_{\text{общ}}$), сопровождающего образование раствора, на составляющие, связанные с изменением количества вещества (n_i) каждого из его компонентов. Представление о ПМВ как о термодинамических характеристиках составных частей раствора введено Льюисом и широко используется в термодинамическом анализе [1]. Вместе с тем, такая точка зрения неоднократно подвергалась критике [2–6]. Отмечалось, что сам термин “парциальная величина” в данном случае является неудачным, поскольку парциальное свойство нельзя рассматривать как независимое, характеризующее только данный компонент. Согласно уравнениям Гиббса–Дюгема

$$Y_{\text{общ}} = \sum n_i \bar{Y}_i, \quad \sum n_i d\bar{Y}_i = 0, \quad (1)$$

ПМВ взаимосвязаны таким образом, что изменение концентраций компонентов раствора отражается на парциальных молярных свойствах каждого из них. Например, в бинарном растворе ПМВ растворенного вещества является функцией ПМВ растворителя и наоборот.

С другой стороны, ПМВ часто рассматриваются как молярные термодинамические свойства. Исходя из этого определяются избыточные функции $\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - Y_i^*$ или коэффициенты \bar{Y}_i/Y_i^* (Y_i^* – молярное свойство индивидуального компонента), показывающие степень отклонения величины свойства Y_i в реальном растворе от его величины для индивидуального компонента. В то

же время известно, что, например, парциальные молярные объем и теплоемкость в отличие от молярных могут принимать отрицательные значения, парциальный молярный объем может уве-

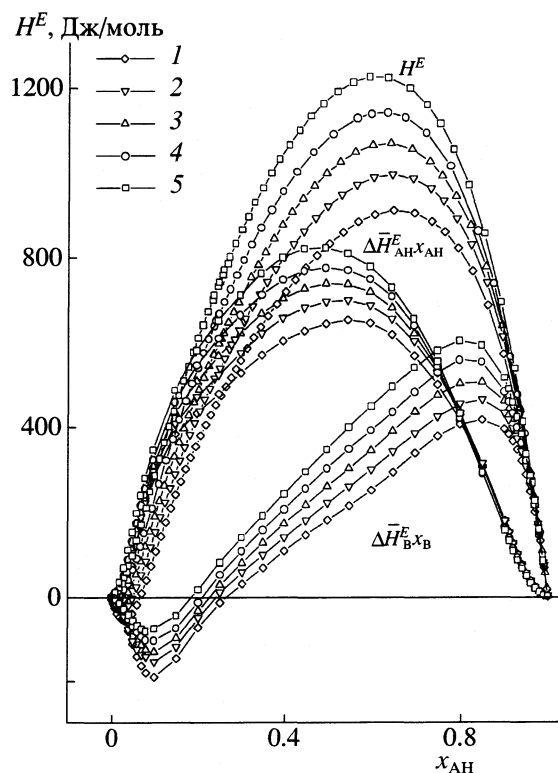


Рис. 1. Энтальпия смешения H^E и ее парциальные составляющие ($\Delta\bar{H}_{\text{АН}}^E x_{\text{АН}}$, $\Delta\bar{H}_{\text{В}}^E x_{\text{В}}$) в водных растворах ацетонитрила при 278.15 (1), 288.15 (2), 298.15 (3), 308.15 (4) и 318.15 К (5).

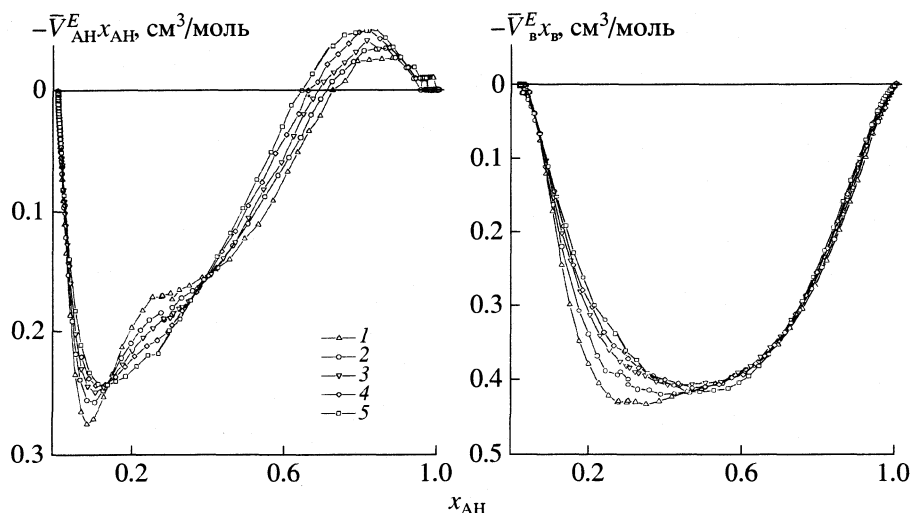


Рис. 2. Зависимости парциальных составляющих \bar{V}_i^E избыточного объема от состава смеси вода–ацетонитрил; 1–5 – см. рис. 1.

личиваться с ростом давления или с понижением температуры. Это происходит вследствие того, что парциальная величина является молярным (удельным) параметром только в отношении количества вещества одного из компонентов (который рассматривается как “добавляемый”), отражая при этом изменение экстенсивного свойства раствора в целом (при постоянных значениях T, p и составе системы) [5]. Поэтому отождествление ПМВ с соответствующими молярными величинами неправомерно [4, 5]. Указанные ограничения возможностей использования ПМВ для анализа межчастичных взаимодействий в растворах требуют поиска других, более рациональных характеристик.

В соответствии с основными принципами физико-химического анализа [7], для бинарной системы с не взаимодействующими компонентами при выражении координаты состава в молярных долях только изотерма молярного (псевдомольного) свойства является линейной функцией концентрации. Поэтому при анализе парциальных свойств целесообразно сопоставлять не сами ПМВ, а произведения $\bar{Y}_i x_i$ [8], являющиеся в отличие от \bar{Y}_i рациональными параметрами [9]. В идеальном растворе величины $Y_i^* x_i$ изменяются прямо пропорционально молярной доле (x_i) ($Y_M^{ид} = Y_1^* x_1 + Y_2^* x_2$). В реальном растворе эти изменения зависят от природы взаимодействий между компонентами ($Y_M^{реал} = \bar{Y}_1 x_1 + \bar{Y}_2 x_2$), поэтому разность $(\bar{Y}_i x_i - Y_i^* x_i) = \bar{Y}_i^E x_i$ показывает, в какой степени вклад, вносимый каждым компонентом в молярное свойство реального раствора, отличается от рассчитанного по аддитивной схеме.

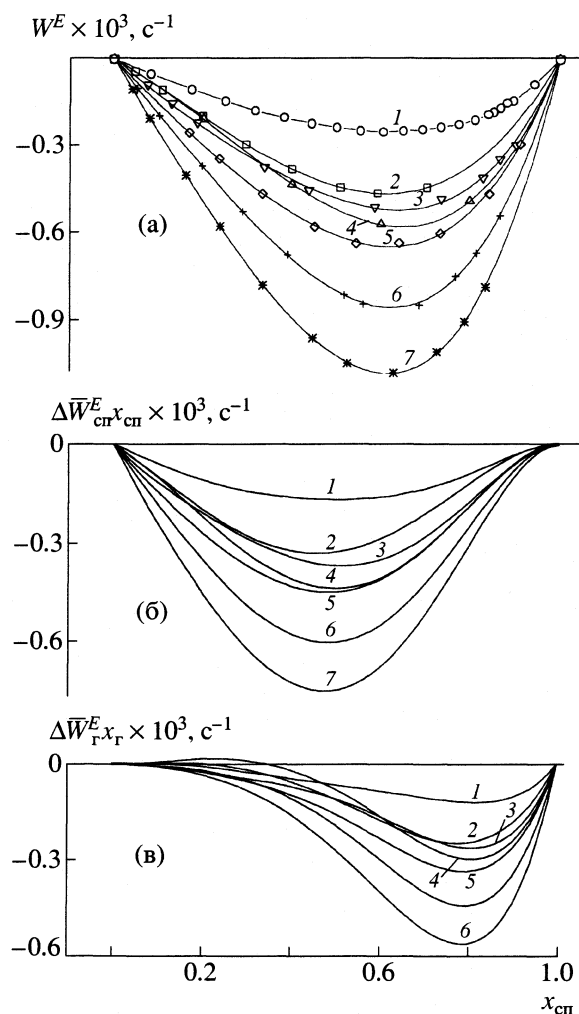


Рис. 3. Изомольная вязкость W^E (а) и ее составляющие $\Delta \bar{W}_{сп}^E x_{сп}$ (б), $\Delta \bar{W}_{Г}^E x_{Г}$ (в) в системах гексан–одноатомные спирты при 298.15 К; 1 – этанол, 2 – 1-пропанол, 3 – бутанол, 4 – 2-пропанол, 5 – пентанол, 6 – гексанол, 7 – октанол.

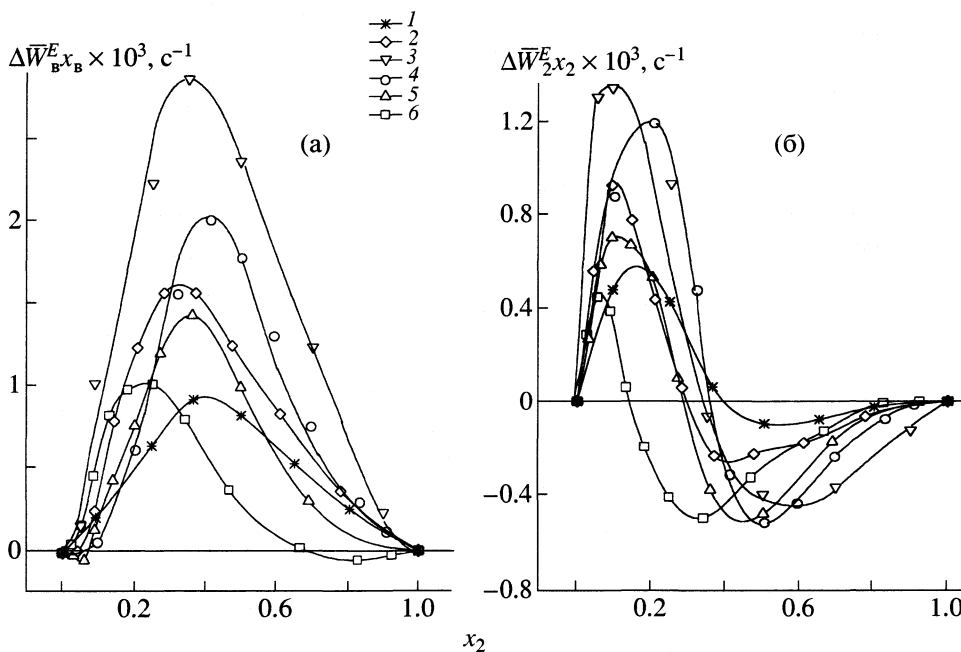


Рис. 4. Избыточная парциальная изомольная вязкость воды (а) и неводного компонента (б) в смесях воды с метиловым (1), этиловым (2), *трет*-бутиловым (3) спиртами, диметилсульфоксидом (4), диметилформамидом (5), тетрагидрофураном (6) при 298.15 К.

Подобным образом можно анализировать не только термодинамические (экстенсивные) величины, но и любые интенсивные свойства (θ), например, вязкость, скорость звука, сжимаемость, давление пара и т.д. Н.А. Измайловым [10] было показано, что аналогом ПМВ в этом случае являются параметры $[\partial(\theta \sum n_i)/\partial n_i] = \bar{\theta}_i$, названные им дифференциальными молярными свойствами, а уравнения, характеризующие зависимость интенсивного свойства от состава системы, принимают вид

$$\theta \sum n_i = \bar{\theta}_1 n_1 + \bar{\theta}_2 n_2 + \dots + \bar{\theta}_i n_i, \quad (2)$$

$$\theta = \bar{\theta}_1 x_1 + \bar{\theta}_2 x_2 + \dots + \bar{\theta}_i x_i. \quad (3)$$

На рис. 1–4 представлены результаты использования предлагаемого подхода для анализа избыточных термодинамических и транспортных свойств некоторых водно-органических и неводных растворителей с различным типом межмолекулярных взаимодействий [11–15]. Параметры $\bar{Y}_i^E x_i$ по сравнению с \bar{Y}_i^E позволяют проводить более детальный анализ изменения состояния одного компонента в присутствии другого. Например, рассмотрение парциальных составляющих энтальпии смешения в системе вода–ацетонитрил (рис. 1) показывает, что экзотермический эффект, проявляющийся в области малых (≈ 10 мол. %) добавок неводного компонента, определяется в первую очередь изменением состояния воды, в соответ-

ствии с известными представлениями о гидрофобной гидратации ацетонитрила в данной области концентраций [16]. Анализ парциальных характеристик избыточного объема в той же системе (рис. 2) свидетельствует о том, что в области с $x_{\text{АН}} < 0.1$ основной вклад в отрицательные значения V^E вносит ацетонитрил, а при $x_{\text{АН}} > 0.1$ – вода. При переходе от воды к ацетонитрилу дважды (при $x_{\text{АН}} = 0.07$ и 0.40) наблюдается инверсия температурной зависимости $\bar{V}_{\text{АН}}^E x_{\text{АН}}$. В области высоких концентраций ($x_{\text{АН}} > 0.7$) значения $\bar{V}_{\text{АН}}^E x_{\text{АН}}$ становятся положительными, что может быть результатом ослабления взаимодействий между молекулами ацетонитрила [17].

В [18] было введено представление об изомольной вязкости $W = \eta(V_m^3)^{1/2}/M$, определен физический смысл, рассмотрены некоторые возможности ее применения. Можно показать аддитивность изомольной вязкости в бинарных растворах из гомологического ряда алканов C5–C6, C6–C7, C7–C8. Следует отметить, что зависимость $W = f(x_2)$ является линейной функцией только в растворах низших жидких компонентов, близких по структуре, и отклоняется для растворов высших алканов вследствие увеличения, в первую очередь, числа их изомеров. В системах гексан–одноатомные спирты (рис. 3), с отрицательными отклонениями от аддитивности (W^E), величина $\Delta \bar{W}_{\text{сп}}^E x_{\text{сп}}$ монотонно уменьшается при увеличении размеров гидрофобного

радикала спирта. Метанол с гексаном в весьма широком интервале составов образует расслаивающуюся систему, что свидетельствует об усилении межмолекулярных связей одноименных компонентов в области несмешивания. Начиная с этанола, имеет место абсолютное смешивание гексана с одноатомными спиртами, и взаимодействие усиливается с ростом размеров гидрофобного радикала спирта.

Зависимость $\Delta \bar{W}_r^E x_r = f(x_{\text{сп}})$, характеризующая состояние гексана в спиртах, также имеет отрицательное отклонение от аддитивности с минимумом в области $x_{\text{сп}} \approx 0.8$. Таким образом, впервые удается наблюдать сольвофобное влияние спирта на гексан, усиливающееся с увеличением размера молекул спирта.

Следует отметить однотипность изменения парциальных составляющих изомолярной вязкости в водных растворах как протонных, так и апротонных растворителей: метанола, этанола, *трет*-бутанола, диметилформамида, диметилсульфоксида, тетрагидрофурана и др. (рис. 4). Вода в бинарной смеси имеет большой положительный вклад, а спирты и ряд апротонных растворителей отличаются S-образным характером: положительные значения при малых концентрациях (<0.4 мол. доли) и отрицательные – в области, богатой неводным компонентом. Развиваемый подход указывает на существование общих закономерностей в изменении парциальных составляющих изомолярной вязкости воды и неводного компонента, образующего и не образующего водородные связи, причем оба вклада оказываются соизмеримы. Это позволяет представлять неводный компонент как равноценную составляющую бинарных водно-неводных систем и рассматривать его с рассмотренных позиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Льюис Д.Н., Рендалл Л.М. Химическая термодинамика. М.: ОНТИ. Химтеорет, 1936. С. 23.
2. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. 2-е изд. М.: Госхимиздат, 1952. С. 22–26.
3. Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 36. № 6. С. 1406.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л.: Химия, 1984. С. 90–92, 139.
5. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. 2-е изд. М.: Химия, 1976. С. 368.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд. Л.: Химия, 1976. С. 190–191.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
8. Измайлов Н.А. Избранные труды. Киев: Наук. думка, 1967. С. 202–214.
9. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. С. 620.
10. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 239–244.
11. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. / Под ред. Г.А. Крестова, В.Н. Афанасьева, Л.С. Ефремова. Л.: Химия, 1988. 688 с.
12. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново: ИХНР РАН, 1988. 412 с.
13. Stokes R.H. // J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19. P. 977.
14. Sakurai M. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. № 3. P. 358.
15. Franjo C., Jimenez E., Iglesias T.P. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 1. P. 68.
16. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
17. Marcus Y., Migron Y. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 1. P. 400.
18. Афанасьев В.Н., Паненко Е.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 315.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8:541.49

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПЛЕКСА ИОД–ИОДИД–АМИЛОЗА**

© 2003 г. А. В. Владимиров, Т. В. Волкова, А. В. Агафонов

E-mail: ava@ihnr.polytech.ivanovo.su

Российская академия, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 30.04.2002 г.

Методом потенциометрического титрования исследована термодинамика комплексообразования иод-иодидной системы с амилозой в водных растворах при различных температурах. Получены константы, характеризующие этот процесс ($\lg K^{1/n}$). Рассчитаны изменения энтальпии и энтропии реакции. Показано, что при комплексообразовании иодных частиц с короткоцепочечной амилозой не происходит существенных структурных перестроек полимерных реагентов, а основной вклад в термодинамические характеристики реакции вносят структурные и сольватные перестройки низкомолекулярных реагентов, и процесс дегидратации канальной полости амилозы.

Исследование реакций в растворах биополимеров представляет интерес при изучении процессов, протекающих в природе. В этом плане комплекс иод–крахмал может являться моделью для детального рассмотрения таких процессов, поскольку иод как биоактивный элемент оказывает существенное влияние на жизнедеятельность.

В литературе [1–9] имеется большое количество данных, относящихся к исследованию процессов, протекающих в растворах амилозы. Однако, в основном, они содержат информацию качественного характера, касающуюся изучения различных видов крахмала, его структуры, спектров поглощения его комплексов с иодом.

В [3] приводятся количественные характеристики процесса образования комплекса иод–амилоза, определенные в предположении, что в системе иод–иодид с амилозой в реакцию вступает только молекула иода. При этом реакция представлена в виде присоединения одного атома иода к мономеру молекулы амилозы, что является не совсем корректным, принимая во внимание кооперативный характер процесса. В [8] обсуждается состав полииодидных цепей, образующихся внутри комплекса амилоза–иод. Показано, что в разбавленных растворах при значительном избытке концентрации иодид-ионов по отношению к концентрации иода, в реакцию с амилозой вступают только I_3^- . Рентгеноструктурным анализом [5] установлено, что иодные частицы (I–I) линейно расположены во внутренней полости амилозных колец диаметром $\approx 6\text{--}7 \text{ \AA}$ с расстояниями (I–I) $\sim 3 \text{ \AA}$.

Таким образом, в разбавленных растворах в условиях существенного избытка иодид-ионов основной структурной единицей комплекса выступают только триодид-ионы, а значит отношение стехиометрических коэффициентов для молекулы

иода и иона иодида равно единице. Тогда реакцию комплексообразования можно представить как



где Am и Com – амилоза и комплекс соответственно.

Согласно литературным данным [1], молекулярная спираль амилозы в зависимости от длины цепи может поглощать до 500 атомов иода, т.е. величина “n” в (1) может достигать 150–170. Константа равновесия (1) равна

$$K = [Com]/[Am][I_2]^n[I^-]^n, \quad (2)$$

или

$$K^{1/n} = [Com]^{1/n}/[Am]^{1/n}[I_2][I^-]. \quad (3)$$

Равновесные концентрации комплекса и амилозы не могут быть непосредственно измерены. Вместе с тем, для точки кривой титрования, где равновесные активности комплекса и амилозы равны (средняя точка [2]), уравнение (3) существенно упрощается

$$K^{1/n} = 1/[I_2][I^-]. \quad (4)$$

Это дает возможность определить константу равновесия (3) методом потенциометрического титрования, не делая допущений о стехиометрии процесса.

Цель работы – получение температурной зависимости констант устойчивости комплекса иод–иодид–амилоза и выяснение влияния температуры на его структурные изменения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реагенты: иод металлический (дважды возогнанный), иодид калия (ос.ч.), растворимый крахмал (амилоза) ТУ-26388-025-00334735-96 с параметрами: средняя молекулярная масса $M = 26500 \pm 100$ и средняя степень полимеризации $P = 164$, определенные на-

ми вискозиметрически по методике [1]. Потенциометрические исследования проведены при 283.15, 288.15, 298.15, 308.15, 313.15 К.

Измерения выполнены в герметичной термостатируемой с точностью ± 0.01 К ячейке посредством иономера И-130. Значения ЭДС (E) обратной цепи с переносом $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}/\text{раствор}$, Γ m_1 , I_2 m_2/Pt , измерялись с точностью ± 0.0001 В. Титрантом являлся раствор $\text{I}_2 + \Gamma$ с концентрациями $m_1(\Gamma) = 7.31 \times 10^{-3}$ моль/дм³ и $m_2(\text{I}_2) = 1.46 \times 10^{-3}$ моль/дм³. Концентрация амилозы составляла 1.44×10^{-2} моль/дм³ (в расчете на мономер). Соотношения концентраций реагентов определялись необходимостью получения кривой титрования, включающей область как до точки перегиба, соответствующую процессу образования комплекса иод-иодид, так и после нее, характеризующую процесс его накопления (рис. 1). Образование комплексов амилозы с иод-иодидной системой протекает не строго изопотенциально, кривая титрования не параллельна оси абсцисс и имеет небольшой подъем [1].

Калибровка электродной системы проводилась титрованием аликвоты раствора иодида с концентрацией $m_1(\Gamma) = 7.31 \times 10^{-3}$ моль/дм³ (объемом $V = 14.91$ см³) раствором системы иод-иодид. Аналогично титровался исследуемый раствор амилозы с таким же содержанием иодида, как и в случае калибровки. Шаг титрования составлял от 0.5 до 2 см³; максимальный объем добавленного титранта достигал 26 см³; время установления равновесия – от 2 до 3 мин, что соответствовало данным [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разность между потенциалом исследуемого раствора амилозы в средней точке на кривой титрования и соответствующим ему потенциалом на калибровочной кривой, может быть записана как [2]

$$E_d = (RT/2F) \ln([I_2]_c/[I_2]_s), \quad (5)$$

где $[I_2]_c$ и $[I_2]_s$ – концентрации свободного иода в калибровочном и исследуемом растворах соответственно, RT и F – параметры уравнения Нернста. Из (4) и (5) следует:

| | | | | |
|---------------|----------|--------|----------|--------|
| T, K | 279.15 | 283.15 | 284.15 | 288.15 |
| $\lg K^{1/n}$ | 9.68 [2] | 9.01 | 9.62 [2] | 8.89 |

Необходимо отметить, что величина $K^{1/n}$, вычисленная нами для концентрации амилозы 2.20×10^{-2} моль/дм³ (на молекулу мономера при 298.15 К находится в пределах погрешности определения константы (± 0.02 единицы $\text{p}K^{1/n}$). Таким образом, концентрация полисахарида не влияет на величину $K^{1/n}$.

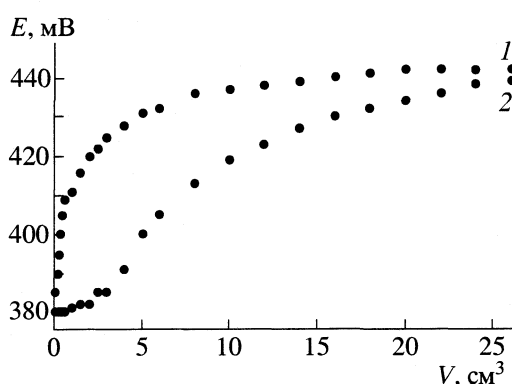


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования: 1 – калибровочная кривая, 2 – титрование раствора амилозы, 313.15 К.

$$E_d = (RT/2F) \ln([I_2]_c/[I_2]_s K^{1/n}) \quad \text{или} \quad (6)$$

$$E_d = (RT/2F) \ln([I_3^-] K^{1/n}/K_1),$$

где $[I_2]_s$ – концентрация иодид-иона, $[I_3^-]$ – концентрация триодид-иона в исследуемом растворе, K_1 – константа равновесия процесса $\text{I}_2 + \Gamma = \text{I}_3^-$. Таким образом, величину $K^{1/n}$ можно рассчитать, используя значения E_d и $[I_3^-]$ (экспериментальные данные) и K_1 при соответствующей температуре:

| | | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T, K | 283.15 | 288.15 | 298.15 | 308.15 | 313.15 |
| $\lg K_1$ | 3.03 | 2.98 | 2.87 | 2.78 | 2.73 |

Равновесные концентрации триодид-иона получены с помощью программы РНМЕТР [10, 11]. Для расчета использована матрица стехиометрических коэффициентов компонентов реакции $\text{I}_2 + \Gamma = \text{I}_3^-$, с соответствующим приближением константы равновесия $K_1 = [I_3^-]/([I_2][I^-])$. Среднюю точку на кривой титрования находили по методике [2].

Ниже представлены величины $K^{1/n}$ процесса (1) при различных температурах, а также данные [2], полученные потенциометрически:

| | | | | |
|----------|----------|--------|--------|--------|
| 289.15 | 294.15 | 298.15 | 308.15 | 313.15 |
| 9.34 [2] | 9.11 [2] | 8.28 | 8.02 | 7.66 |

В [2] получены константы, характеризующие процесс связывания иод-иодидного комплекса в области температур до 294.15 К. Как считают авторы, в области более высоких температур нельзя получить надежные результаты вследствие испарения иода в течение эксперимента. В нашей работе определены константы $K^{1/n}$ в диапазоне до

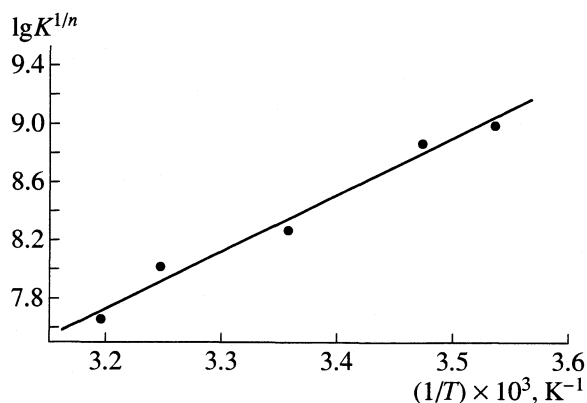


Рис. 2. Температурная зависимость констант комплексообразования ($\lg K^{1/n}$) иод-йодид-амилоза.

313.15 К. Достоверность полученных величин подтверждается линейностью зависимости $\lg K^{1/n} - 1/T$ (рис. 2). При этом изменение энтальпии реакции иод-йодид-амилоза, вычисленное по уравнению Вант-Гоффа составляет $-\Delta H = 75 \pm 4$ кДж/моль, что вполне согласуется с данными [2] ($\Delta H = -64.85, -66.11$ и -64.02 кДж/моль для картофельного, кукурузного крахмала и для крахмала, полученного из сладкого картофеля соответственно). Следует отметить, что отличие значений $\lg K^{1/n}$ (табл. 2), полученных нами от представленных в литературе объясняется влиянием длины цепи амилозы на величину $K^{1/n}$, что подчеркивается и в [2].

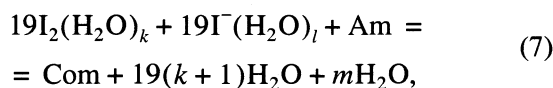
Необходимо также подчеркнуть, что в [2] титрование раствора амилозы раствором иода проводили на фоне 0.05 моль/дм³ KI + 0.05 моль/дм³ NaCl, в то время как калибровку электродной системы – на фоне 0.05 моль/дм³ KI. Это несоответствие, очевидно, вносит определенную погрешность в измеренную величину $K^{1/n}$.

Нами проведено определение константы $K^{1/n}$ в присутствии KCl с концентрацией 0.6 моль/дм³ при 298.15 К. При этом измерения и калибровка проведены в идентичных условиях. Величина $\lg K^{1/n}$ составила 8.92 . Следовательно, присутствие посторонних солей достаточно сильно влияет на процесс комплексообразования, чему будет уделено внимание в последующих наших работах.

Полученные данные в совокупности со структурными параметрами комплекса иод-йодид-амилоза [8] позволяют рассчитать стехиометрию процесса и полную термодинамическую характеристику реакции. Исходя из средней молекулярной массы используемой нами амилозы и литературных данных [8], согласно которым в комплексе на один атом иода приходится 2.9 глюкозидных звеньев, можно показать, что молекулярная спираль амилозы заполняется 19 ионами I_3^- . Это означает, что коэффициент n в (1) равен 19 . Соответствующее

изменение энергии Гиббса, рассчитанное из $K^{1/n}$ составляет $-\Delta G = 905 \pm 20$ кДж/моль; $\Delta S = 4420 \pm 980$ Дж/(мольК) (определено из температурной зависимости ΔG).

Таким образом, полученные данные показывают, что движущей силой процесса комплексообразования иода с амилозой является изменение энтропии. Вместе с тем, реакция с такой стехиометрией, как представленная на схеме (1) должна протекать с отрицательными изменениями энтропии. Этому должно способствовать уменьшение числа частиц, а также конформационные превращения амилозы в результате комплексообразования. Кроме этого, схема (1) не учитывает гидратационных процессов в системе. С учетом гидратации реагентов реакцию (1) можно представить в виде:



где k, l – числа гидратации иода и иодида, а m – число молекул воды, вытесняемых реагентами из канальной полости амилозы.

В [12] для β -циклодекстрина методом молекулярной динамики определено среднее число молекул воды $\bar{n} = 25$, составляющих внутреннюю гидратную оболочку полости сахара. Этот результат хорошо согласуется с данными авторов [13], где посредством метода дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что при гидратации амилозы на один глюкозидный остаток приходится $\bar{n} = 3.8$ молекул H_2O . Основываясь на этих результатах, и принимая во внимание среднюю степень полимеризации исследуемой молекулы амилозы ($P = 164$), можно предположить, что в канальную полость полисахарида входит 512 молекул H_2O .

Исходя из (7), изменение энтропии при комплексообразовании включает вклады от:

- 1) дегидратации молекулы иода ($\Delta S < 0$) и иодид-ионов ($\Delta S > 0$),
- 2) реакции образования трийодидных комплексов в газовой фазе ($\Delta S < 0$),
- 3) перехода трийодид-ионов из объема раствора в мономерную линейную структуру ($\Delta S < 0$),
- 4) потери поступательной и вращательной составляющих энтропии ионами I_3^- при переходе в полость амилозы,
- 5) конформационных изменений молекулы амилозы при вхождении в нее полийодидной цепи ($\Delta S < 0$),

6) вытеснения молекул воды из канальной полости амилозы полийодидной цепочкой ($\Delta S > 0$).

Имеющиеся в настоящее время данные позволяют с некоторой степенью приближения оценить величины соответствующих вкладов. Изме-

нение энтропии в результате дегидратации иода и иодид-иона можно оценить на основе термодинамических данных [14, 15] $\Delta S_{\text{дег}}(\Gamma^-) = 47$ Дж/(моль К), $\Delta S_{\text{дег}}(I_2) = -78.6$ Дж/(моль К). Соответствующие изменения при дегидратации 19 частиц составляет $\Sigma \Delta S_{\text{дег}}(\Gamma^-) = 893$ Дж/(моль К), $\Sigma \Delta S_{\text{дег}}(I_2) = -1493$ Дж/(моль К). Суммарно дегидратация частиц иода внесет вклад в ΔS , равный $\Sigma \Delta S_{\text{дег}} = -600$ Дж/(моль К).

Изменение энтропии реакции образования I_3^- в газовой фазе можно оценить из данных по влиянию температуры на константы устойчивости I_3^- и $\Delta S_{\text{гидр}}$ реагентов при 298.15 К; $\Delta S_{\text{гидр}}(I_3^-) = -73$ Дж/(моль К) [14]. Изменение энтропии реакции в растворе $\Delta_r S^\circ(I_3^-)_{\text{р-р}} = -0.3$ Дж/(моль К);

$$\Delta_r S^\circ(I_3^-)_{\text{газ}} = \Delta_r S^\circ(I_3^-)_{\text{р-р}} - \Delta S_{\text{гидр}}(I_3^-) - \Delta S_{\text{дег}}(\Gamma^-) - \Delta S_{\text{дег}}(I_2) = -52.9 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Для 19 трииодидных частиц $\Sigma \Delta_r S(I_3^-)_{\text{газ}} = -1005$ Дж/(моль К).

Изменение энтропии фазового перехода три-иодид-ионов из объема раствора в мономерную линейную структуру, в первой, достаточно грубой степени приближения, можно уподобить процессу кристаллизации иода из газовой фазы. Изменение энтропии кристаллизации I_2 $\Delta S_{\text{кр}} = -78.6$ Дж/(моль К) [16]. Для 19 частиц I_3^- величина $\Sigma \Delta S_{\text{кр}} = -1493$ Дж/(моль К).

Потери поступательной и вращательной составляющих энтропии ионами I_3^- при переходе из газовой фазы в полость амилозы вычисляются теоретически на основании данных о структуре иона [17, 18]. Оцененные нами величины $\Delta S_{\text{вр}}(I_3^-) = -78$ Дж/(моль К), $\Delta S_{\text{п}}(I_3^-) = -182$ Дж/(моль К). Для 19 частиц $\Sigma \Delta S_{\text{вр, п}} = -3458$ Дж/(моль К). Можно предположить, что для короткоцепочечных молекул амилозы, включающих от 20 до 25 звеньев, конформационные изменения, связанные с комплексообразованием, невелики; внешнесферная гидратация амилозы и комплекса подобны.

Таким образом, в сумме изменение энтропии по проанализированным шести вкладам составляет $\Sigma \Delta S_{\text{дег}} + \Sigma \Delta_r S^\circ(I_3^-)_{\text{газ}} + \Sigma \Delta S_{\text{кр}} + \Sigma \Delta S_{\text{вр, п}} = -8038$ Дж/(моль К). Учитывая рассчитанное нами из экспериментальных данных значение ΔS реакции в растворе, можно оценить изменение энтропии при дегидратации канальной полости амилозы. Расчет показал, что $\Delta S_{\text{пол}} = 12458$ Дж/(моль К).

Наиболее близким термодинамическим аналогом процесса вытеснения воды из канальной полости амилозы можно предложить процесс плавления льда, используя для этого подход Васильева [17]. В этом случае изменение энтропии при размораживании 1 моль H_2O равно $\Delta S_{\text{плавл}} = 25.56$ Дж/(моль К).

Исходя из этих данных нами оценено число молекул воды, вытесняемых из полости амилозы полииодидной цепочкой

$$m(H_2O) = \Delta S_{\text{пол}} / \Delta S_{\text{плавл}} = 487.$$

Эта величина находится в хорошем соответствии с рассчитанной нами на основе литературных данных по гидратации амилозы и ее геометрических характеристик.

Таким образом, при комплексообразовании иодных частиц с короткоцепочечной амилозой не происходит существенных структурных перестроек полимерных реагентов, а основной вклад в термодинамические характеристики реакции вносят структурные и сольватные перестройки низкомолекулярных реагентов, и процесс дегидратации канальной полости амилозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рухтер М., Аугустам З., Шурбаум Ф. Избранные методы исследования крахмала. Пер. с нем. Бабиченко Л.В. и др. М.: Пищевая промышленность, 1975. 200 с.
2. Kuge T., Ono S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1960. V. 33. № 9. P. 1269.
3. Яцимирский К.Б., Морозова Р.П. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1963. Т. 6. № 6. С. 925.
4. Vincent T. Calabrese, Khan Arshad // J. Polym. Sci. 1999. V. 37. P. 2711.
5. Fonslick J., Khan Arshad // Ibid. 1989. V. 27. P. 4161.
6. Hollo J., Szejtli J. // Stärke. 1957. В. 9. № 6. С. 109.
7. Ono S., Tsuchihashi S., Kuge T. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 14. P. 3601.
8. Yu X., Houtman C., Atalla R.H. // Carb. Res. 1996. V. 292. P. 129.
9. Bates F.L., French D., Rundle R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 142.
10. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
12. Manunza B., Diana S., Pintore M., Gessa C. // J. Mol. Stuct. 1997. V. 419. P. 133.
13. Frigant C., Tvaroska I., Mazeau K. et al. // Carb. Res. 1995. V. 278. P. 27.
14. Marcus Y. Ion Solvation. Wiley. 1985. 306 p.
15. Биологически активные вещества в растворах. Структура. Термодинамика. Реакционная способность / Под ред. В.К. Абросимова, А.В. Агафонова и др. М.: Наука, 2001. 402 с.
16. Mel H.C., Jolly W.L., Latimer W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 3827.
17. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
18. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.16

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НОВЫХ “СМЕШАННЫХ”
НАНОКРИСТАЛЛИТОВ $Ti_{13}MC_{13}$ ($M = Sc, V, \dots, Cu$)**

© 2003 г. В. В. Ивановская, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, А. Л. Ивановский

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

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 08.02.2002 г.

Неэмпирическим самосогласованным методом дискретного варьирования изучено электронное строение серии новых “смешанных” кубических металл-углеродных молекулярных нанокристаллитов $Ti_{13}MC_{13}$. В качестве элементов M рассмотрены металлы $3d$ -ряда (Sc, V, \dots, Cu). Проведен прогноз закономерностей формирования электронного строения, химической связи, зарядовых распределений и атомных магнитных моментов в $Ti_{13}MC_{13}$ в зависимости от типа атома M и его позиции в исходном нанокристаллите $Ti_{14}C_{13}$. Результаты сопоставлены с расчетами электронных состояний $3d$ -примесей в кристаллическом карбиде титана.

До недавнего времени в двойных системах переходный металл (M) – углерод было известно лишь ограниченное число соединений – кристаллических карбидов составов MC_x [1–3]. Обладая интересной совокупностью термомеханических, каталитических, электромагнитных свойств, данные фазы давно являются предметом интенсивных исследований [1–7]. Недавнее открытие новых молекулярных форм карбидов (металл-углеродных нанокластеров [8–10]) значительно расширило число стабильных химических соединений в системах $M-C$. Важно подчеркнуть, что их состав варьируется в широком диапазоне, в ряде случаев значительно превосходя известный [1, 2] для конденсированных фаз MC_x “критический” предел $C/M \approx 1.0$.

К сегодняшнему дню наиболее изучена серия 20-атомных каркасных кластеров – так называемых металлокарбоэдренов (меткаров), представляющих собой фуллереноподобные полиэдры состава M_8C_{12} , в вершинах которых располагаются атомы C и M ($M = Ti, V, Zr, Nb, Mo$ и т.д.) [8–14]. Другую группу нанокластеров составляют нанокристаллиты (НК) с соотношением $C/M \approx 1.0$ ($M_{14}C_{13}, M_{18}C_{18}, M_{24}C_{24}$ и т.д.). Их структура сохраняет симметрию, свойственную конденсированным карбидам MC_x . Например, кубические НК $Ti_{14}C_{13}$ и $V_{18}C_{18}$ являются $3 \times 3 \times 3$ - и $3 \times 3 \times 4$ -атомными фрагментами TiC и VC со структурой типа каменной соли [12–17].

В последний период появились сообщения о синтезе более сложных по химическому составу молекулярных карбидов – “смешанных” меткаров (например, $Ti_{8-n}M_nC_{12}$, где $M = Zr, Hf, Nb, Y, Ta, Mo, W$). Были исследованы также их некоторые свойства [18–24]. Установлено, что для каркасных кластеров можно получать весь спектр

“замещенных” меткаров (типа $Ti_xZr_yC_{12}$ и $Ti_xHf_yC_{12}$ ($x + y = 8$)), т.е. осуществлять “поатомное легирование” частиц M_8C_{12} ; эффекты атомного замещения в ряде случаев кардинально меняют реакционные, фотофизические и другие свойства меткаров (см. обзор [25]). Квантово-химическое описание влияния “легирования” меткаров $Ti_xZr_yC_{12}$ ($x + y = 8$) и Ti_7MC_{12} (M – все $4d$ -металлы) на их электронные свойства и межатомные взаимодействия выполнено недавно в рамках неэмпирических расчетов в [26, 27].

Мы не располагаем какими-либо сведениями об исследованиях второй группы молекулярных карбидов – нанокристаллитов кубической структуры в “смешанном” состоянии. В то же время легирование бинарных конденсированных карбидов примесями замещения (d -металлами) является одним из наиболее успешных и широко распространенных приемов направленной модификации их химических и структурных состояний, с помощью которого получен обширный класс “смешанных” (двойных) карбидов d -металлов ($M_xM'_yC_z$) с нетривиальным набором эксплуатационных характеристик [25].

В настоящей работе представлены первые результаты квантово-химического моделирования нового класса “смешанных” НК кубической структуры. В рамках теории функционала электронной плотности (ФЭП) исследованы молекулярные НК $Ti_{13}MC_{13}$, получаемые замещением в составе известного НК $Ti_{14}C_{13}$ атома Ti на инородные атомы M – металлы $3d$ -ряда. В результате впервые установлены основные закономерности изменения электронного строения, химической связи, зарядовых распределений и атомных магнитных моментов в ряду НК $Ti_{13}MC_{13}$ в зависимости от типа элемента замещения M и его позиции в со-

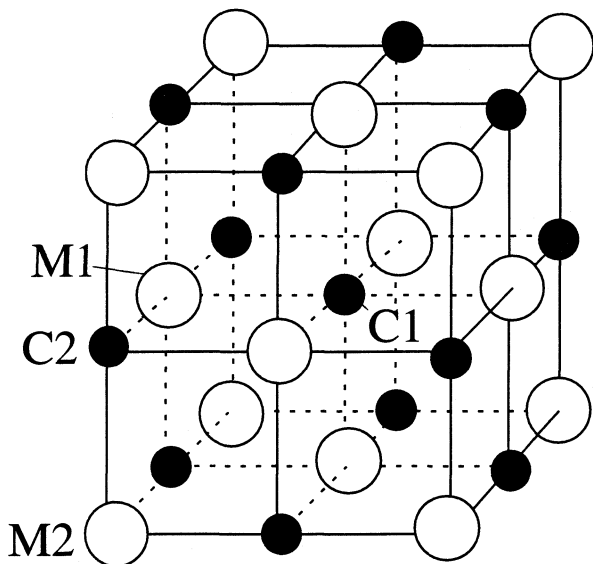


Рис. 1. Нанокристаллит $Ti_{14}C_{13}$. Отмечены неэквивалентные позиции атомов титана и углерода.

ставе исходного НК $Ti_{14}C_{13}$. Проведено сопоставление с имеющимися данными по распределениям электронных состояний $3d$ -примесей замещения в составе кристаллического $TiC_{1.0}$.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

НК $Ti_{14}C_{13}$ является $3 \times 3 \times 3$ -атомным фрагментом конденсированной фазы TiC и включает по два типа структурно-неэквивалентных атомов Ti и C (рис. 1). Шесть атомов титана $Ti1$ находятся в центрах оснований квадратных пирамид и имеют координационное число $KЧ = 5$, восемь других – $Ti2$ – расположены в вершинах тригональных пирамид ($KЧ = 3$). Один атом углерода $C1$ ($KЧ = 6$) находится в центре, и 12 атомов $C2$ – на ребрах атомного куба ($KЧ = 4$).

В качестве структурных моделей “смешанных” НК $Ti_{13}MC_{13}$ использованы кластеры, получаемые замещением в $Ti_{14}C_{13}$ атома Ti на атомы M ($M = Sc, V, \dots, Co, Cu$). Расчеты проведены для кластеров, где атомы M замещали оба типа неэквивалентных атомов титана: $Ti1$ (модель I) и $Ti2$ (модель II).

Расчеты выполнены самосогласованным спин-поляризованным методом дискретного варьирования [28] с расширенным базисом численных атомных орбиталей (АО). Обменно-корреляционный потенциал соответствовал форме, приведенной в [29]. Базисные АО определены решением уравнения Хартри–Фока–Слэтера для изолированных атомов. Численное интегрирование при расчетах матричных элементов проведено на сетке 31400 точек. Это обеспечивало определение энергий молекулярных орбиталей (МО) с точнос-

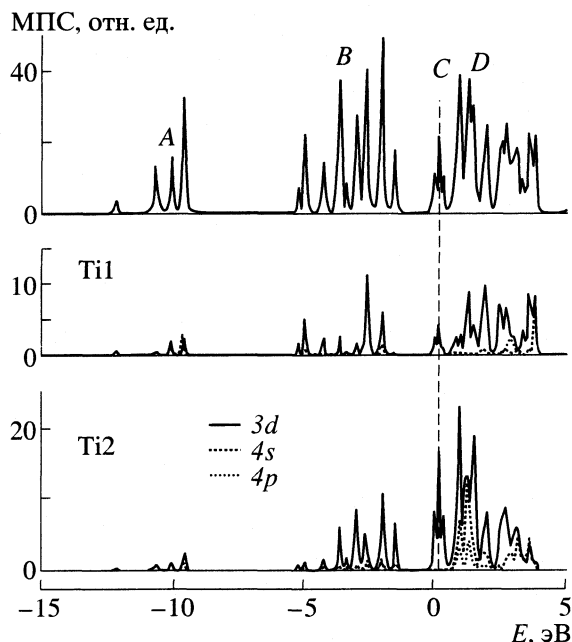


Рис. 2. Модельные плотности электронных состояний нанокристаллита $Ti_{14}C_{13}$: полная МПС (вверху) и распределения вкладов орбиталей неэквивалентных атомов Ti ($3d$ - , $4s$ - и $4p$ -АО); вертикальная линия – энергия ВЗМО.

тью не менее 0.1 эВ. Расчеты эффективных зарядов атомов (Q) и заселенностей перекрытия орбиталей проведены по схеме Малликена. Межатомные расстояния в “смешанных” НК приняты равными таковым в кластере $Ti_{14}C_{13}$ [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приводятся модельные плотности электронных состояний (МПС) “чистого” НК $Ti_{14}C_{13}$. Полосы A, B, C и D соответствуют четырем группам валентных орбиталей ($13a_g-6t_{2u}$; $6a_{2u}-8t_{2u}$; $14t_{2g}-7a_{2u}$ и $12e_g \dots$ МО), основные вклады в которые вносят АО: $C2s, C2p + Ti3d, Ti3d$ и $Ti3d + 4s + 4p$. Среди них полностью заполнены группы квазиистовных $13a_g-6t_{2u}$ и гибридных $6a_{2u}-8t_{2u}$ МО. Четыре электрона заселяют нижние несвязывающие $Ti3d$ -подобные МО $14t_{2g}-7a_{2u}$, которые формируются вкладами атомов титана, расположенных в вершинах атомного куба ($Ti2$) и отделены от связывающих МО значительной энергетической щелью ($\Delta E(8t_{2u} - 14t_{2g}) = 1.44$ эВ).

Электронные конфигурации Ti и C в составе НК существенно отличаются от конфигураций нейтральных атомов, эффективные заряды этих атомов не превышают ± 1 а.е., причем эти величины растут с ростом $KЧ$ атомов (табл. 1). Спиновое расщепление получено для d -состояний апикальных атомов $Ti2$, имеющих магнитные моменты $\sim 0.23\mu_B$.

Таблица 1. Эффективные заряды (Q_i , а.е.) и локальные магнитные моменты атомов M1 и M2 (μ_1, μ_2) в нанокристаллите $Ti_{13}MC_{13}$

| M | Q_1 | Q_2 | μ_1 | μ_2 |
|----|--------|-------|---------|---------|
| Sc | 0.799 | 0.605 | 0.011 | 0.017 |
| Ti | 0.848 | 0.912 | 0.070 | 0.227 |
| V | 0.677 | 0.797 | 0.112 | 1.665 |
| Cr | 0.286 | 0.463 | 0 | 2.091 |
| Mn | 0.482 | 1.227 | 0.826 | 2.027 |
| Fe | 0.393 | 0.543 | 0 | 2.848 |
| Co | 0.499 | 0.826 | 1.093 | 1.665 |
| Cu | -0.061 | 0.187 | 0 | 0.051 |

В $Ti_{14}C_{13}$ образуются 54 парных ковалентных связи Ti–C трех типов: Ti1–C1 (6), Ti1–C2 (24) и Ti2–C2 (24 связи). Основные вклады в общие заселенности перекрывания Ti–C-связей вносят интегралы перекрывания $Ti3d-C2p$ [30]. С уменьшением КЧ атомов заселенности перекрывания увеличиваются в ряду: $Ti1-C1 < Ti1-C2 < Ti2-C2$. Взаимодействия Ti–Ti и C–C являются антисвязывающими.

При образовании смешанных НК (путем замещения $Ti \rightarrow M$) увеличение числа валентных электронов (в ряду $Ti_{13}ScC_{13} \rightarrow Ti_{13}CuC_{13}$ от 107 до 115) приводит к последовательному заполнению верхних несвязывающих МО. Поэтому следствием “легирования” $Ti_{14}C_{13}$ может стать понижение его стабильности, а также изменение симметрии в зависимости от природы атома M. Обсудим результаты численных расчетов электронного строения и параметров химической связи серии двойных НК в зависимости от природы допанта M и типа позиции замещения (модели I, II).

Модель I. В данном случае d -атомы (M1) замещают один из шести эквивалентных атомов Ti1. МПС атомов M в $Ti_{13}MC_{13}$ приведены на рис. 3. С ростом атомного номера примеси (Z) орбитали, вклад в которые вносят состояния атомов M, систематически сдвигаются вниз по шкале энергий, уменьшается энергетическая щель между связывающими и антисвязывающими МО. Наибольшие вклады в верхние занятые МО (ВЗМО) $Ti_{13}MC_{13}$ вносят атомы V и Cr.

Модель II. В данном случае d -атомы (M2) замещают наиболее слабо связанные апиальные атомы Ti2, и их вклады существенно влияют на состав несвязывающих МО НК (полоса C на рис. 2). Наряду с отмеченной ранее общей тенденцией низкоэнергетического сдвига и уменьшения энергетической щели между связывающими и антисвязывающими МО (с ростом Z), атомы M середины $3d$ -ряда (Mn, Fe и Co) образуют атомоподобные орбитали между связывающими и несвязывающими

МО исходного $Ti_{14}C_{13}$. Эти же элементы вносят максимальные вклады в ВЗМО.

Смешанные НК имеют открытую электронную оболочку, что позволяет им выступать как донором, так и акцептором электронов в зависимости от свойств аддукта и делает эти НК потенциально активными реагентами в реакциях окисления – восстановления. В [30] показано, что в качестве “активных” центров $Ti_{14}C_{13}$ выступают апиальные атомы титана Ti2, которые вносят основной вклад в ВЗМО и могут давать заметные вклады в интегралы перекрывания с МО аддендов [31]. Результаты настоящих расчетов позволяют утверждать, что реакционное поведение M-центров в составе $Ti_{13}MC_{13}$ будет различным и зависит от позиции замещения: если среди атомов M1 в качестве активных центров в различного рода химических реакциях будут выступать V и Cr, то среди атомов M2 таковыми станут Mn, Fe, Co.

Валентные орбитали меди при всех типах замещений (модели I, II) образуют набор атомоподобных уровней в энергетических интервалах между группами МО базисного НК (рис. 3), т.е. среди рассмотренных атомы Cu наименее связаны с кластером, устойчивость которого будет резко падать, а структура – испытывать значительные искажения. Отметим, что в системе Cu–C стабильных кубических карбидов меди нет [1, 2], а для известных монометаллических карбидных наночастиц медь–углерод ($Cu_{2n+1}C_n, n < 10$) наиболее вероятны конфигурации типа кубооктаэдра, призмы и антипризмы [32].

Рассмотрим химическую связь атомов M в составе $Ti_{13}MC_{13}$, используя данные табл. 1, 2. С ростом Z уменьшаются их эффективные заряды и общие заселенности перекрывания для связей M–C. Важно подчеркнуть, что наряду с величинами заселенностей M–C изменяется и природа данных связей (табл. 2). С ростом Z заселенности перекрывания типа $M3d-C2p$, вносящие основной вклад в связи Ti–C базисного НК, резко уменьшаются вплоть до отрицательного значения для Cu, а основную роль в этих связях получают $M4s,p$ -орбитали. Интересна система отдельных типов парных взаимодействий примесей в НК. Минимальными оказываются заселенности перекрывания M1 с “центральным” в НК атомом C1, имеющим октаэдрическую координацию, максимальными – с атомами C2, расположенными на боковых ребрах НК. Заселенности перекрывания типа M2–C2 имеют промежуточные значения. В результате общее связывание расположенных на гранях НК атомов M1 оказывается значительно сильнее, чем апиальных M2 (табл. 2). Эти данные позволяют качественно интерпретировать результаты недавних экспериментов [17] по синтезу серии НК в системе V–C, где на масс-спектрах наночастиц V_xC_y обнаружен ряд пиков, соответствующих

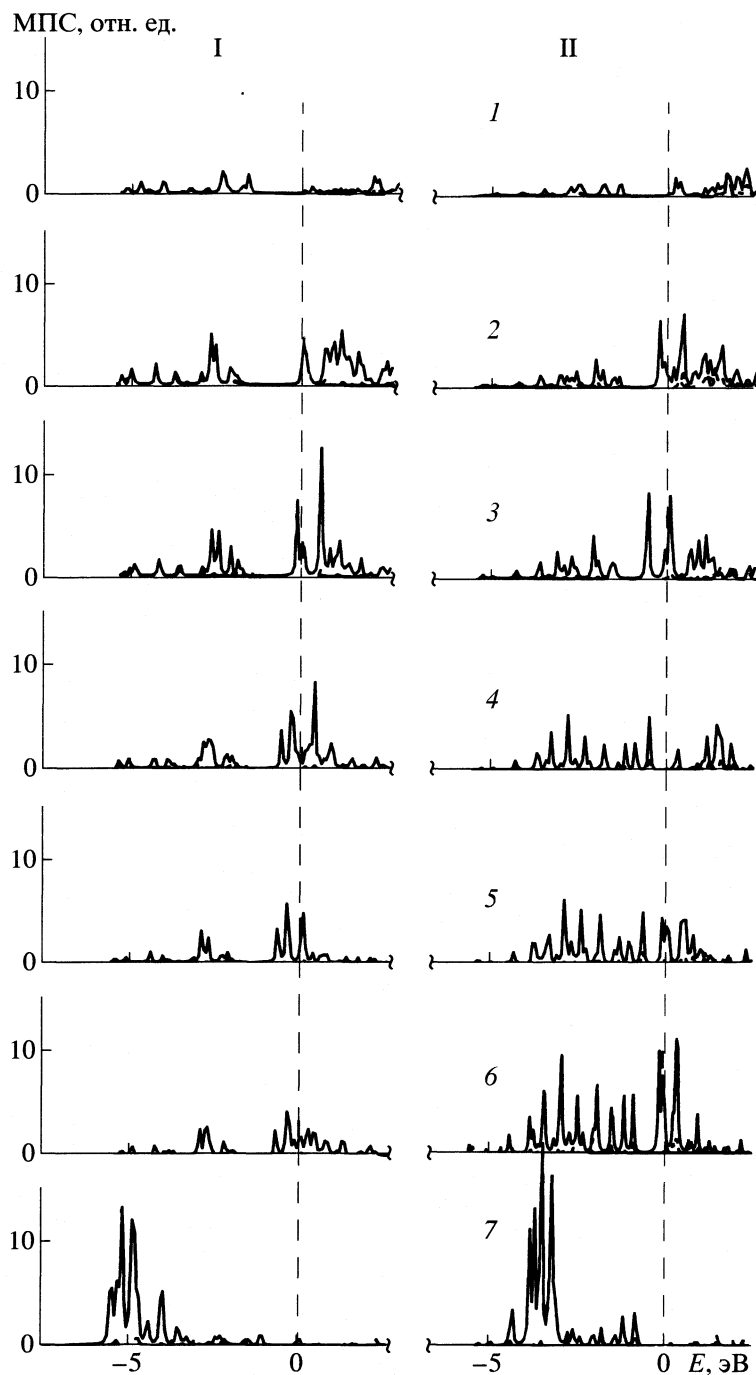


Рис. 3. Модельные плотности электронных состояний (сумма $3d$ - , $4s$ - и $4p$ -АО) примесных атомов (1 – Sc, 2 – V, 3 – Cr, 4 – Mn, 5 – Fe, 6 – Co, 7 – Cu) в смешанных НК $Ti_{13}M_{13}$, структурные модели I и II. Вертикальная линия – энергия ВЗМО.

массовым числам так называемых “усеченных” нанокристаллитов без апикальных атомов.

Природа атома М и его положение в НК определяют также величины локальных магнитных моментов (табл. 1). Значительные магнитные моменты ($\geq 1\mu_B$) имеют наиболее слабо связанные апикальные атомы V–Co, среди атомов M1 замет-

ные спиновые расщепления получены лишь для Mn и Co.

Сравним электронные состояния $3d$ -атомов в составе молекулярного НК ($Ti_{13}M_{13}$) и кристалла TiC (система TiC : M), где координационным полиэдром металлических атомов являются правильные октаэдры ($KЧ = 6$) [1, 2]. Расчеты локальных плотностей состояний (ЛПС) изолированных

Таблица 2. Интегралы перекрывания валентных АО, заселенности перекрывания парных связей (M(1, 2)–C(1, 2)) и общие заселенности перекрывания примеси (β_i , а.е.) в нанокристаллитах $Ti_{13}MC_{13}$

| M | АО | M1–C1 | | | M1–C2 | | | M2–C2 | | | β_1 | β_2 |
|----|-----|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-----------|-----------|
| | | M3d | M4s | M4p | M3d | M4s | M4p | M3d | M4s | M4p | | |
| Sc | C2s | 0.046 | 0.014 | 0.041 | 0.128 | –0.015 | 0.022 | 0.183 | 0.093 | 0.148 | 3.587 | 3.180 |
| | C2p | 0.105 | 0.019 | 0.052 | 0.489 | 0.130 | 0.086 | 0.465 | 0.107 | 0.066 | | |
| | M–C | | 0.277 | | | 0.840 | | | 1.060 | | | |
| V | C2s | 0.026 | 0.014 | 0.025 | 0.058 | 0.003 | 0.129 | 0.093 | 0.090 | 0.141 | 4.451 | 2.892 |
| | C2p | 0.095 | 0.041 | 0.042 | 0.382 | 0.178 | 0.302 | 0.357 | 0.153 | 0.130 | | |
| | M–C | | 0.243 | | | 1.052 | | | 0.964 | | | |
| Cr | C2s | 0.029 | 0.014 | 0.035 | 0.052 | 0.092 | 0.124 | 0.105 | 0.096 | 0.131 | 4.377 | 2.706 |
| | C2p | 0.092 | 0.039 | 0.048 | 0.340 | 0.189 | 0.233 | 0.337 | 0.145 | 0.088 | | |
| | M–C | | 0.257 | | | 1.030 | | | 0.902 | | | |
| Mn | C2s | 0.018 | 0.017 | 0.025 | 0.040 | 0.007 | 0.146 | –0.051 | 0.039 | 0.253 | 4.025 | 2.181 |
| | C2p | 0.067 | 0.045 | 0.041 | 0.237 | 0.189 | 0.334 | –0.057 | 0.259 | 0.278 | | |
| | M–C | | 0.213 | | | 0.953 | | | 0.727 | | | |
| Fe | C2s | 0.017 | 0.012 | 0.027 | 0.041 | 0.002 | 0.157 | 0.020 | 0.059 | 0.188 | 4.048 | 2.445 |
| | C2p | 0.061 | 0.045 | 0.046 | 0.240 | 0.186 | 0.334 | 0.114 | 0.199 | 0.243 | | |
| | M–C | | 0.208 | | | 0.960 | | | 0.815 | | | |
| Co | C2s | 0.004 | 0.026 | 0.044 | 0.033 | 0.010 | 0.148 | 0.027 | 0.081 | 0.186 | 3.666 | 2.454 |
| | C2p | 0.062 | 0.033 | 0.053 | 0.183 | 0.205 | 0.302 | 0.172 | 0.180 | 0.172 | | |
| | M–C | | 0.142 | | | 0.881 | | | 0.818 | | | |
| Cu | C2s | –0.010 | –0.002 | 0.050 | –0.033 | 0.019 | 0.158 | –0.021 | 0.089 | 0.183 | 2.821 | 1.647 |
| | C2p | –0.008 | 0.027 | 0.048 | 0.021 | 0.254 | 0.260 | 0.013 | 0.176 | 0.109 | | |
| | M–C | | 0.105 | | | 0.679 | | | 0.549 | | | |

3d-примесей замещения в монокарбиде Ti выполнены линейным методом *muffin-tin*-орбиталей-функций Грина в [7, 33, 34]. Установлено, что ЛПС атомов Sc и V (которые сами образуют кубические монокарбиды [1, 2]) и ПС замещаемого элемента (Ti) подобны друг другу, что соотносят [7, 33] с образованием единой “смешанной” валентной зоны с участием *d*-орбиталей металлов (Ti, M) и 2*p*-АО атома C. С увеличением *Z* примеси ее *d*-зона систематически сдвигается вниз по шкале энергий. На профиле ЛПС (начиная с Cr) возникают выраженные атомopodobные “примесные” резонансы, резко возрастает ЛПС на уровне Ферми, на примесях возникают локальные магнитные моменты, среди которых максимальный момент (~2.6 μ_B) обнаружен на атоме марганца в системе TiC:Mn. Элементы конца *d*-ряда (Ni, Cu) образуют набор атомopodobных резонансов и являются немагнитными. Отмечено [33], что при введении в состав TiC 3*d*-элементов III–VI групп их ЛПС формируются в результате сильных гибридных *p*–*d*-связей примесь – матрица. С ростом *Z* примеси эти взаимодействия резко ослабевают.

Следовательно, общие тенденции формирования электронных состояний примесей 3*d*-металлов в молекулярном НК и кристаллическом карбиде Ti в целом совпадают. Их основные отличия связаны со структурой и заполнением валентных состояний исходной системы и КЧ атомов M.

Таким образом, нами впервые проведено квантово-химическое моделирование электронного строения “смешанных” нанокристаллитов кубической структуры. Неэмпирическим методом дискретного варьирования в рамках теории функционала электронной плотности изучена серия молекулярных нанокристаллитов $Ti_{13}MC_{13}$, получаемых при замещении в составе $Ti_{14}C_{13}$ атома Ti на инородные атомы M – металлы 3*d*-ряда.

Установлены следующие основные закономерности изменения электронного строения $Ti_{13}MC_{13}$: при увеличении атомного номера 3*d*-примеси увеличивается заполнение несвязывающих состояний за счет увеличения числа валентных электронов, состояния атомов M сдвигаются вниз по шкале энергий, уменьшается энергетическая щель между связывающими и антисвязывающими МО.

Межатомные связи в $Ti_{13}MC_{13}$ зависят от типа атома M и его координации. В ряду $Ti_{13}ScC_{13}$ →

→ $Ti_{13}CuC_{13}$ уменьшаются заселенности перекрывания орбиталей М–С и эффективные заряды атомов М (ионная компонента связи), а также происходит общая дестабилизация системы за счет заселения несвязывающих МО. Наиболее связанными оказываются атомы М начала 3d-ряда в позициях М1, наименее – апиальные атомы М2 конца ряда. С ростом атомного номера Z примеси изменяется природа М–С-связей: вклады 3d-орбиталей М в заселенности перекрывания резко уменьшаются, наоборот, возрастает роль 4s,4p-орбиталей М.

В заключение отметим, что наиболее вероятным способом получения моделируемых в настоящей работе “смешанных” НК может стать метод лазерной абляции сложных мишеней, которыми могут быть как двойные кристаллические карбиды, так и смеси соответствующих бинарных карбидных фаз. На наш взгляд, постановка подобных работ, где эффекты легирования карбидов можно изучать “в атомной шкале”, окажется чрезвычайно интересной как для определения специфики данного класса наночастиц, так и для детального понимания микроскопических механизмов структурных и химических превращений и реакций (адсорбции, катализа и т.д.), протекающих на поверхности или на границах зерен “смешанных” (двойных) кристаллических карбидов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32513).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldschmidt H.J.* Interstitial Alloys. L.: Butterworth, 1967. V. 1. 447 p.
2. *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides. N.Y.; L.: Acad Press, 1971. 278 p.
3. *Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г. и др.* Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 292 с.
4. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 270 с.
5. *Ремпель А.А.* Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992. 230 с.
6. *Ивановский А.Л., Губанов В.А., Курмаев Э.З., Швейкин Г.П.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 705.
7. *Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А.* Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М.: Наука, 1990. 222 с.
8. *Guo B.C., Kerns R.P., Castleman A.W.* // Sci. 1992. V. 255. P. 1411.
9. *Guo B.C., Wei S., Purnell J. et al.* // Ibid. 1992. V. 256. P. 515.
10. *Castleman F.W., Bowen K.H.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 12811.
11. *Pradeep T., Manoharan P.T.* // Current Sci. 1995. V. 68. № 10. P. 1017.
12. *Selvan R., Pradeep T.* // Ibid. 1998. V. 74. № 5. P. 666.
13. *King R.B.* // Rus. Chem. Bull. 1998. V. 47. № 5. P. 833.
14. *Rohmer M., Bernard M., Poblet J.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 2. P. 495.
15. *Reddy B.V., Khanna S.N.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 38. P. 9446.
16. *Dance I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 11. P. 6309.
17. *Van Helden G., Van Heijnsbergen D., Dunkan M.A., Meijer G.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 333. № 5. P. 350.
18. *Cartier S.F., May B.D., Castleman A.W.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 7. P. 5384.
19. *Deng H.T., Guo D.C., Kerns P.S., Castleman A.W.* // Intern. J. Mass. Spectrom. Ion Processes. 1994. V. 138. P. 275.
20. *Deng H.T., Guo B.C., Kerns K.P., Castleman A.W.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 50. P. 1373.
21. *Cartier S.F., May B.D., Castleman A.W.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 10. P. 3423.
22. *May B.D., Kooi S.E., Toleno B.J., Castleman A.W.* // Ibid. 1997. V. 106. P. 2231.
23. *Kooi S.E., Castleman A.W.* // Ibid. 1998. V. 108. № 21. P. 8864.
24. *Sakurai H., Kooi S.E., Castleman A.W.* // J. Clust. Sci. 1999. V. 10. № 10. P. 493.
25. *Черкашенко В.М., Назарова С.З., Гусев А.И., Ивановский А.Л.* // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 6. С. 1195.
26. *Munoz J., Pujol C., Bo C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 44. P. 8345.
27. *Софронов А.А., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 11. С. 808.
28. *Press M.R., Ellis D.E.* // Phys. Rev. 1987. V. B35. № 14. P. 4438.
29. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. 1976. V. B13. № 6. P. 4274.
30. *Ивановская В.В., Софронов А.А., Ивановский А.Л.* // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 2. С. 817.
31. *Makurin Yu.N., Sofronov A.A., Gusev A.I., Ivanovskii A.L.* // Chem. Phys. 2001. V. 270. № 2. P. 293.
32. *Dance I.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993. P. 1306.
33. *Ivanovskii A.L., Anisimov V.I., Gubanov V.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. № 9. P. 883.
34. *Gubanov V.A., Ivanovskii A.L.* // Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids / Ed. by D.E. Ellis. Dordrecht; Boston; L.: Kluwer Acad. Publ., 1994. P. 223–261.

УДК 539.192

РАСЧЕТ β -ФАКТОРОВ С ПОМОЩЬЮ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

© 2003 г. А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, Н. А. Цурков, Г. Д. Клиньский

Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

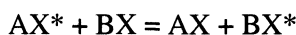
Поступила в редакцию 23.04.2002г.

С целью проверки применимости неэмпирических квантово-химических методов к расчету отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -факторов) и коэффициентов разделения изотопов при химическом изотопном обмене методом Хартри–Фока в базисе 6–311++G**(3df, 3p) проведен расчет частот колебаний изотопных форм и β -факторов для ряда молекул при изотопном замещении по кислороду, углероду, азоту, хлору, бору, магнию, литию и сере. Рассмотрены в основном результаты для молекул, для которых имелись значения β -факторов или экспериментальные частоты изотопных форм. Показано, что квантово-химический расчет с учетом корреляционных поправок по теории возмущений Мёллера–Плессе во втором порядке (MP2) дает вполне удовлетворительные результаты, сопоставимые по точности с полученными на основе экспериментальных частот и частот, вычисленных из силовых постоянных.

Равновесные (термодинамические) изотопные эффекты могут быть использованы как для разделения изотопов, так и при научных исследованиях в химии, биологии и геохимии. Необходимым условием для этого является возможность теоретической количественной оценки указанных эффектов.

На сегодняшний день теория равновесного изотопного эффекта позволяет рассчитать величину изотопного эффекта (коэффициенты разделения изотопов) при равновесном химическом изотопном обмене между двумя веществами, если известны колебательные частоты их изотопных форм или силовые постоянные, позволяющие рассчитать эти частоты. Точность такого расчета не уступает или даже превосходит точность экспериментального измерения коэффициента разделения.

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [1], при реакции обмена изотопом элемента X



равновесный коэффициент разделения изотопов $\alpha_{X^*/X}$ (здесь X* – тяжелый изотоп элемента X), равный по определению

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{[X^*]/[X]\}_{\text{в веществе A}}}{\{[X^*]/[X]\}_{\text{в веществе B}}},$$

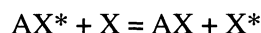
может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \beta(A)/\beta(B). \quad (1)$$

Здесь [X] и [X*] – концентрации изотопов в соответствующем веществе, $\beta(A)$ и $\beta(B)$ – так называемые приведенные отношения сумм по состояниям

изотопных форм или β -факторы¹, впервые введенные в [2] и представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических интегралов. Таким образом, если известны β -факторы нескольких веществ, то по формуле (1) можно рассчитать коэффициенты разделения всех возможных между ними реакций химического изотопного обмена. Именно поэтому β -фактор является главной величиной в теории равновесного изотопного эффекта.

Формула (1) – частный случай комбинирования химических равновесий, поскольку по физическому смыслу β -фактор вещества представляет собой константу равновесия реакции изотопного обмена данного вещества с гипотетическим одноатомным газом, состоящим из атомов изотопа:



и, таким образом, может быть представлен с помощью соотношения

$$\ln \beta_{AX^*/AX} = \frac{F_{AX} - F_{AX^*}}{kT} - \frac{F_X - F_{X^*}}{kT},$$

где второй член (разность энергий Гельмгольца изотопных форм гипотетического одноатомного газа, деленная на kT) есть величина, зависящая только от масс изотопов и постоянная для данного типа изотопного замещения.

В гармоническом приближении β -фактор определяется только колебательными частотами изо-

¹ Для этих величин в литературе часто используется также обозначение ОССИФ или $(s/s^*)f$.

топных форм молекулы и рассчитывается по формуле [2, 3]:

$$\ln \beta = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j/2] [u_j^*]}{\text{sh}[u_j^*/2] [u_j]} \right\}. \quad (2)$$

В этой формуле N – число эквивалентных атомов в молекуле, замещаемых на изотоп, n – число колебательных частот, $u_j = hc\nu_j/kT$ – безразмерные так называемые приведенные частоты, ν_j – колебательные частоты в см^{-1} , h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, T – абсолютная температура.

Точность формул (1) и (2) неоднократно исследовалась в литературе [1, 4]. Она сопоставима с точностью самого гармонического приближения и приближения Борна–Оппенгеймера, что позволяет рассчитывать коэффициенты разделения с относительной ошибкой не более 2–5%. Такой результат более чем удовлетворителен, поскольку экспериментально α определяется с не меньшей погрешностью². Исключением являются реакции с участием молекулярного водорода, особенно при пониженных температурах, для которых ошибки могут достигать 15% и более.

При практическом использовании формулы (2) для расчета β -фактора в нее обычно подставляют не “гармонические” (ω_j), а наблюдаемые в оптических спектрах (ν_j) частоты колебаний молекулы, что является эффективным методом внесения поправки на ангармоничность колебаний. Вопрос влияния такой подстановки на расчетную величину $\ln \beta$ исследовался в [1], причем было показано, что для изотопного замещения по водороду (или в тех случаях, когда замещаемый атом связан с водородом), использование “гармонических” частот завышает $\ln \beta$ на 3–5% по отношению к его действительному значению. Это оправдывает применение именно наблюдаемых частот колебаний. В остальных же случаях различием между ω_j и ν_j вообще можно пренебречь.

Простота расчета изотопных равновесий с помощью формул (1) и (2) является кажущейся. Дело в том, что наиболее серьезной трудностью при расчете β -факторов и коэффициентов разделения изотопов в реальных системах, имеющих практическое значение для разделения изотопов, и при использовании равновесных изотопных эффектов как средства исследования, является сложность химического состава этих систем. Так, при

изотопном обмене в водной фазе металлы присутствуют в виде комплексов переменного состава, а в амальгамах, с которыми часто проводится химический обмен, – в виде интерметаллических соединений либо в растворенном состоянии.

Даже если состав молекул и ионов, участвующих в реакциях обмена в реальных системах, например аквакомплексов, известен, для большинства из них не только трудно, но часто принципиально невозможно получить полные спектральные данные по колебательным частотам, не говоря уже об изотопных сдвигах этих частот.

В связи с этим для анализа практически важных реальных систем привлекают внимание возможности квантово-химических методов расчета частот колебаний молекул и их изотопных сдвигов, что позволяет теоретически рассчитывать β -факторы для таких ионов и молекул, для которых они не могут быть получены другим способом (а именно такие ионы и молекулы, как упомянуто выше, обычно и участвуют в обмене в системах, представляющих практический интерес). Однако для этого требуется предварительно исследовать погрешность, которые дают расчеты такого рода. Именно анализу применимости квантово-химических методов к расчету β -факторов и коэффициентов разделения изотопов и посвящена настоящая работа.

Практически сразу после разработки первых квантово-химических методов расчета структуры и свойств молекул начались попытки их использования для расчета силовых постоянных, частот нормальных колебаний молекул и термодинамических функций. Однако, в то время как в области расчета равновесной геометрии молекул быстро были достигнуты большие успехи, в области расчета частот колебаний молекул дело обстояло не так просто. Расчет молекулярных колебаний с помощью как неэмпирических, так и полуэмпирических методов обычно приводил к завышенным значениям частот и силовых постоянных.

Тем не менее, использование неэмпирических методов на этом этапе (70–80 годы) в сочетании с экспериментальными данными по колебательным спектрам молекул и традиционным расчетом частот и форм нормальных колебаний позволило уточнить отнесение частот колебаний многих молекул и найти матрицы силовых постоянных (поскольку квантово-химический расчет дает правильную структуру матрицы силовых постоянных в целом).

Что касается расчета β -факторов и коэффициентов разделения изотопов, то он требует повышенной точности частот и их изотопных сдвигов. Кроме того, в отличие от других термодинамических функций, особенно теплоемкости, величина β -фактора определяется главным образом высокими частотами колебаний. Поэтому первые по-

² Речь идет, конечно, не о точности масс-спектрометрического анализа, которая очень высока, а о упомянутой ниже неоднозначности определения молекулярных форм, к которым следует отнести наблюдаемый эффект при использовании формулы (1). При применении изотопных методов к исследованию природных объектов, в частности в изотопной геохимии, к этому добавляется ошибка, связанная с неполным установлением равновесия в системе (кинетический фактор).

пытки рассчитать β -фактор квантово-химическими методами были неудачными. Такая попытка была предпринята, например, в серии работ [5, 6] с использованием полуэмпирических методов, но полученные значения β -факторов были завышены настолько, что оценить по ним коэффициенты разделения изотопов не представлялось возможным. Работы [5, 6] показали, что полуэмпирические методы к расчету изотопных равновесий неприменимы.

Вместе с тем совместное использование экспериментальных колебательных частот в сочетании с расчетами даже в весьма ограниченных базисах дает для β -факторов хорошие результаты. Так, в работе [7] проведен расчет $\beta_{11_{\text{B}}/10_{\text{B}}}$ -факторов борной кислоты и полиборных кислот в базисе 6-31G(d), однако, авторам были известны экспериментальные колебательные частоты для одной из изотопных форм этих молекул, что позволило исправить расчетные частоты изотопомеров путем умножения их на множитель ~ 0.95 , определенный путем сравнения расчетных частот с экспериментальными. К сожалению, как уже упоминалось выше, для многих практически важных молекул и ионов, участвующих в процессах разделения изотопов, такую процедуру масштабирования проделать не всегда возможно, так как экспериментальные частоты колебаний для них неизвестны.

Ранее нами было показано [8], что для расчета β -факторов аквакомплексов лития, представляющих собой ион-дипольные комплексы, в общем случае достаточно использовать базис 6-311G*(3d), поскольку введение в дополнение к этому базису поляризационных и диффузных функций практически не изменило расчетные значения β -факторов (значения $\ln\beta$ комплексов типа $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, рассчитанные в базисах 6-311G*(3d) и 6-311++G**(3df, 3p), отличаются не более чем на 1%). Однако такого результата вряд ли стоит ожидать для аквакомплексов двухзарядных ионов, не говоря уже о переходных металлах, поскольку в этих комплексах значителен вклад ковалентной связи во взаимодействие кислород–металл.

Для оценки возможности квантово-химического расчета β -факторов нами был выполнен расчет колебательных частот изотопных форм и β -факторов для ряда молекул при изотопном замещении по хлору ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$), азоту ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), углероду ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), кислороду ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), магнию ($^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$) и некоторым другим элементам (бору, сере, литию). Выбор конкретных молекул для расчета был продиктован наличием для них независимых данных о величине β -фактора, с которыми можно проводить сравнение (“критериальные” данные). В первую очередь выбирались молекулы, для которых имелись экспериментальные частоты ко-

лебаний обеих изотопных форм, а также молекулы, расчетные величины β -фактора которых обсуждались ранее в литературе с точки зрения их точности. Данные по экспериментальным спектрам изотопных форм молекул NO_2 , HNO_2 , FNO_2 , D_2O взяты из [9], HCOOH – из [10], молекул N_2O , CO_2 , HNO_3 , NO – из [11, 12], DCO_2^- – из [13], CH_2F_2 – из [14]. Расчетные частоты NO взяты из [15], $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ – из [16]. Расчетные значения β -факторов молекул CH_4 , C_3H_8 взяты из [17], NH_3 , NO_2 , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , CH_3NH_2 , N_2 – из [18], H_2O , H_2S – из [19]. Частоты H_2CO , CH_3CH_3 , HCCH , CO_2 вычислены нами с использованием тех же силовых постоянных и геометрических параметров, что и в [4]. Экспериментальные данные по спектрам двухатомных молекул взяты из справочника [20], и на их основании мы рассчитали для этих молекул силовые постоянные, частоты изотопных форм и β -фактор. Величины β -факторов ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2 , CN^- , HCN , D_2O взяты из классической работы [21], FNO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3OH – из [22], H_3BO_3 – из [7].

Расчет β -факторов молекул проведен с помощью программы PC GAMESS [23, 24]. Использован ограниченный метод Хартри–Фока (RHF), а для молекул NO , NO_2 , ClO_2 , MgH , MgF – неограниченный метод Хартри–Фока (UHF). Во всех случаях применялся базис 6-311++G**(3df, 3p) и эффективные потенциалы внутренних оболочек [25], поскольку проведенные нами предварительные расчеты β -факторов показали, что использование этих потенциалов не вносит значимой ошибки и практически не влияет на величину β -фактора. Расчеты проводились как с учетом корреляционных поправок по теории возмущений Мёллера–Плессе второго порядка (MP2), так и без учета таких поправок.

В табл. 1–4 приведены результаты вычислений β -факторов для различных молекул (при 300 К) квантово-химическими и традиционными методами и их относительная ошибка. За критериальные приняты экспериментальные величины или (если нет экспериментальных данных) полученные на основании частот, рассчитанных из силовых постоянных (NCA – normal coordinate analysis). Звездочкой отмечен замещаемый атом в случае наличия одинаковых неэквивалентных атомов. “Экспериментальными” названы значения, полученные на основе экспериментальных частот изотопных форм, иногда (для молекул H_2O , H_2S , NH_3 , величины β -факторов которых взяты из работы [26]) – с учетом ангармонических и других поправок.

Как видно из таблиц, расчет в базисе 6-311++G**(3df, 3p) без учета корреляционных поправок дает практически точные значения $\ln\beta$

Таблица 1. Результаты эксперимента и вычисления β -факторов для соединений бора (замещение $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$), серы ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$), магния ($^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$), лития ($^7\text{Li}/^6\text{Li}$), хлора ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)

| Вещество | I | II | III | IV | Вещество | I | II | III | IV |
|--------------------------------|--------|--------|-------------|--------------|-------------------------------|-------------------|------------|-------------|--------------|
| H ₃ BO ₃ | 0.2208 | – | 0.2307 (4) | 0.2119 (–4) | HCl | 0.0044 | 0.0046 (5) | 0.0050 (14) | 0.0048 (9) |
| H ₂ S | 0.0110 | 0.0106 | 0.0124 (13) | 0.0117 (6) | Cl ₂ | 0.0072 | 0.0074 (3) | 0.0087 (21) | 0.0078 (8) |
| MgO | – | 0.0147 | 0.0163 (11) | 0.0111 (–24) | ClO ₄ [–] | – | 0.0813 | 0.0893 (10) | 0.0779 (–4) |
| MgH | – | 0.0038 | 0.0041 (8) | – | ClO ₃ [–] | – | 0.0467 | 0.0618 (32) | 0.0535 (15) |
| MgF | – | 0.0140 | 0.0147 (5) | – | LiCl | 0.0029– 0.0033 | – | 0.0030 | 0.0030 |
| LiF | – | 0.0711 | 0.0733 (3) | 0.0663 (–7) | ClO ₂ | – | 0.0308 | 0.0414 (34) | – |
| LiH | – | 0.0236 | 0.0249 (6) | 0.0247 (5) | NaCl | 0.0026 | – | 0.0024 (–8) | 0.0023 (–12) |

Обозначения: I – эксперимент, II – NCA, III – 6-311++G**, IV – MP2 6-311++G**; в скобках – ошибка, %.

Таблица 2. Значения β -факторов для соединений углерода, замещение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

| Вещество | I | II | III | IV | Вещество | I | II | III | IV |
|-------------------------------|--------|------------|-------------|-------------|---|--------|--------|-------------|-------------|
| CO | – | 0.0920 | 0.1074 (17) | 0.0911 (0) | HC≡CH | – | 0.1114 | 0.1277 (15) | – |
| CO ₂ | 0.1674 | 0.1729 (3) | 0.2022 (21) | 0.1775 (6) | CH ₃ CH ₃ | – | 0.1261 | 0.1377 (9) | 0.1302 (3) |
| CO ₃ ^{2–} | – | 0.1759 | 0.1989 (17) | 0.1631 (–7) | HCOOH | 0.1481 | – | 0.1942 (31) | 0.1702 (15) |
| HCO ₃ [–] | – | 0.1773 | 0.2046 (15) | 0.1738 (–2) | DCOO [–] | 0.1743 | – | 0.1918 (10) | 0.1669 (–4) |
| H ₂ C=O | – | 0.1421 | 0.1608 (13) | 0.1412 (–0) | CH ₂ F ₂ | 0.1507 | – | 0.1767 (17) | 0.1586 (5) |
| CH ₄ | – | 0.1076 | 0.1188 (10) | 0.1133 (5) | CH ₃ C*H ₂ CH ₃ | – | 0.1392 | 0.1554 (12) | 0.1455 (5) |
| CN [–] | – | 0.0839 | 0.0958 (14) | 0.0788 (–6) | C*H ₃ CH ₂ C*H ₃ | – | 0.1250 | 0.1386 (11) | 0.1312 (5) |
| HCN | – | 0.1139 | 0.1434 (26) | 0.1168 (3) | CH ₃ OH | – | 0.1247 | 0.1447 (16) | 0.1335 (7) |

Обозначения см. табл. 1.

Таблица 3. Значения β -факторов для соединений кислорода (замещение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)

| Вещество | I | II | III | IV | Вещество | I | II | III | IV |
|-------------------------------|--------|--------------|-------------|--------------|------------------|--------|-------------|--------------|--------------|
| D ₂ O | 0.0932 | 0.0836 (–10) | 0.0906 (–3) | 0.0825 (–12) | HO*NO | 0.0937 | – | 0.1269 (35) | 0.1006 (7) |
| CO | – | 0.0997 | 0.1164 (17) | 0.0987 (–1) | HONO* | 0.1012 | – | 0.1018 (1) | 0.0727 (–28) |
| CO ₂ | – | 0.1108 | 0.1291 (17) | 0.1101 (–1) | HCOO*H | 0.1100 | – | 0.1167 (6) | 0.1013 (–8) |
| CO ₃ ^{2–} | – | 0.0862 | 0.0937 (9) | 0.0780 (–10) | HCO*OH | 0.0990 | – | 0.1187 (20) | 0.1028 (4) |
| H ₂ C=O | – | 0.0904 | 0.1080 (19) | 0.0917 (1) | NO | 0.1168 | – | 0.1139 (–73) | – |
| | | | | | H ₂ O | 0.0610 | 0.0587 (–4) | 0.0703 (15) | 0.0642 (5) |

Обозначения см. табл. 1.

для молекул с ионной связью. Для молекул, в которых замещаемый атом связан с соседями прочными ковалентными связями, такой расчет, как и следовало ожидать, приводит к систематическому завышению полученных величин $\ln\beta$.

Расчет с учетом корреляционных поправок в приближении MP2 приводит к вполне удовлетворительным результатам. Ошибка значений $\ln\beta$, получаемых при таком расчете, в общем случае

не превышает связанной с приближениями, вносимыми при определении самого понятия β -фактора, а также ошибки, вносимой при экспериментальном измерении коэффициента разделения изотопов в реальных системах.

Следует отдельно рассмотреть имеющиеся в таблицах случаи несоответствия расчетных и критериальных данных. Прежде всего, это относится к молекуле HNO₃. Возможно, для данной

Таблица 4. Значения β -факторов для соединений азота, замещение $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$

| Вещество | I | II | III | IV | Вещество | I | II | III | IV |
|--------------------------------|--------|------------|-------------|-------------|-------------------------------|--------|------------|-------------|-------------|
| N_2 | – | 0.0767 | 0.0928 (21) | 0.0711 (–7) | NO | 0.0617 | 0.0633 (3) | 0.0774 (25) | – |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | – | 0.0914 | 0.1072 (17) | 0.0974 (7) | NO_2 | 0.0977 | 0.1025 (5) | 0.1208 (24) | – |
| HNO_3 | 0.1116 | – | 0.1781 (60) | 0.1477 (32) | <i>trans</i> - HNO_2 | 0.0875 | – | 0.1109 (27) | 0.0819 (–6) |
| NO_3^- | – | 0.1427 | 0.1739 (22) | 0.1515 (6) | NO_2^- | – | 0.0934 | 0.1091 (17) | 0.0916 (–2) |
| NH_3 | 0.0619 | 0.0670 (8) | 0.0718 (16) | 0.0667 (8) | FNO_2 | 0.1368 | 0.1396 (2) | 0.1735 (27) | 0.1396 (2) |
| FNO | – | 0.0849 | 0.1038 (22) | 0.0842 (–1) | NH_4^+ | – | 0.0905 | 0.1057 (17) | 0.0983 (9) |
| HCN | – | 0.0634 | 0.0825 (30) | 0.0660 (4) | CH_3NH_2 | – | 0.0819 | 0.0892 (9) | 0.0816 (0) |
| $\text{N}^*\text{N}^*\text{O}$ | 0.1001 | – | 0.1261 (26) | 0.0968 (–3) | CN^- | – | 0.0621 | 0.0706 (14) | 0.0581 (–6) |
| ClNO | – | 0.0720 | 0.0852 (18) | 0.0764 (6) | | | | | |

Обозначения см. табл. 1.

молекулы в газовой фазе спектры изотопных форм определены не вполне точно, или имела место ассоциация молекул и другие эффекты, искажающие спектр. Ошибка с отнесением частот, по-видимому, имеет место и в случае азотистой кислоты при замещении по кислороду. Характерно, что авторы исходной работы не учитывают существование данного вещества в трех, а не в двух молекулярных формах. Экспериментальные частоты D_2O явно завышены; оценка по наиболее точным данным с учетом ангармонических и других поправок, приведенным в [26], дает $\ln \beta_{\text{D}_2^{18}\text{O}/\text{D}_2^{16}\text{O}} = 0.0671$. Расчетные значения β -фактора CN^- , приведенные в [21], также явно завышены (завышены значения β -факторов и для CO_3^{2-}), что неудивительно, поскольку работа была выполнена достаточно давно. В этой связи представляется, что во многих случаях квантово-химический расчет дает более точную оценку величины β -фактора, чем оценка по экспериментальным частотам, поскольку исключает неточности при отнесении частот изотопных форм молекул.

Таким образом, расчет β -фактора молекул и ионов с использованием неэмпирических квантово-химических методов следует считать вполне обоснованным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 384.
2. Bigeleisen J., Mayer M.G. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 5. P. 261.
3. Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э. // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 1434.
4. Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoedov N.F. // Separation Sci. and Technol. 2001. V. 36. № 8–9. P. 1595.
5. Hanschmann G. // Isotopenpraxis. 1984. B. 20. H. 12. S. 437.
6. Hanschmann G. // Ibid. 1984. B. 20. H. 12. S. 440.
7. Oi T. // J. Nucl. Sci. and Technol. 2000. V. 37. № 2. P. 166.
8. Бочкарев А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1713.
9. Pinchas S., Laulicht I. Infrared spectra of labelled compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1971. 371 p.
10. Redington R.L. // J. Mol. Spectroscopy. 1977. V. 65. № 2. P. 171.
11. Shimanouchi T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated V. 1. NSRDS-NBS39. Washington, 1972. iv. 164 p.
12. Shimanouchi T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. № 3. P. 993.
13. Kidd K.G., Mantsch H.H. // J. Mol. Spectroscopy. 1981. V. 85. № 2. P. 375.
14. Kanungo A., Oi T., Popowicz A., Ishida T. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 15. P. 4198.
15. Eshelman D.M., Torre F.J., Bigeleisen J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 2. P. 420.
16. Игнатъев И.С., Мулдагалиев Х.Х., Пестерев В.И. // Динамические свойства молекул и конденсированных систем. Л.: Наука, 1988. С. 8.
17. Галимов Э.М., Ивлев А.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 11. С. 2787.
18. Ивлев А.А., Королева М.Я., Тран Суан Хоань, Клима М. // Там же. 1974. Т. 48. № 5. С. 1143.
19. Ивлев А.А., Королева М.Я. // Там же. 1974. Т. 48. № 10. С. 2564.
20. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
21. Urey H.C. // J. Chem. Soc. 1947. April. P. 562.
22. Бланк Т.Л. Исследование изотопных эффектов биогенных элементов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева, 1978. 213 с.
23. Granovsky A.A. www http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html.
24. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
25. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
26. Bron J., Chen Fee Chang, Wolfsberg M. // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. № 2. P. 129.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.45

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ ГАЛОГЕНИДОВ: RbBr, CuCl, CuBr, CuI, AgBr

© 2003 г. Д. К. Белащенко*, О. И. Островский**

*Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)

**Университет штата Новый Южный Уэльс, Сидней, Австралия

Поступила в редакцию 14.05.2002 г.

По известным дифракционным данным о структуре с помощью алгоритма BELION построены компьютерные модели жидких ионных систем RbBr, AgBr, CuCl, CuBr и CuI размером 498 ионов в основном кубе. Во всех случаях получено хорошее согласие дифракционных и модельных парциальных парных корреляционных функций (ППКФ) за исключением высоты первых пиков ППКФ для пар металл–галоген (дифракционные пики ниже). Моделирование проведено при варьируемых зарядах ионов (близкие к реальным значения энергии атомизации получаются при зарядах ионов ± 1.00 для RbBr, ± 1.15 для AgBr, ± 1.20 для CuCl, ± 1.48 для CuBr и ± 1.367 для CuI). Рассчитаны некулоновские вклады в межчастичные потенциалы; для пар Cu–Cu они имеют глубокие минимумы на расстояниях от 1.90 до 2.35 Å. Глубина этих минимумов коррелирует с зарядом ионов.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интерес исследователей привлекает структура жидких ионных соединений. Для исследования структуры применяются методы изотопного контраста и аномального рассеяния рентгеновых лучей. В результате расшифровки дифракционных данных можно рассчитать парциальные структурные факторы для различных пар ионов и соответствующие парциальные парные корреляционные функции (ППКФ). По известным структурным данным можно построить атомную модель ионной системы.

Было предложено несколько методов построения моделей жидкостей по известным структурным факторам или парным корреляционным функциям [1]. Перспективными являются такие методы, при которых можно рассчитать межчастичные потенциалы в жидкостях. Полезные результаты получены здесь для простых жидкостей с короткодействующими парными потенциалами. Случай дальнедействующих межчастичных потенциалов (например, кулоновских) является более сложным. Авторы [2, 3] предложили итерационную методику расчета эффективных межчастичных потенциалов для жидких солей, использующую гиперсетевое уравнение теории жидкостей. Она была применена для жидких NaCl [2, 3] и CuBr [3, 4], а затем для жидких AgBr, CuBr, CuI и RbBr [5]. Для NaCl удалось получить хорошее согласие между расчетными парными потенциалами и “теоретическими” потенциалами Фуми–Тоси [6], а структура модели, построенной методом Монте-Карло, неплохо согласовалась с дифракционной. Для CuBr восстановленные потенциалы позволи-

ли построить модель со структурой, которая несколько хуже согласуется с фактической.

Как показано в [7], в случае короткодействующих потенциалов (например, для жидкости с потенциалом Леннард-Джонса и для жидких металлов) достаточно хорошие результаты можно получить, используя простой алгоритм Шоммерса [8]. В [9] был предложен итерационный алгоритм BELION, позволяющий строить модели ионных или частично ионных систем по известным дифракционным ППКФ. Он родствен алгоритму Шоммерса для двухкомпонентных систем [10]. Представим межчастичный потенциал для пар частиц $i-j$ в виде суммы

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2 / r + \phi_{ij}(r), \quad (1)$$

где Z_i – заряд частицы в единицах элементарного заряда e , r – расстояние между частицами, а $\phi_{ij}(r)$ – короткодействующая (некулоновская) часть потенциала взаимодействия (т.е. парный потенциал взаимодействия ионных оболочек). Определению подлежит именно добавка $\phi_{ij}(r)$. Обозначим через $g_{ij}^0(r)$ дифракционные (“целевые”) ППКФ, а через $g_{ij}(r)$ – ППКФ модели, построенной с потенциалами $u_{ij}(r)$. Тогда новое приближение некулоновской части потенциала рассчитывается аналогично алгоритму Шоммерса по формуле

$$\phi'_{ij}(r) = \phi_{ij}(r) + kT^* \ln(g_{ij}(r)/g_{ij}^0(r)), \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, а T^* – некоторая эффективная температура, выбираемая эмпирически для обеспечения хорошей сходимости результатов к асимптотическому пределу. Обычно

величина T^* составляет несколько десятых от фактической температуры модели.

Для реализации алгоритма BELION в [9] была разработана программа, использующая метод молекулярной динамики для ионных систем, в котором кулоновское взаимодействие рассчитывается с учетом периодических граничных условий (по Эвальду–Ансену). Некулоновские добавки $\phi_{ij}(r)$ вводятся в виде таблиц данных. В процессе моделирования эти добавки постепенно корректируются, что в итоге должно обеспечить совпадение модельных и фактических ППКФ для различных пар атомов. Поскольку в методе молекулярной динамики ППКФ рассчитываются в виде гистограмм, то расхождение между ними можно рассчитывать численно в виде стандартных отклонений (“невязок”)

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g^0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

где $g^0(r_j)$ – гистограмма целевой ППКФ, $g(r_j)$ – гистограмма ППКФ модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, j – номер элемента гистограммы. Если величина R_g составляет несколько сотых, то графики функций $g^0(r)$ и $g(r)$ визуальнo практически неразличимы. Поэтому итерационный процесс можно вести до тех пор, пока не будут достигнуты значения невязок порядка 0.01. В [9] алгоритм BELION применен для компьютерного построения моделей жидких соединений NaCl, FeO и CuBr.

В настоящей работе указанный алгоритм применен для компьютерного моделирования жидких галогенидов RbBr, CuCl, CuI и AgBr, для которых опубликованы дифракционные данные о структуре.

Важной характеристикой результатов моделирования является степень согласия энергии модели с фактической энергией жидкости. Методом Эвальда–Ансена рассчитывают обычно энергию ионной системы по отношению к изолированным ионам, разведенным на бесконечность. Для сравнения расчетных данных с известными термодинамическими нужно пересчитать эту энергию на энергию атомизации вещества, которая определяется по отношению к системе невзаимодействующих нейтральных атомов. Для этого требуется задать потенциал ионизации атома металла до положительно заряженного иона с зарядом Z (не обязательно целым) и энергию сродства атома неметалла к Z электронам. Потенциал ионизации атома металла выбирали в [9] в виде полинома по степеням Z таким образом, чтобы правильно описать энергию ионизации атома до зарядов $Z = 1, 2$ и т.д. Аналогично энергию сродства атома неметалла к Z электронам можно задать в виде поли-

нома, правильно описывающего энергию образования ионов с зарядами $Z = -1, -2$.

В [9] для атома Cu принято выражение для энергии ионизации в виде

$$E(\text{Cu}) = Z(1.441 + 6.283Z), \quad (4)$$

которое дает правильные значения энергии ионизации до зарядов 1 и 2 (7.724 и 28.014 эВ [11]). Аналогично, для серебра можно записать формулу

$$E(\text{Ag}) = Z(0.620 + 6.956Z) \quad (5)$$

(энергии ионизации 7.576 и 29.063 эВ [11]). Соответственно, для рубидия –

$$E(\text{Rb}) = Z(0.2800 + 3.8970Z^2) \text{ эВ}. \quad (6)$$

Аналогичные выражения можно записать и для галогенов. Для атома брома в [9] принято выражение в виде полинома 4-й степени

$$E_s(\text{Br}) = -Z(4.34 + 0.8Z^3) \text{ эВ}, \quad (7)$$

где Z – заряд иона брома ($Z < 0$). Формула (7) дает правильное значение сродства атома Br к одному электрону (3.54 эВ при $Z = -1$ [11]), а для сродства атома Br к двум электронам получается –4.12 эВ. Для атома хлора в настоящей работе выбрано выражение

$$E_s(\text{Cl}) = -Z(4.614 + 1.0Z^3) \text{ эВ}. \quad (8)$$

Оно дает правильное значение сродства атома Cl к одному электрону (3.614 эВ при $Z = -1$ [11]), а для сродства атома Cl к двум электронам получается –6.772 эВ. В случае атома иода известно сродство атома к одному электрону, а именно $E = 3.08$ эВ [11]. Мы выбрали зависимость сродства от величины заряда иона иода в виде

$$E_s(\text{I}) = -Z(3.78 + 0.7Z^3) \text{ эВ}, \quad (9)$$

где Z – заряд иона иода ($Z < 0$). Для сродства атома I к двум электронам получается –3.64 эВ. Таким образом в ряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ гипотетические величины сродства к двум электронам меняются монотонно: $-6.772 \rightarrow -4.12 \rightarrow -3.64$ эВ.

Чтобы пересчитать энергию модели по отношению к покоящимся свободным ионам $E_{\text{ион}}$ на энергию атомизации $E_{\text{ат}}$, следует воспользоваться формулой

$$E_{\text{ат}} = -E_{\text{ион}} - U_{\text{транс}} + E_{\text{кин}}, \quad (10)$$

где $U_{\text{транс}}$ – энергия, затрачиваемая на превращение всех свободных нейтральных атомов в свободные ионы с зарядами $\pm Z$, а $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия частиц (равная $3RT$ в расчете на моль соединения типа АВ).

При молекулярно-динамическом моделировании расчетная энергия чувствительна к величине радиуса обрыва некулоновской части потенциала. Из-за ограниченного размера основного куба значения потенциала на расстоянии обрыва могут немного отличаться от нуля. Поэтому можно проводить небольшую коррекцию потенциалов,

сдвигая потенциальные функции для пар ионов на небольшие величины Δu_{11} , Δu_{12} и Δu_{22} вверх или вниз. Межчастичные силы при этом не меняются. Прибавление к парному потенциалу добавки всего в 0.01 эВ может привести к изменению энергии модели на несколько кДж/моль. Такие добавки в алгоритмах Шоммерса и BELION не влияют ни на какие свойства модели, кроме значений энергии.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО RbBr ПРИ 960 К

Для расчета энергии атомизации кристалла RbBr при 298 К можно использовать следующие данные. Стандартная теплота образования RbBr равна $\Delta H = -394.8$ кДж/моль [11], $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Br}) = 111.91$ кДж/моль Br [12], теплота атомизации рубидия 80.9 кДж/моль [11]. Отсюда энергия атомизации кристаллического RbBr равна 587.6 кДж/моль (при $T = 298$ К). Учитывая теплоту плавления RbBr 23.3 кДж/моль [11], получаем оценку для энергии атомизации жидкого RbBr, равную 564.3 кДж/моль. Для расчета энергии атомизации при повышенных температурах требуется учесть слагаемые, связанные с теплоемкостями соединения и газообразных продуктов атомизации. Неточность расчета энергии атомизации может составлять ~ от 5 до 10 кДж/моль.

Будем в дальнейшем нумеровать атомы металла индексом 1, а атомы галогена индексом 2. Дифракционные ППКФ для пар 11, 12 и 22 в жидком RbBr при 960 К получены в [13] методом аномального рассеяния рентгеновых лучей и приведены в [14] с шагом 0.06136 Å. Они были пересчитаны нами в таблицы с шагом 0.05 Å (см. рис. 1а).

Модели размером 498 ионов в основном кубе с зарядами ± 1.00 построили при температуре 960 К с помощью алгоритма BELION [9]. При плотности соли 0.0197 ат/Å³ длина ребра основного куба составила 29.349 Å. Смещения частиц рассчитывали по алгоритму Л. Верле. Шаг релаксации равен 0.04 единицы времени τ_0 ($\tau_0 = 4.072 \times 10^{-14}$ с). Радиус обрыва некулоновского вклада в межчастичное взаимодействие выбрали равным 9.91 Å. Каждая итерация состояла из 2000 шагов по времени. Для построения модели с невязками $R_g = 0.060, 0.089$ и 0.042 для пар 11, 12 и 22 потребовалась 71 итерация алгоритма. Модельные ППКФ жидкого RbBr показаны на рис. 1а. Они хорошо согласуются с дифракционными. Имеется лишь расхождение высот первого пика ППКФ для пар 12 (модельный пик выше), которое можно объяснить обычным аппаратным уширением дифракционных пиков.

При расчете энергии атомизации использовали выражения (6) и (7) для энергий перезарядки ионов. Смещения Δu_{ij} приняли равными нулю. Характеристики построенной модели приведены в

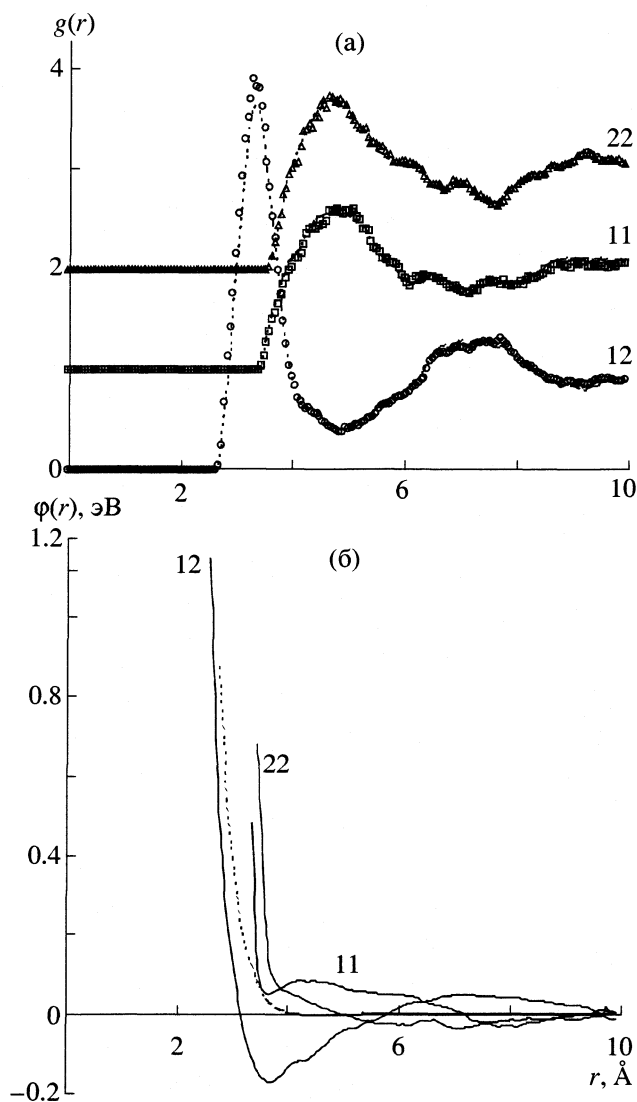


Рис. 1. Парциальные парные корреляционные функции (а) и некулоновские вклады в межчастичные потенциалы (б) жидкого RbBr при 940 К. Точки – модель, штриховые линии – дифракционные данные [13]; кривые для различных пар ионов смещены по оси ординат (а). Штриховая линия – расчет для пар 12 по Фуми–Тоси [6] (б). Рядом с кривыми указаны пары ионов. Заряды ионов равны ± 1.00 .

табл. 1. Через U_{ij} обозначены энергии некулоновского взаимодействия для пар $i-j$, а $U_{\text{полн}}$ – полная потенциальная энергия жидкости, равная энергии атомизации с обратным знаком.

Из табл. 1 видно, что при зарядах ионов ± 1.00 энергия атомизации модели (580.5 кДж/моль) очень близка к приведенной выше оценке для реального жидкого RbBr (564.3 кДж/моль). Различие между ними составляет всего 2.9%.

На рис. 1б показаны некулоновские вклады в межчастичные потенциалы для различных пар ионов жидкого RbBr. В области расстояний, на которых пары ионов 11 и 22 реально встречаются

Таблица 1. Результаты моделирования жидких RbBr, CuCl, CuI, AgBr

| Соединение | T, К | Z ₁ | n | p, ГПа | Вклады в энергию, кДж/моль | | | | | | |
|------------|------|----------------|-----|--------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | | E _{кин} | U ₁₁ | U ₁₂ | U ₂₂ | -U _{кул} | U _{trans} | -U _{полн} |
| RbBr | 960 | 1.00 | 71 | 0.124 | 23.94 | 18.81 | 32.80 | -30.2 | 663.4 | 61.5 | 580.5 |
| CuCl | 773 | 1.20 | 120 | -1.32 | 19.28 | -72.3 | -16.6 | 138.7 | 1291.8 | 705.6 | 536.3 |
| CuI | 940 | 1.367 | 181 | -0.75 | 23.44 | 11.2 | 100.3 | -204.2 | 1416.4 | 1060.2 | 449.0 |
| AgBr | 753 | 1.15 | 64 | -1.42 | 18.78 | -104.0 | 177.4 | -64.0 | 1073.8 | 609.8 | 454.5 |

ся, эти вклады сравнительно невелики (порядка 0.1 эВ и меньше), так что распределение этих пар определяется в основном кулоновским отталкиванием ионов. Расчетные потенциалы отличаются от теоретических потенциалов Борна-Майера-Хаггинса с параметрами Фуми-Тоси [6]. Глубина минимума $\phi_{12}(r)$ по порядку величины соответствует энергии диполь-дипольного взаимодействия ионов (расчет по [6] дает ~ 0.07 эВ).

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО CuCl ПРИ 773 К

Стандартная теплота образования CuCl равна $\Delta H = -127.08$ кДж/моль [11], $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Cl}) = 119.40$ кДж/моль Cl [15], теплота атомизации меди 304.8 кДж/моль [11]. Отсюда энергия атомизации кристаллического CuCl равна 551.3 кДж/моль. Учитывая теплоту плавления CuCl, равную 13.22 кДж/моль [11], получаем приближенную оценку для энергии атомизации жидкого CuCl в 538.1 кДж/моль.

Дифракционные данные о структуре жидкого хлорида меди при 713 и 773 К были получены в [16, 17] методом рассеяния нейтронов с изотопным обогащением (изотопы ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{35}Cl и ^{37}Cl). Эти данные позволили рассчитать парциальные ПКФ. В обеих работах получены ППКФ пар 11 с очень низким размытым пиком, причем минимальное расстояние в этих парах составило всего ~ 1.65 Å. Этот результат был объяснен в [16] образованием в расплаве комплексов состава $[\text{Cu}^+(\text{Cl}^-)_n]^{(n-1)-}$. Аналогичный сильно размытый низкий максимум был обнаружен впоследствии для пар 11 в жидком CuBr [18].

Моделирование жидкого CuCl при 773 К провели в настоящей работе с помощью алгоритма BELION. Плотность жидкого хлорида равна 0.0448 ат/Å³. Модель состояла из 498 ионов в основном кубе с длиной ребра 22.318 Å. При выборе зарядов ионов $Z = \pm 1.00$ энергия атомизации хлорида сильно отличалась от фактической. Поэтому построили серию моделей, задавая значения зарядов ионов от ± 1.00 до ± 1.40 . Радиус обрыва некулоновского взаимодействия равнялся 9.51 Å. Энергии перезарядки ионов рассчитывали по формулам (4) и (8). При смещениях $\Delta u_{11} = 0$, $\Delta u_{12} = 0$,

$\Delta u_{22} = 0.01$ эВ получены следующие энергии (кДж/моль) атомизации расплава CuCl при 773 К:

| | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Z ₁ | 1.00 | 1.15 | 1.20 | 1.263 | 1.40 |
| E _{ат} | 496.8 | 516.0 | 536.3 | 534.8 | 514.5 |

Отсюда видно, что в соответствии с вариационным принципом фактические заряды ионов должны быть равны ± 1.20 (независимо от величин Δu_{11} , Δu_{12} и Δu_{22} , которые изменяют все энергии одинаково). Вклады в энергию в этом состоянии показаны в табл. 1. Энергия атомизации при $Z_1 = 1.20$ (536.3 кДж/моль) почти равна фактической (538.1 кДж/моль).

На рис. 2а показаны ППКФ жидкого CuCl при 773 К в сравнении с экспериментальными данными [17], а на рис. 2б – расчетные некулоновские вклады в межчастичные потенциалы. Для пар 11, 12 и 22 невязки R_{ij} составили 0.053, 0.118 и 0.070 соответственно. Согласие между дифракционными и модельными ППКФ в целом неплохое за исключением высоты первого пика ППКФ для пар 12 (дифракционный пик немного ниже модельного). Это расхождение также может быть обусловлено аппаратным уширением дифракционных пиков структурных факторов.

Необычная форма первого пика ППКФ для пар 11 обусловлена резким минимумом некулоновского вклада в межчастичный потенциал, который расположен при 1.90 Å и хорошо виден на рис. 2б. В системе RbBr такой минимум отсутствует. Глубина минимума довольно значительна – ~ 1.9 эВ. Кулоновский вклад в потенциал на расстоянии 2 Å значительно больше по амплитуде и равен 10.37 эВ.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО CuBr ПРИ 810 К

Стандартная теплота образования CuBr равна $\Delta H = -104.3$ кДж/моль [12], $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Br}) = 111.91$ кДж/моль Br [12], теплота атомизации меди 304.8 кДж/моль [11]. Отсюда энергия атомизации кристаллического CuBr составляет 521.0 кДж/моль. Учитывая теплоту плавления CuBr, равную 9.63 кДж/моль [12], получаем приближенную оценку для энергии атомизации жидкого CuBr

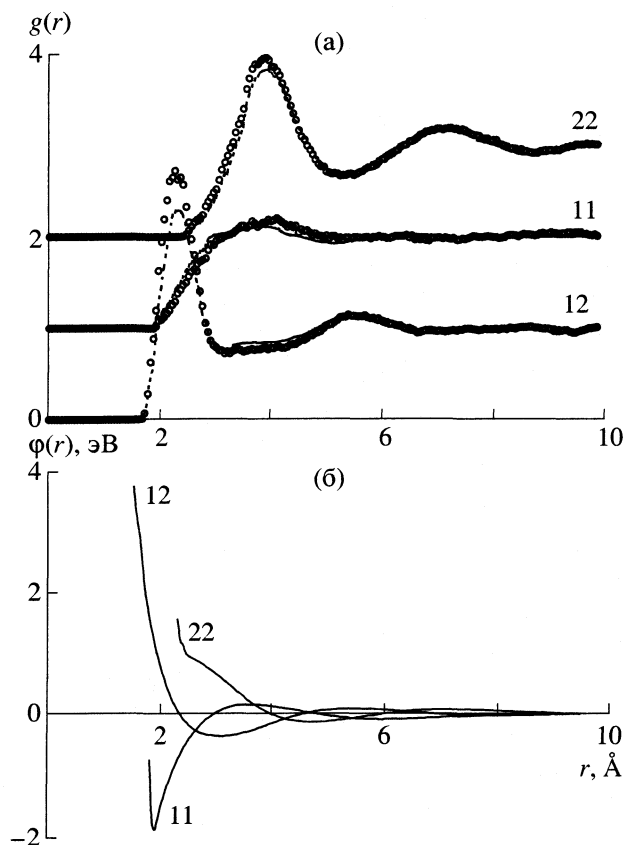


Рис. 2. Парциальные парные корреляционные функции (а) и некулоновские вклады в межчастичные потенциалы (б) жидкого CuCl при 773 К. Точки – модель, штриховые линии – дифракционные данные [17] (а). Заряды ионов равны ± 1.20 .

(511.4 кДж/моль). ППКФ этой жидкости были рассчитаны в [18] методом аномального рассеяния рентгеновских лучей.

Моделирование этой соли с помощью алгоритма BELION проведено в [9]. Модели содержат по 498 ионов в основном кубе. При варьировании зарядов ионов минимум энергии достигается при значениях $Z = \pm 1.48$. Расчетная энергия атомизации в этом состоянии равна 486.9 кДж/моль (при всех $\Delta u_{ij} = 0$). Эта величина на 4.8% меньше термодинамической оценки (511.4 кДж/моль).

Графики для ППКФ, взятые из [9], приведены на рис. 3а. Дифракционные и модельные ППКФ согласуются неплохо, причем и здесь первый пик ППКФ модели для пар 12 выше дифракционного. Некулоновские вклады в потенциалы для всех пар (см. рис. 3б) очень похожи на эти потенциалы в системе CuCl , несмотря на то, что ППКФ этих двух жидкостей сильно различаются. Некулоновский вклад для пар 11 проходит через резкий минимум при 1.90 Å глубиной ~ 3.5 эВ.

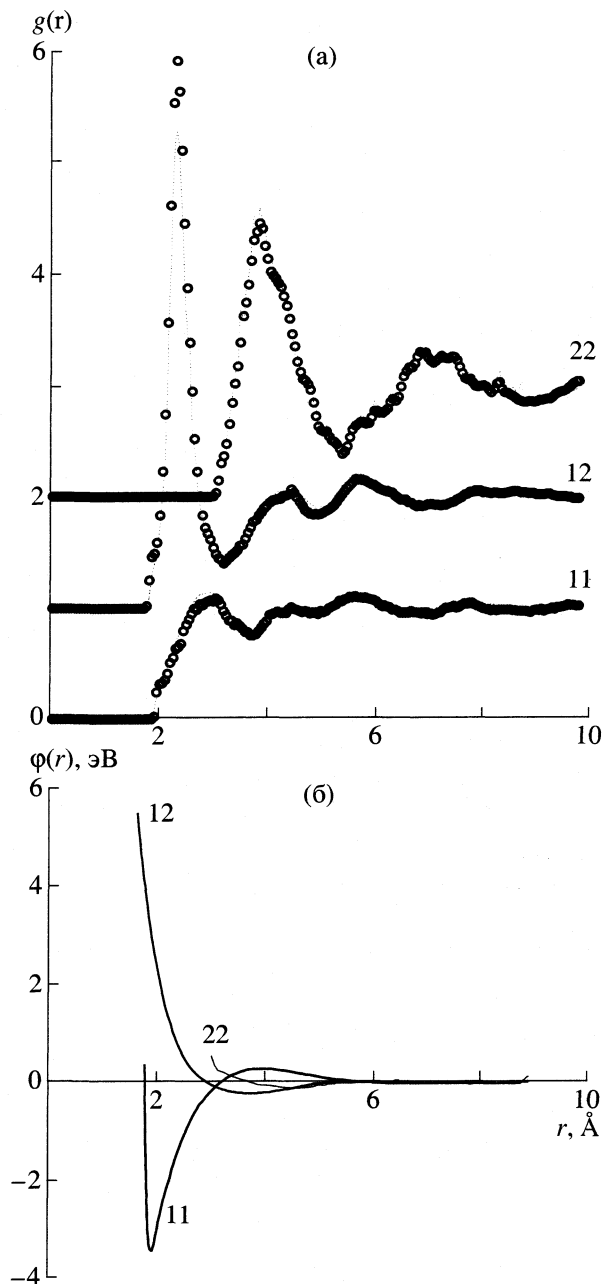


Рис. 3. Парциальные парные корреляционные функции (а) и некулоновские вклады в межчастичные потенциалы (б) жидкого CuI при 810 К. Точки – модель, штриховые линии – дифракционные данные [13] (а). Заряды ионов равны ± 1.48 [9].

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО CuI ПРИ 940 К

Стандартная теплота образования CuI равна $\Delta H = -67.83$ кДж/моль [12], $\Delta H_{\text{обр}}(\text{I}) = 106.76$ кДж/моль [11], теплота атомизации меди 304.8 кДж/моль [11]. Отсюда энергия атомизации кристаллического CuI равна 479.4 кДж/моль. Учитывая теплоту плавления CuI (10.89 кДж/моль [12]), получаем

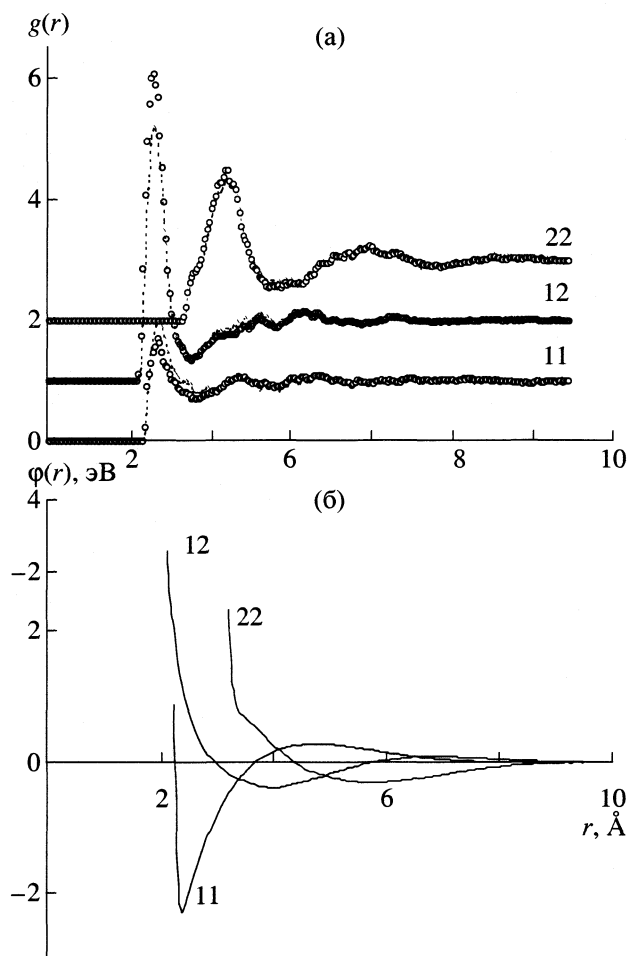


Рис. 4. Парциальные парные корреляционные функции (а) и некулоновские вклады в межчастичные потенциалы (б) жидкого CuI при 940 К. Точки – модель, штриховые линии – дифракционные данные [13] (а). Заряды ионов равны ± 1.367 .

приближенную оценку для энергии атомизации жидкого CuI в 468.5 кДж/моль.

Дифракционные данные для этой жидкости приведены на сайте Лаборатории Й. Васеды (Токийский университет) в виде таблиц с шагом 0.06136 Å [14]. Эти данные преобразованы нами в таблицы с шагом 0.05 Å и немного сглажены. В отличие от жидких CuCl и CuBr , ППКФ для пар 11 в случае CuI имеет обычную форму (см. рис. 4а). Модели размером 498 ионов построены с помощью алгоритма BELION при 940 К. При плотности жидкости 0.0282 ат/Å³ длина ребра основного куба равна 26.041 Å. Использовали формулы (4) и (9). Вначале заряды ионов приняли равными ± 1 . После 111 итераций алгоритма BELION невязки для пар 11, 12 и 22 составили 0.113, 0.223 и 0.054. Повышенные значения невязок связаны с довольно сильным разбросом точек на экспериментальных ППКФ расплава. Энергия атомизации модели равна 374.1 кДж/моль. Эта энергия замет-

но меньше фактической для жидкого иодида (468.5 кДж/моль). Поэтому было проведено молекулярно-динамическое моделирование жидкости с зарядами ионов от ± 1.00 до ± 1.50 . Результаты (при $\Delta u_{11} = -0.01$, $\Delta u_{12} = -0.01$, $\Delta u_{22} = -0.015$ эВ) приведены ниже ($E_{\text{ат}}$, кДж/моль):

| | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| Z_1 | 1.00 | 1.25 | 1.367 | 1.50 |
| $E_{\text{ат}}$ | 374.1 | 423.0 | 449.0 | 378.9 |

Минимальная энергия атомизации получается при значении зарядов ионов ± 1.367 . Полученная при этом энергия (449.0 кДж/моль) близка к экспериментальному значению 468.5 кДж/моль. Результаты для $Z_1 = 1.367$ приведены в табл. 1.

На рис. 4а показаны ППКФ построенной модели в сравнении с экспериментальными данными [14]. Для пар 11, 12 и 22 невязки R_{ij} составили 0.070, 0.176 и 0.054 соответственно; они немного меньше, чем в случае зарядов ± 1 . Согласие вполне удовлетворительное за исключением высоты первого пика ППКФ для пар 12. Это расхождение связано, видимо, с аппаратным уширением пиков в реальном эксперименте. Некулоновские вклады в эффективные парные потенциалы показаны на рис. 4б. Как и в случае жидких CuCl и CuBr , виден глубокий минимум для пар 11, в то время как для остальных пар графики имеют обычный вид. В жидком CuI глубина этого минимума (~ 2.3 эВ) промежуточная между данными для CuCl и CuBr , но минимум существенно сдвинут вправо (к 2.36 Å). Поэтому ППКФ для пар 11 в случае жидкого CuI имеет обычную форму и не отличается качественно от ППКФ для остальных пар ионов.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО AgBr ПРИ 753 К

Стандартная теплота образования AgBr равна $\Delta H = -100.67$ кДж/моль [11], $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Br}) = 111.91$ кДж/моль [12], теплота атомизации серебра 251.5 кДж/моль [11]. Отсюда энергия атомизации кристаллического AgBr равна 464.1 кДж/моль. Учитывая теплоту плавления AgBr , равную 8.79 кДж/моль [11], получаем приближенную оценку для энергии атомизации жидкого AgBr (455.3 кДж/моль).

Дифракционные данные для этой жидкой соли при 753 К получены в [19], где ППКФ приведены в виде таблицы с шагом 0.06136 Å. Эти данные были преобразованы в таблицы с шагом 0.05 Å и немного сглажены. Модели размером 498 ионов в основном кубе строили с помощью алгоритма BELION. При 753 К плотность расплава равна 0.0355 ат/Å³ и длина ребра основного куба 24.118 Å. Энергии перезарядки ионов рассчитывали по (5) и (7). Пробные значения зарядов ионов изменялись от ± 1.0 до 1.20. Во всех случаях удалось достичь хоро-

шего согласия с опытом для пар 11 и 22 и несколько худшего для пар 12. В итоге получены следующие значения энергии атомизации (кДж/моль) жидкого AgBr (при $\Delta u_{11} = 0$, $\Delta u_{12} = 0$, $\Delta u_{22} = -0.002$ эВ):

| | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Z_1 | 1.0 | 1.10 | 1.13 | 1.15 | 1.17 | 1.20 |
| $E_{ат}$ | 424.0 | 416.5 | 433.7 | 454.5 | 434.3 | 428.8 |

Минимум энергии жидкого AgBr достигается при значениях зарядов ионов $Z = \pm 1.15$. Соответствующая энергия атомизации 454.5 кДж/моль практически равна фактической энергии атомизации 455.3 кДж/моль. Результаты моделирования приведены в табл. 1.

Целевые и модельные ППКФ показаны на рис. 5а. Согласие между ними неплохое. Для пар 11, 12 и 22 невязки R_{ij} равны 0.065, 0.157 и 0.079 соответственно. Дифракционный максимум для пар 12 снова ниже модельного. Хорошо воспроизводится характерное расщепление пика ППКФ пар 11 на три субпика.

Некулоновские вклады в эффективные парные потенциалы показаны на рис. 5б. Для всех пар здесь получены неглубокие минимумы (< 0.2 эВ).

По зависимости среднего квадрата смещений частиц от времени рассчитаны коэффициенты самодиффузии ионов в исследованных моделях со средней ошибкой $\pm 10\%$. Они приведены в табл. 2. Для сравнения рассчитаны также коэффициенты самодиффузии CuCl и CuBr при 940 К в предположении, что межчастичные потенциалы не зависят от температуры. В ряду CuCl–CuBr–CuI значения D_i при 940 К изменяются немонотонно, с минимумом у CuBr. Видимо, это объясняется повышенными зарядами ионов в жидком CuBr (± 1.48).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, алгоритм BELION позволяет для всех изученных ионных жидкостей получить неплохое согласие с экспериментальными данными как по структуре, так и по энергии атомизации. Расхождения с опытом сравнительно невелики и могут быть обусловлены неточностью исходных структурных данных и выбором сродства атомов галогенов к двум электронам. Нет оснований приписывать эти расхождения наличию каких-то вкладов в энергию, которые не влияли бы на структуру жидкости и не обнаруживались бы алгоритмом BELION.

Хорошее согласие с опытом по структуре можно получить при различных значениях зарядов ионов, и разумный выбор величины зарядов можно сделать, учитывая реальное значение энергии атомизации расплава.

В табл. 3 приведены некоторые структурные характеристики построенных моделей; координационные числа $z(j)$ и топологические параметры ρ_1 .

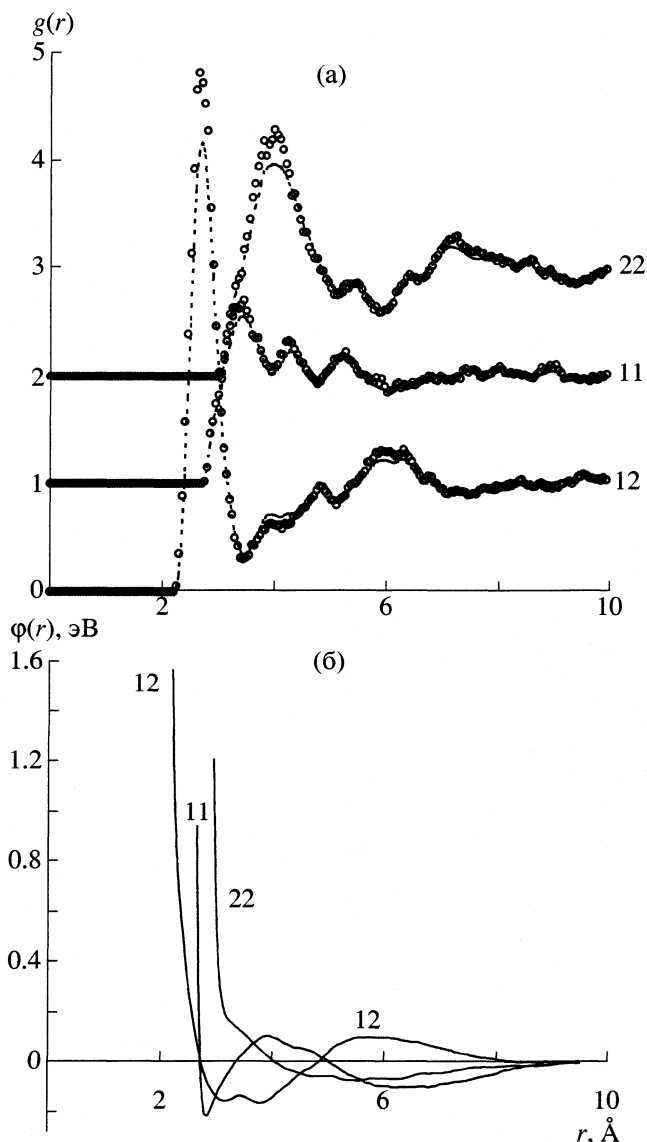


Рис. 5. Парциальные парные корреляционные функции (а) и некулоновские вклады в межчастичные потенциалы (б) жидкого AgBr при 753 К. Точки – модель, штриховые линии – дифракционные данные [13, 19] (а). Заряды ионов равны ± 1.15 .

Для плотных структур $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$ [20]. Координационные числа рассчитывали до первого минимума соответствующей ППКФ.

Судя по значениям ρ_1 , все галогениды, кроме CuI и AgBr, обладают плотными структурами, несмотря на низкие значения $z(12)$. Учитывая, что ионные радиусы однозарядных ионов (по Полингу) равны для Na, Rb, Cu, Ag, Cl, Br и I, соответственно, 0.95, 1.48, 0.96, 1.26, 1.81, 1.95 и 2.16 Å [14], находим, что среднее расстояние 1–2 для NaCl и RbBr меньше суммы радиусов всего на 0.05 и 0.09 Å. В случае же CuCl, CuBr и CuI это расхождение со-

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии исследованных солей

| Модель | T, К | V, см ³ /моль | D × 10 ⁵ , см ² /с | |
|--------|------|--------------------------|--|-------|
| | | | Me | X |
| RbBr | 960 | 61.14 | 3.44 | 2.79 |
| CuCl | 773 | 26.88 | 12.7 | 4.50 |
| CuCl | 940 | 27.86 | 16.3 | 6.78 |
| CuBr | 810 | 33.34 | 2.93 | 0.539 |
| CuBr | 940 | 34.28 | 4.88 | 1.30 |
| CuI | 940 | 42.71 | 4.94 | 1.85 |
| AgBr | 753 | 33.93 | 1.61 | 1.02 |

Обозначения: Me – металл, X – галоген; метод расчета – BELION.

Таблица 3. Структурные характеристики моделей жидких галогенидов

| Модель | r ₁ (ij), Å | | | z(j) | | | ρ |
|--------|------------------------|------|------|------|-----|------|------|
| | 11 | 12 | 22 | 11 | 12 | 22 | |
| NaCl | 3.91 | 2.71 | 4.02 | 14.3 | 4.9 | 11.4 | 1.08 |
| RbBr | 4.79 | 3.34 | 4.70 | 7.4 | 5.0 | 15.2 | 1.10 |
| CuCl | 3.91 | 2.24 | 3.85 | – | 3.8 | 12.6 | 1.09 |
| CuBr | 4.44 | 2.29 | 3.83 | – | 3.6 | 10.8 | 1.07 |
| CuI | 2.71 | 2.55 | 4.49 | – | 3.4 | 10.4 | 0.92 |
| AgBr | 3.43 | 2.69 | 4.08 | 17.3 | 4.5 | 12.6 | 1.04 |

Таблица 4. Распределения многогранников Вороного в моделях

| Модель | V ₁ , Å ³ | | | V ₂ , Å ³ | | | α _{sv} | |
|--------|---------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|-----------------|----------------|
| | I | II | III | I | II | III | α ₁ | α ₂ |
| NaCl | 31.49 | 22.88 | 51.40 | 31.77 | 23.45 | 49.05 | 0.577 | 0.579 |
| RbBr | 50.38 | 34.42 | 74.04 | 51.17 | 33.77 | 92.89 | 0.607 | 0.609 |
| CuCl | 20.94 | 12.46 | 33.02 | 23.71 | 15.11 | 41.36 | 0.564 | 0.594 |
| CuBr | 24.80 | 14.83 | 46.14 | 30.80 | 19.91 | 50.18 | 0.506 | 0.554 |
| CuI | 30.05 | 18.07 | 57.14 | 40.91 | 23.99 | 61.57 | 0.538 | 0.600 |
| AgBr | 27.17 | 18.84 | 67.16 | 29.36 | 21.00 | 58.50 | 0.593 | 0.611 |

Обозначения: I, II и III – средний, минимальный и максимальный объемы соответственно α_{sv} – средние коэффициенты сферичности.

ставляет, соответственно, 0.53, 0.62 и 0.57 Å, т.е. предположение о повышении зарядов ионов меди и наличии ковалентного взаимодействия в расплавах оправдывается. Расстояние Ag–Br меньше суммы ионных радиусов на 0.52 Å, что также согласуется с повышенным зарядом ионов серебра в расплаве. Наличие ковалентного вклада видно также и по пониженным значениям координаци-

онного числа для пар 12 в расплавах солей меди и серебра (см. табл. 3). Весьма вероятно, что рассчитанные выше заряды ионов в галогенидах меди и серебра являются средними по объему и заряд конкретного иона зависит от окружения данной частицы. Это обстоятельство было обнаружено ранее на моделях жидких и аморфных оксидов [21, 22].

Проведен анализ распределений многогранников Вороного (МВ) в построенных моделях (см. табл. 4). Во всех случаях получены широкие распределения объемов МВ для каждого компонента, указывающие на развитую структурную неоднородность жидкостей. Распределения объемов и коэффициенты сферичности МВ для всех изученных расплавов ведут себя примерно одинаково.

Некулоновские вклады в потенциалы включают в себя возможные ковалентные и иные взаимодействия между частицами. Глубокие минимумы некулоновского вклада в потенциалы для пар 11 наблюдаются только у галогенидов меди. Эти минимумы обуславливают сильно размытые первые пики ППКФ этих пар в жидких CuCl и CuBr. Потенциалы одних и тех же пар, как правило, зависят от состава системы. Вид этих потенциалов не согласуется с предположением об образовании в расплаве комплексов вида [Cu⁺(Cl⁻)_n]⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ [16] и говорит скорее о специфическом взаимодействии близко расположенных атомов в парах Cu–Cu.

Как уже было отмечено в [9], некулоновские вклады в потенциалы, найденные решением гиперсетового уравнения в [3], убывают примерно так же медленно, как и сам кулоновский потенциал. С другой стороны эти вклады, рассчитанные алгоритмом BELION, принимают достаточно малые значения (~0.001–0.01 эВ) уже на расстоянии 10 Å. Быстрое убывание этих вкладов обеспечивается естественным образом при работе алгоритма BELION. Поэтому вычисление полной энергии такой системы методом молекулярной динамики существенно облегчается.

Погрешности исходных дифракционных данных относительно слабо сказываются на расчетной энергии расплава, поскольку обычно вклады в энергию от взаимодействия ионных оболочек по крайней мере на порядок меньше кулоновского вклада и энергии перезарядки (см. табл. 1). Однако эти погрешности сильно влияют на расчетные коэффициенты самодиффузии ионов. Этот факт обнаружен в [9] на примере моделирования жидкого NaCl.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Российской Федерации (код проекта № 5-5.1-3005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Теплофиз. высоких температур. 2002. Т. 40. № 1. С. 129.
2. *Omote K., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. № 4. P. 1024.
3. *Waseda Y., Omote K., Tamaki S.* // High Temp. Mater. & Processes. 1997. V. 16. № 2. P. 109.
4. *Omote K., Saito M., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. № 10. P. 3097.
5. *Mitev P.D., Saito M., Waseda Y.* // 11th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (LAM-11). Keio Univ., Yokohama, Japan, 9–14 September 2001. Abstracts. P. 100.
6. *Fumi F.G., Tosi M.P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 31, 45.
7. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 669.
8. *Schotters W.* // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
9. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1618.
10. *Белащенко Д.К., Момчев М.П.* // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1992. № 7. С. 72.
11. *Химическая энциклопедия* / Под ред. И.Л. Кнунянца, Н.С. Зефирова. М.: Советская энциклопедия, Т. 1–5. 1988–1998.
12. *Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
13. *Saito M., Kang Shinchul, Waseda Y.* // Japanese J. Appl. Phys. Pt 1. 1999. V. 38. № 1. Suppl. P. 596.
14. Данные приведены на сайте: www.iamp.tohoku.ac.jp/home-j.html
15. Справочник химика. 2-е изд. М.-Л.: Госхимиздат, 1962. Т. 1.
16. *Page D.I., Mika K.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1971. V. 4. № 18. P. 3034.
17. *Eisenberg S., Jal J.-F., Dupuy J. et al.* // Phil. Mag. 1982. V. A46. № 2. P. 195.
18. *Saito M., Park Changyong, Omote K. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. № 3. P. 633.
19. *Saito M., Kang Shinchul, Sugiyama K., Waseda Y.* // Ibid. 1999. V. 68. № 6. P. 1932.
20. *Белащенко Д.К.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 9. С. 811.
21. *Belashchenko D.K., Ostrovski O.I.* // Thermochemica Acta. 2001. V. 372/1–2. P. 143.
22. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* // Неорган. матер. 2002. Т. 38. № 1. С. 58.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12

КЛАСТЕРНЫЙ ПОДХОД ПРИ АНАЛИЗЕ
ОРИЕНТАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ
АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ “КВАДРАТНОЙ” ФОРМЫ

© 2003 г. Ю. К. Товбин*, М. М. Сенявин*, Е. П. Соколова**

*Государственный научный центр Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

**Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 28.12.2001 г.

Рассмотрены эффекты ориентации больших адсорбированных молекул, имеющих твердую сердцевину в форме квадрата, которые при горизонтальной ориентации блокируют L^2 узлов (L – сторона квадрата); при малых плотностях происходит горизонтальная адсорбция молекул, которая сменяется при больших плотностях их вертикальной ориентацией. Расчеты выполнены для $L = 2, 3, 4, 5$. Для описания адсорбции использован кластерный подход. Обсуждены: аппроксимации расчета вероятностей существования участков, на которых возможна адсорбция плоских молекул; реализация упорядоченных расположений вертикально ориентированных молекул и концентрационные зависимости скоростей адсорбции и десорбции молекул.

Блокировка адсорбированными молекулами нескольких соседних центров адсорбции резко усложняет подсчет числа реализуемых конфигураций молекул, поэтому теория адсорбции для них развита в значительно меньшей мере, чем для частиц, занимающих один центр. Общее состояние теории адсорбции больших молекул на открытых однородных и неоднородных поверхностях рассмотрено в [1]. Фактически эта теория, учитывающая совместное влияние латеральных взаимодействий (необходимых для описания экспериментальных данных в широком диапазоне степеней заполнения и температур) и неоднородности поверхности, сегодня только начинает развиваться [2]. В теории допускаются разные возможные ориентации адсорбата в плоскости поверхности, так как при определенных условиях по мере увеличения заполнения адсорбатом более выгодными становятся упорядоченные расположения молекул, имеющие одинаковые ориентации их длинных осей. Таким образом реализуется двумерный аналог трехмерных фазовых переходов типа нематик (и/или смектик) – разупорядоченная фаза [3, 4]. Другой особенностью адсорбции больших молекул является возможность смены горизонтальной ориентации длинных осей молекул на вертикальную (т.е. по нормали к поверхности) при изменении степени заполнения поверхности [2, 5]. Смена ориентации меняет характер взаимного расположения соседних молекул адсорбата, что имеет важное значение при интерпретации механизмов адсорбции и поверхностных реакций. Простейшим таким примером служит адсорбция молекул бензола на поверхности графита [2, 6].

Данный вопрос неоднократно обсуждался в литературе на примере адсорбции больших плоских молекул, твердые сердцевинки которых могут быть аппроксимированы в виде квадратов [7, 8] – это значительно упрощает ситуацию, так как квадрат является симметричной фигурой и тогда основное внимание сводится к анализу сосуществования его горизонтальной (когда молекула занимает L^2 узлов однородной поверхности, L – сторона квадрата) и вертикальной (когда молекула занимает L узлов) ориентаций.

Целью настоящей работы является применение для анализа ориентационных состояний указанных молекул кластерного подхода [1, 2, 9]. Суть кластерного подхода состоит в анализе полного набора всех возможных локальных конфигураций молекул вокруг центральной частицы (в качестве “центральной” рассматриваются все компоненты системы) на всех типах адсорбционных центров и построений приближенных выражений для многочастичных вероятностей реализации различных конфигураций (т.е. в построениях полной системы уравнений для кластерных функций распределений и введении единого способа расщеплений высших корреляционных функций). Этот подход является альтернативным по сравнению с методом статистической суммы. Кластерный подход позволяет избежать громоздкого построения статистических сумм и позволяет стандартным образом получить выражения для расчета кинетических и динамических характеристик процессов в сложных растворах (см. также, [9–11]). В данном сообщении ограничимся учетом стерических

эффектов в отсутствие латеральных взаимодействий.

Модель. Для описания адсорбции используем решеточную модель с числом ближайших соседей, равным z . Постоянная решетки равна размеру адсорбционного центра (узла), размер которого определяется величиной области локального минимума потенциальной энергии адсорбент-адсорбат [12]. Пусть адсорбат занимает на решетке целое число узлов, равное M . Каждая ориентация адсорбированной молекулы характеризуется своей энергетикой, что позволяет при статистическом описании адсорбции рассматривать ее как самостоятельный сорт частиц, поэтому учет различных ориентаций молекул даже для однокомпонентной системы сводится к задаче адсорбции смеси молекул разного размера, каждая из которых имеет строго фиксированную ориентацию.

Обозначим через L число возможных направлений осей ориентаций адсорбированной молекулы. Это то число, которое считается характерным для данной молекулы в силу природы ее связей с адсорбционными центрами адсорбента, для однородной поверхности оно одинаково для всех центров поверхности. “Молекулу в ориентации i ” будем называть “частицей i ”; $1 \leq i \leq s$, s – число различных ориентаций молекулы, когда длинная ось молекулы совпадает с одной из осей возможных направлений. Если молекула находится во внешнем поле в объемной фазе или в поле адсорбента в приповерхностной области, то для несимметричных молекул следует различать ситуации, когда направление длинной оси молекулы совпадает или противоположно направлению оси ориентации, поэтому $s = 2L$. Для симметричных молекул оба эти случая отвечают одинаковым состояниям, тогда $s = L$. Будем рассматривать плоскую квадратную структуру с $z = 4$. В рассматриваемой задаче $L = 3$, что отвечает горизонтальной и двум вертикальным ориентациям вдоль осей x и y .

Большие молекулы адсорбируются на несколько соседних адсорбционных центрах. Чтобы правильно провести процедуру усреднения по всем конфигурациям больших частиц необходимо, чтобы ни одно состояние занятости каждого узла не было пропущено и было учтено только один раз. С этой целью сформулируем правило соотношения положения молекулы, блокирующей M соседних узлов решеточной структуры, к конкретному узлу решеточной структуры. Выберем один из сегментов частицы i , например, угловой сегмент для параллелепипеда (пластины или стержня), и будем от него отсчитывать другие узлы, занятые той же частицей. Номер узла f ($1 \leq f \leq N$, N – число узлов решеточной структуры), в котором находится выбранный сегмент частицы i , будем считать занятым данной частицей, а участок ре-

шетки (список номеров узлов), занятый данной частицей i , обозначим через $\{f\}$.

Адсорбционная способность “частицы i ” характеризуется своей константой Генри. Обозначим через $a_{\{f\}}^i$ локальную константу Генри частицы i в узле f : $a_{\{f\}}^i = a_{\{f\}}^{0i} \exp\{\beta E_{\{f\}}^i\}$, $\beta = 1/k_B T$, где $a_{\{f\}}^{0i}$ – ее предэкспонента, $a_{\{f\}}^{0i} = F_{\{f\}}^i \beta / F_i^0$; $F_{\{f\}}^i$ и F_i^0 – статистические суммы адсорбата в ориентации i на локальном фрагменте $\{f\}$ и в газовой фазе (рассматривается случай адсорбции без диссоциации адсорбтива); $E_{\{f\}}^i$ – энергия связи частицы i с узлом $\{f\}$. В атом-атомном приближении [12] эта величина получается суммированием всех вкладов от взаимодействия атомов молекулы с атомами поверхности. Каждый узел решеточной структуры может быть блокирован адсорбатом или быть свободным. Свободный узел v считается за частицу сорта $s + 1$, все его контакты эквивалентны и $Q_v \equiv Q_{s+1} = z$; $m_{s+1} = 1$.

Полная энергия адсорбционной системы в отсутствие латеральных взаимодействий запишется как

$$H = \sum_{f=1}^N \sum_{i=1}^s u_{\{f\}}^i \Gamma_{\{f\}}^i, \quad \Gamma_{\{f\}}^i = \gamma_f^i \prod_h \gamma_h^j, \quad (1)$$

где $u_{\{f\}}^i = -\beta^{-1} \ln(a_{\{f\}}^i p)$, p – давление адсорбтива; в определении $\Gamma_{\{f\}}^i$ индекс h пробегает $(M - 1)$ узлов, блокированных данной частицей i , находящейся в узле f ; γ_f^i – случайная переменная; $\gamma_f^i = 1$, если узел f содержит частицу i , и $\gamma_f^i = 0$ в противоположном случае. Индекс f и совокупность $(M_i - 1)$ индексов h однозначно определяют положение частицы i .

Система уравнений. Согласно уравнениям [1, 2] уравнение изотермы связывает между собой вероятности заполненного и свободного состояний данного участка $\{f\}$. Для этого введем функции $\theta_{\{f\}}^i$ и $\theta_{\{f\}\{g\}}^{ij}$: $\theta_{\{f\}}^i$ – вероятность заполнения узла f частицей i ; символ M_i, v означает свободный участок решетки размера M_i , в который возможно поместить частицу i , и функция $\theta_{\{f\}}^{M_i, v}$ представляет собой вероятность того, что участок $\{f\}$ размера M_i свободен; $\theta_{\{f\}\{g\}}^{ij}$ – вероятность нахождения рядом частицы i на участке $\{f\}$ и частицы j на участке $\{g\}$, где $1 \leq j \leq (s + 1)$.

Для каждого узла f этой структуры можно получить следующее выражение локальной изотермы адсорбции в отсутствие латеральных взаимодействий

$$a_{\{f\}}^i p \theta_{\{f\}}^{M_i, v} = \theta_{\{f\}}^i / M_i. \quad (2)$$

Чтобы рассчитать локальные изотермы по уравнениям (2), их следует дополнить условиями нормировки на локальные заполнения узлов и определить способ расчета функций $\theta_{\{f\}}^{M_i, v}$. Вероятность реализации свободного участка решетки $\theta_{\{f\}}^{M_i, v}$, на который возможна адсорбция частицы i , есть сложная функция распределения адсорбированных частиц, блокирующих свободные узлы. Чтобы произошла адсорбция частицы M_i , участок $\{f\}$ должен состоять только из свободных узлов. Вероятность такого события можно выразить как произведение вероятности найти свободный узел с номером f и вероятности найти рядом свободный участок размера $(M_i - 1)$ нужной формы, и, так далее, продолжая аналогичным образом и перебирая все узлы области $\{f\}$ до последнего свободного узла. В результате, выражение для функции $\theta_{\{f\}}^{M_i, v}$ запишется в следующей форме:

$$\theta_{\{f\}}^{M_i, v} = \rho_f^v \prod_h t_{hh+1}^{vv}, \quad (3)$$

где функция $t_{\{f\}\{g\}}^{ij}$ – условная вероятность нахождения рядом с частицей i на участке $\{f\}$ частицы j на участке $\{g\}$, где $1 \leq j \leq (s + 1)$; $t_{\{f\}\{g\}}^{ij} = \theta_{\{f\}\{g\}}^{ij} / \theta_{\{f\}}^i$, условие нормировки на парные вероятности запишется как $\sum_j \theta_{\{f\}\{g\}}^{ij} = \theta_{\{f\}}^i$.

В формуле (3) индекс h нумерует $(M_i - 1)$ узлов блокируемых частицей i размера M_i , ρ_f^v – вероятность того, что узел f свободен, t_{hh+1}^{vv} – условная вероятность нахождения свободного узла с номером $(h + 1)$ рядом со свободным узлом с номером h . В случае отсутствия латеральных взаимодействий имеем следующие выражения:

$$t_{hh+1}^{vv}(k) = \rho_{h+1}^v \left[\rho_{h+1}^v + \sum_{i=1}^s \rho_{h+1}^i Q_i(k) / z \right]^{-1}, \quad (4)$$

где пара индексов h и $h + 1$ задает ориентацию (k) пары свободных узлов, $Q_i(k)$ – число контактов соседней частицы i в направлении, задаваемом индексом k .

Локальное условие нормировки вероятностей заполнения узла с номером f имеет вид:

$$\rho_f^v + \sum_{i=1}^s \sum_{\xi} \rho_{f-\xi}^i = 1, \quad \rho_f^i = \theta_{\{f\}}^i / M_i, \quad (5)$$

где индекс ξ нумерует все возможные сдвиги частицы i во всех направлениях без изменения ее

ориентации: $0 \leq \xi \leq (M_i - 1)$, $\xi = 0$ отвечает узлу f . Условие нормировки (5) отражает всю совокупность разных вариантов блокировки конкретной частицей i данного узла f . Как правило, для своего решения система уравнений (2)–(5) требует численных методов. Аналитические выражения системы уравнений (2)–(5) можно получить только для ряда простейших случаев. В частности, это возможно для адсорбции симметричных димерных молекул на открытой поверхности [2] и в объеме двухслойной поры ($H = 2$) с однородными стенками в отсутствие учета латеральных взаимодействий и упорядочения димеров в плоскости стенки (изотропная фаза адсорбата $L = 2$, $z = 6$ – объемная система) [13].

Давление расширения адсорбата определяется как $p_{\text{exp}}(\theta)$ (где s_0 – площадь узла):

$$\beta p_{\text{exp}} s_0 = I = \int_0^{\theta} \theta' d \ln(p(\theta')). \quad (6)$$

Адсорбция частиц квадратной формы. На однородной поверхности условие нормировки запишется как $\theta_v + \theta_1 + \theta_{2x} + \theta_{2y} = 1$, где θ_v – доля вакансий на поверхности, θ_1 – доля поверхности, занятая частицами в горизонтальной ориентации (квадраты), и θ_{2x} – доля поверхности, занятая частицами в вертикальной ориентации (стержни), ориентированные вдоль оси x , θ_{2y} – аналогично для стержней, ориентированных вдоль оси y . Нормировка задана на полное число узлов поверхности, которая не меняется в процессе адсорбции.

Тогда константа Генри имеет вид $a_{\{f\}}^i = a_{\{f\}}^{0i} \exp\{\beta E_{\{f\}}^i\}$, где $E_{\{f\}}^i = E_v = 0$ (для вакансий), $E_1 = L^2 \varepsilon$ для горизонтальной ориентации, и $E_2 = L \varepsilon$ для вертикальной ориентации, где ε – энергетический параметр относится к связи одного сегмента частицы с одним узлом поверхности.

С учетом обеих ориентаций стержней уравнения для парциальных изотерм запишутся как

$$\begin{aligned} a_1 p \theta_{\{1v\}} &= \rho_1 = \theta_1 / L^2 \quad (a), \\ a_2 p \theta_{\{2vx\}} &= \rho_{2x} = \theta_{2x} / L \quad (b), \\ a_2 p \theta_{\{2vy\}} &= \rho_{2y} = \theta_{2y} / L \quad (c), \end{aligned} \quad (7)$$

где a_1 – коэффициент Генри для квадрата, a_2 – коэффициент Генри для стержня. Если считать, что ориентация стержней вдоль осей x и y равновероятны $\rho_{2y} = \rho_{2x}$ (изотропная модель), то

$$\begin{aligned} a_1 p \theta_{\{1v\}} &= \rho_1 = \theta_1 / L^2 \quad (a), \\ a_2 p \theta_{\{2v\}} &= \rho_2 = 2\theta_2 / (zL) \quad (b), \end{aligned} \quad (8)$$

где $2/z$ учитывает число разных ориентаций стержней вдоль осей x и y . Квадрат как симмет-

Состояния занятости трех соседних узлов $(\begin{smallmatrix} g_2 h \\ f g_1 \end{smallmatrix})$, g_1, g_2 , h , относительно центрального узла f с номером 1 и их вклады в расчет функции $t_{vv}(xy)$

| k | $g_1(2)$ | $g_2(3)$ | $h(4)$ | S_k |
|-----|----------|----------|----------|------------------------|
| 1 | V | V | V | $(z\rho_v)^3$ |
| 2 | V | V | A | $(z\rho_v)^2 \rho_A$ |
| 3 | A | V | V | $(z\rho_v)^2 \rho_A$ |
| 4 | V | A | V | $(z\rho_v)^2 \rho_A$ |
| 5 | V | A | A | $(z\rho_v) \rho_A^2$ |
| 6 | V | <u>A</u> | <u>A</u> | $(z\rho_v) \rho_A(34)$ |
| 7 | A | V | A | $(z\rho_v) \rho_A^2$ |
| 8 | <u>A</u> | V | <u>A</u> | $(z\rho_v) \rho_A(24)$ |
| 9 | A | A | V | $(z\rho_v) \rho_A^2$ |
| 10 | A | A | A | ρ_A^3 |
| 11 | <u>A</u> | A | <u>A</u> | $\rho_A \rho_A(24)$ |
| 12 | A | <u>A</u> | <u>A</u> | $\rho_A \rho_A(34)$ |

Обозначения: $\rho_A = 4\rho_1 + 2\rho_{2x} + 2\rho_{2y}$; $\rho_A(34) = (L-1)(4\rho_1 + 2\rho_{2x})$; $\rho_A(24) = (L-1)(4\rho_1 + 2\rho_{2y})$; (в изотропной модели $\rho_A = 4\rho_1 + 4\rho_2$, и $\rho_A(34) = \rho_A(24) = (L-1)(4\rho_1 + 2\rho_2)$); k – номер конфигурации; S_k – вклады; значения в скобках – номер соседнего узла.

ричная фигура не содержит такого сомножителя. Функции $\theta_{\{1v\}}$ и $\theta_{\{2v\}}$ отвечают свободным участкам поверхности, на которые могут адсорбироваться квадраты и стержни. Исключая давление адсорбата, получим связь между заполнениями θ_1 и θ_2 : $a_1\theta_{\{1v\}}/a_2\theta_{\{2v\}} = z\theta_1/(2L\theta_2)$, или $B\theta_{\{1v\}}/\theta_{\{2v\}} = \theta_1/\theta_2$, где $B = 2L \exp[\beta \epsilon L(L-1)/z]$.

Очевидно, что с ростом L линейно увеличивается отношение E_1/E_2 (что резко меняет B – отношение констант Генри). Рассмотрим изотермы и относительные заполнения частицами разной ориентации для значений $L = 2, 3, 4, 5$, при $\beta \epsilon = 2/3$ и 2, при которых величина B имеет следующие значения:

| | | | | |
|------------------------|-----------|-------------|-----------|---------------|
| $L =$ | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\beta \epsilon = 2/3$ | $e^{4/3}$ | $3e^{4/2}$ | $2e^8$ | $5e^{40/3/2}$ |
| $\beta \epsilon = 2.0$ | e^4 | $3e^{12/2}$ | $2e^{24}$ | $5e^{40/2}$ |

т.е. выбранные значения параметров $\beta \epsilon$ и L отвечают достаточно большим значениям B . Поэтому при относительно малых давлениях (заполнениях) доля вертикальных частиц θ_2 пренебрежимо мала, а, соответственно, при больших давлениях (заполнениях) пренебрежимо мала доля горизонтально ориентированных частиц θ_1 . Большие значения B соответствуют практически полному заполнению поверхности квадратами в широкой

области заполнений, как следствие область сосуществования на поверхности обеих ориентаций должна резко сужаться с ростом B .

Выражения для $\theta_{\{1v\}}$ и $\theta_{\{2v\}}$ строятся по хорошо известному принципу [14, 15] последовательному заполнению соседних свободных узлов, формирующих участок решетки, на который может поместиться большая молекула с фиксированной ориентацией. Для стержней свободные узлы образуют последовательность вдоль осей x и y : $\theta_{\{2vx\}} = \rho_v [t_{vv}(x)]^{L-1}$, аналогично выписываются выражения для $\theta_{\{2vy\}} = \rho_v [t_{vv}(y)]^{L-1}$, данная конструкция для стержней эквивалентна построениями [16]. Для изотропной модели функции $t_{vv}(x) = t_{vv}(y)$ – одинаковы для осей x и y (для неизотропной модели при наличии упорядоченного распределения стержней – эти функции различны $t_{vv}(x) \neq t_{vv}(y)$).

Для квадратов $\theta_{\{1v\}} = \rho_v [t_{vv}(x)t_{vv}(y)]^{(L-1)} \times [t_{vv}(xy)]^{(L-1)(L-1)}$, где функция $t_{vv}(xy)$ представляет собой вероятность нахождения свободного узла по диагонали от рассматриваемого свободного узла f : речь идет об узле с номером h , тогда как соседние узлы g_1 и g_2 отвечают направлениям вдоль осей x и y соответственно (таблица).

Функция $t_{vv}(xy)$ может быть рассчитана с разной степенью точности. Всего возможно 12 различных вариантов заполнений трех узлов g_1, g_2, h (конфигураций) относительно центрального узла f с номером 1. Символ А относится к занятому узлу, V – к свободному узлу, а подчеркнутые символы А отвечают случаю, когда одна частица блокирует оба узла g_1h или g_2h (таблица). Варианты 1 и 2 рассматривают весь спектр состояний заполнений пар узлов g_1hg_2 , но отличаются учетом корреляции с состоянием занятости узлов g_1 и g_2 .

1-й вариант. Выражение $t_{vv}(xy) = (S_1 + S_3 + S_4 + S_9) / \{ \sum_{k=1}^{12} S_k \}$ отвечает ситуации, когда рассматриваются все вклады, оставляющие свободными узлы f и h . Однако при этом не исключаются возможности того, что узлы g_1 и g_2 могут быть заняты частицами А, а интересуются только независимой парой fh .

2-й вариант. Более строгий вариант учета корреляций допускает, что соседние узлы g_1 и g_2 не занимают частицей в узле h , но вероятность заполнения узла h также рассматривается как независимое событие в отсутствие других корреляций: $t_{vv}(xy) = S_1 / [t_{vv}(x)t_{vv}(y) \sum_{k=1}^{12} S_k]$. В варианте 2 дополнительно отражается состояние узлов g_1 и g_2 , которые обязательно свободны.

3-й вариант. Когда для расчета рассматриваются как независимые события, что узел h и соседние узлы g_1 и g_2 свободны: $t_{vv}(xy) = z\rho_v / [z\rho_v + 4\rho_1 + 2\rho_{2x} + 2\rho_{2y}]$.

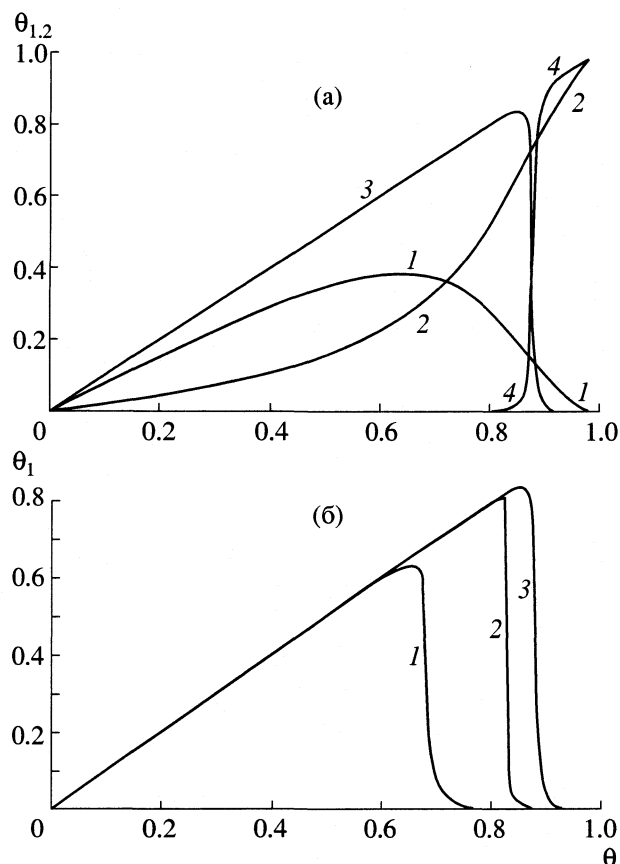


Рис. 1. Доли молекул, находящихся в горизонтальном (1, 3) и вертикальном (2, 4) состояниях для $L = 2$ (1, 2) и 4 (3, 4) в зависимости от степени заполнения поверхности (а). Влияние способа расчета функции $t_{vv}(xy)$ на долю молекул с $L = 4$, находящихся в горизонтальном состоянии: 1 – первый, 2 – второй и 3 – третий (б).

При проведении расчетов считали, что константа Генри $a_{\{f\}}^0$ не зависит от ориентации частиц и равна единице.

Результаты расчетов. На рис. 1а показаны доли молекул, находящихся в горизонтальной (1, 3) и вертикальной (2, 4) ориентациях в зависимости от степени заполнения поверхности для $L = 2$ (1, 2) и 4 (3, 4). Как отмечено выше, чем больше величина L , тем большую часть поверхности занимают квадраты и уже область сосуществования обеих ориентаций. На рис. 1б сопоставлены способы расчета функции $t_{vv}(xy)$ на долю молекул с $L = 4$, находящихся в горизонтальном состоянии: 1 – первый, 2 – второй и 3 – третий. Кривые 2 и 3 достаточно близки друг к другу и значительно отличаются от кривой 1, при расчете которой допускались конфигурации с заполненными соседними узлами g_1 и g_2 .

Для сравнения точности расчетов вариантов 2 и/или 3, получаемых в кластерном подходе, было проведено сопоставление результатов для ряда

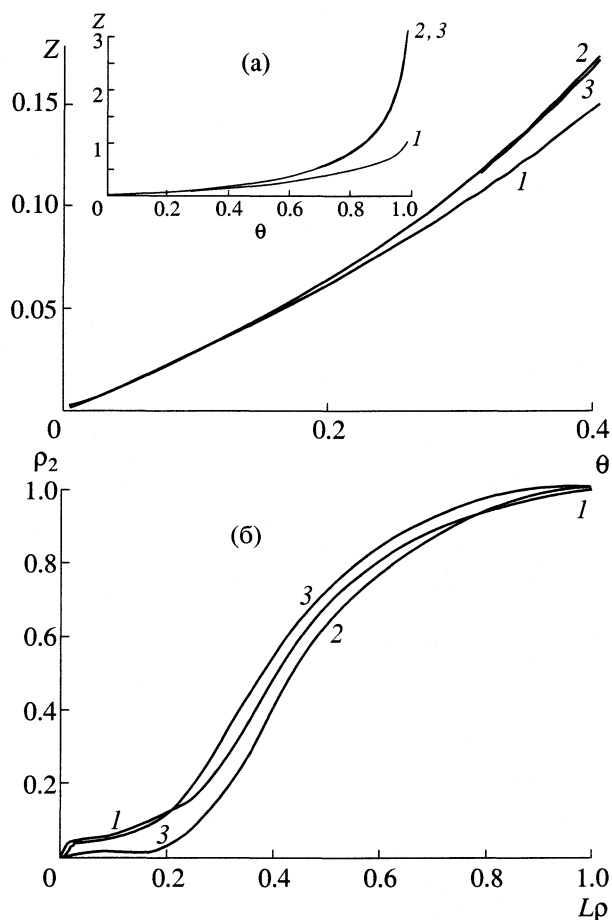


Рис. 2. Сравнение уравнений состояния квадратов со стороной $L = 2$, рассчитанных: 1 – с помощью точных вириальных разложений [17], 2 – по уравнению [8] и 3 – в данной работе (а). Сравнение доли вертикально ориентированных молекул со стороной квадрата $L = 3$ при $\beta\epsilon = 2/3$ в зависимости от величины Lp : 1 – [7], 2 – [8], 3 – данная работа.

характеристик с известными ранее результатами. На рис. 2а представлены расчеты уравнений состояния двумерного газа квадратов (в отсутствие их переориентации). Двумерное давление рассчитывалось по формуле (6); на графиках кривые приведены в единицах $Z = p_{\text{exp}}(\theta)s_0\beta = I/L^2$. В [17] уравнение состояния квадратов со стороной $L = 2$, рассчитано с помощью точного вириального разложения $Z = (\theta + 1.125\theta^2 + 1.021\theta^3 + 0.832\theta^4 + 0.641\theta^5 + 0.480\theta^6 + 0.355\theta^7)/4$, а в [8] было получено следующее замкнутое выражение для Z , выполняющееся при любых заполнениях, $Z = \ln\{(1 - \theta/2)^2[(1 - \theta)(1 - \theta/4)]\}$.

Рис. 2а показывает (вставка), что во всей области заполнений результаты обсуждаемых уравнений и формулы работы [8] практически полностью совпадают – расхождения менее 1%. Сопоставление с точными результатами [17] при малых заполнениях свидетельствует, что до $\theta \sim 20\%$ отклонения кривых данной работы и [8] достаточно

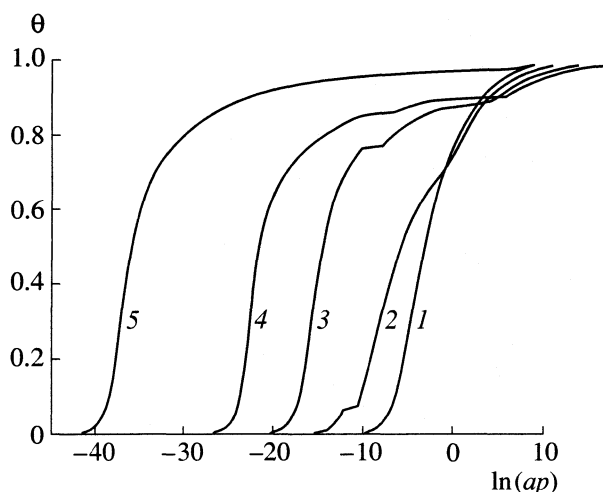


Рис. 3. Изотермы адсорбции молекул разных размеров $L = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4) при $\beta\epsilon = 2/3$ и для $L = 4$ при $\beta\epsilon = 2$ (5).

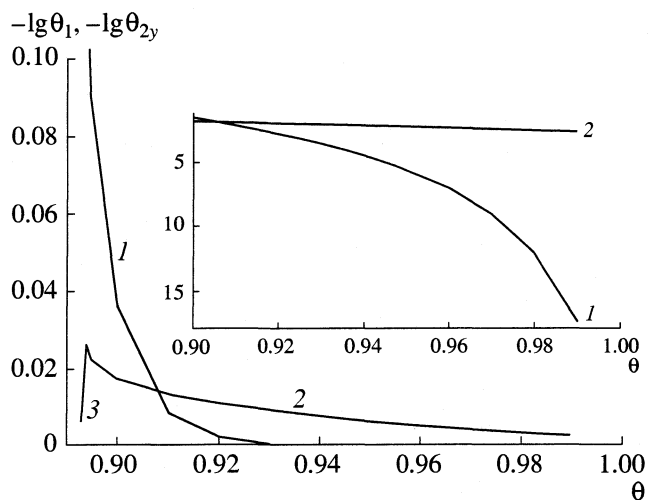


Рис. 4. Упорядоченные ориентации вертикально ориентированных молекул для $L = 5$ при $\beta\epsilon = 2/3$: 1 – доля горизонтально ориентированных молекул, 2 – доля вертикально ориентированных молекул вдоль оси y (анизотропное решение), 3 – доля вертикально ориентированных молекул (изотропное решение).

малы. При больших заполнениях ($\theta > 20\%$) отличия увеличиваются, так как начинает проявляться ограниченность вириального ряда.

На рис. 2б сопоставлены расчеты для доли молекул ρ_2 , находящихся в вертикальной ориентации со стороной квадрата $L = 3$ при $\beta\epsilon = 2/3$ в зависимости от величины $L\rho$ (где $\rho = \rho_1 + \rho_2$, здесь для изотропной модели $\rho_2 = \rho_{2x} + \rho_{2y}$), выполненные в [7] (кривая 1), [8] (кривая 2) и в данной работе (кривая 3). В окрестности предельных точек по оси абсцисс 0 и 1 результаты данной работы совпадают с данными [8], однако в остальной области значений $L\rho$ кривая 3 значительно ближе к кривой 1, чем к кривой 2. Тот факт, что отличие между данной работой и [8] на рис. 2б больше, чем на рис. 2а связано с большим вкладом множителей $t_{vv}(xy)$ при расчете функций $\theta_{1(v)}$ для молекул с $L = 3$ по сравнению с молекулами при $L = 2$. (Отметим также, что при $\beta\epsilon = 2$ все три кривые практически совпадают с точностью до 2%.) Таким образом, кластерный подход позволяет получить результаты, хорошо согласующиеся с литературными данными.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции. Очевидно, что увеличение давления молекул в газовой фазе приводит к увеличению общего количества заполненных узлов поверхности. С увеличением размера молекул ($L = 2-5$) и уменьшением температуры (для сравнения приведена кривая 5 при $\beta\epsilon = 2$, $L = 4$) увеличивается константа a_1 и резко уменьшается область давлений, при которых становится заметным заполнение поверхности. При больших степенях заполнения происходит переориентация молекул и область больших давлений для разных размеров молекул резко сужается, причем происходят характерные для больших молекул пересечения изотерм, отвечающих

увеличению их линейного размера. Этот факт пересечения, полученный для изотерм адсорбции молекул в виде квадратов разных размеров, находится в полном соответствии с ранее проведенными расчетами для стержней с разной ориентацией [5, 10, 18]. Увеличение площади блокируемой поверхности квадратами по сравнению со стержнями количественно меняет ход кривых изотерм, но качественно они не меняются – изотермы начинают при более низких давлениях и требуют более высоких давлений для достижения практически полного заполнения поверхности.

Проведенный анализ показал, что результаты расчетов сильно зависят от точности расчета функций $t_{vv}(xy)$. Наиболее точные результаты обеспечивает второй вариант. Это связано с более последовательным учетом корреляции между заполнениями соседних узлов. Процедура замыкания выражений для условных вероятностей нахождения рядом соседних свободных (или заполненных узлов) с помощью кластерных функций распределений позволяет получить широкий спектр разных приближений и это требует их сравнительного анализа.

Упорядоченные расположения вертикальных молекул. Помимо смены ориентаций молекул относительно плоскости поверхности адсорбента в системе возможны ориентационные эффекты для “вертикальных” молекул, обусловленные их стремлением к упорядочению. Наличие на поверхности квадратов, имеющих “изотропную” форму, влияет на условия реализации упорядочения. На рис. 4 представлены упорядоченные решения системы уравнений (7) для $L = 5$ при $\beta\epsilon = 2/3$ (вто-

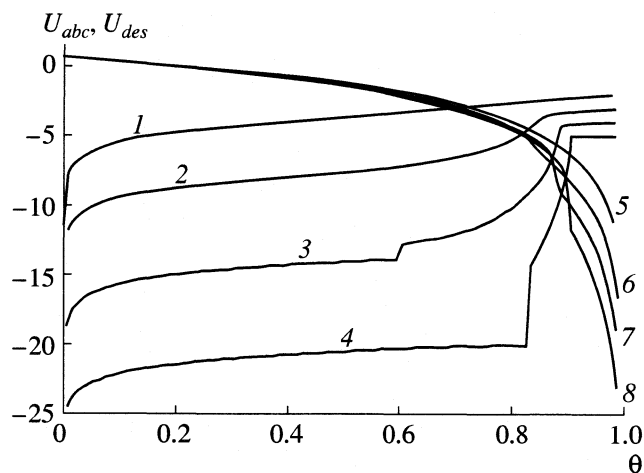


Рис. 5. Логарифмы скоростей десорбции (1–4) и адсорбции (5–8) молекул разных размеров при $\beta\varepsilon = 2/3$: $L = 2$ (1, 5), 3 (2, 6), 4 (3, 7), 5 (4, 8).

рой вариант расчета $t_{vv}(xy)$). Вертикально ориентированные молекулы упорядочиваются вдоль одной из осей x или y . На рис. 4 показаны: доля вертикально ориентированных молекул (изотропное решение) до точки фазового перехода упорядочения (кривая 3), доля вертикально ориентированных молекул вдоль оси y (анизотропное решение). Изотропные решения для данной системы представлены на рис. 1а. В данном масштабе нельзя изобразить долю упорядоченных молекул вдоль оси x ($\theta_{2x} = \theta - \theta_1 - \theta_{2y}$) близкую к единице, которая фактически близка к кривой 4 на рис. 1а. Кривая 1 рис. 4 отвечает доле горизонтальных молекул (ей соответствует кривая 3 на рис. 1), которая стремительно уменьшается в области упорядочения (вставка).

Следует отметить, что понятие “когда долей квадратов можно пренебречь” имеет важное значение при анализе распределения микропримесей, поэтому обсудим другие выводы численного анализа. Численное исследование системы (7) показало, что полный анализ этой системы и редуцированной системы, получающейся из (7) путем приравнивания $\theta_1 = 0$ и рассмотрения двух уравнений на θ_{2x} и θ_{2y} , приводит к резко отличающимся решениям (так в отсутствие квадратов точка начала упорядочения стержней смещается к величинам ~ 0.3 вместо ~ 0.894). Наличие на поверхности квадратов и стержней, резко отличающихся по своим значениям парциальных заполнений, требует определенного анализа численных методик. В частности, непосредственное использование метода Ньютона для решения системы (7), как правило, приводит к изотропным решениям. Для выделения анизотропных решений был использован метод покоординатного поиска решения.

Кинетические характеристики адсорбированных молекул. Существенным достоинством кластерного подхода является возможность стандартного построения кинетических характеристик различных процессов [9, 10, 19]. В заключение данной работы рассмотрим концентрационные зависимости процессов адсорбции и десорбции молекул с учетом вкладов их различных ориентаций.

В отсутствие латеральных взаимодействий скорости элементарных процессов запишутся как $U_i = K_i V_i$, где K_i – константа скорости, V_i – концентрационная составляющая элементарного процесса. Для констант скоростей десорбции принято, что $K_{Des} = K_{Des}^0 \exp(-\beta\varepsilon M)$, где $K_{Des}^0 = 1$ – предэкспонента, εM – энергия активации, M – площадь контакта молекулы с поверхностью; $M = L^2$ – для квадрата и $M = L$ – для стержня. Для скоростей адсорбции энергия активации равна нулю для обеих ориентаций молекул – $K_{Ads} = K_{Ads}^0 = 1$. Поэтому все кривые на рис. 5 для скоростей адсорбции начинаются из одной точки $\ln(2)$, так как учитываются вклады обеих ориентаций.

Выражения для концентрационных множителей: $V_{Des} = \rho_i$, $i = 1$ и 2 ; $V_{ads} = \theta_{\{1v\}}$ и $\theta_{\{2v\}}$ для горизонтальной и вертикальной ориентаций соответственно. Рис. 5 демонстрирует, что увеличение размера молекул уменьшает скорость их адсорбции. Это обстоятельство наиболее отчетливо проявляется при больших заполнениях поверхности адсорбента. Парциальный анализ вкладов для скоростей молекул с горизонтальной и вертикальной ориентациями при $L = \text{const}$ показал, что при любых заполнениях скорости адсорбции вертикально ориентированных молекул больше, чем горизонтально ориентированных, поэтому вклад последних резко уменьшается с ростом степени заполнения поверхности. Скорости десорбции с увеличением размеров молекул уменьшаются, так как увеличивается энергия активации десорбции, которая прямо пропорциональна площади контакта молекулы с поверхностью. При малых заполнениях все молекулы ориентированы горизонтально, поэтому скорость десорбции меньше. С ростом θ скорость десорбции увеличивается практически линейно. Но по мере увеличения доли вертикально ориентированных молекул процесс десорбции резко ускоряется, так как резко уменьшается энергия активации. Для $L = 2$ обе ориентации существуют одновременно по всей области заполнений и кривая 1 имеет практически линейный наклон (в логарифмической шкале). Для $L = 3$ с ростом θ кривая 2 при больших заполнениях увеличивается быстрее, чем по линейному закону. Это увеличение еще больше для кривых 3 и 4 за счет роста доли молекул с вертикальной ориентацией.

Таким образом, применение кластерного подхода позволяет единообразным способом рассматривать различные равновесные и кинетические характеристики адсорбционных процессов, что обеспечивает использование для их описания одинаковых приближений и энергетических параметров.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра "Фундаментальное естествознание" (код проекта Е00-5.0-214).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Товбин Ю.К. // Известия АН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 458.
2. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 1998. Т. 17. С. 140.
3. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
4. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 262 с.
5. Boehm B.E., Martire D.E. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 1961.
6. Vernov V.A., Steele W.A. // Fundamentals of Adsorption IV. Tokyo: Kodansha. 1993. P. 695.
7. Boehm B.E., Martire D.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 12. P. 273.
8. Sokolova E.P., Tumanyan N.P. // Liquid Crystals. 2000. V. 27. № 6. P. 813.
9. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
10. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 140.
11. Товбин Ю.К., Вотьяков Е.В. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 733.
12. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
13. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1467.
14. Miller A.R. The theory of solutions of high polymer. Oxford: Oxford Press, 1949.
15. Shih C.-S., Alben R. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 3055.
16. Di Marzio E.A. // Ibid. 1961. V. 35. P. 658.
17. Hoover, Alder, Ree // Ibid. 1964. V. 41. P. 3528.
18. Товбин Ю.К. // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. С. 258.
19. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.67:621.315.592

НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРАТИРОВАННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

© 2003 г. Б. С. Лунин, С. Н. Торбин

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

E-mail: lbs@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2001 г.

Рассмотрены неупругие явления, связанные с наличием гидратированного слоя на поверхности кварцевого стекла. Показано, что внутреннее трение обусловлено образованием адсорбционных комплексов с координационной связью и механически инициированной десорбцией молекул воды, связанных со структурой кварцевого стекла водородными связями и молекулярными силами.

Характеристики современных высокодобротных механических и пьезоэлектрических резонаторов и их стабильность существенно зависят от состояния поверхности резонаторов. Сорбция молекул воды и атмосферных газов приводит к медленному изменению характеристик резонаторов в процессе их хранения и работы (“старение”), что снижает точность построенных на их основе приборов. Наиболее подробно было изучено влияние сорбции остаточных атмосферных газов на изменение частоты прецизионных кварцевых резонаторов [1–3] и показано, что этот процесс является одной из основных причин частотной нестабильности.

В ряде устройств (волновые твердотельные гироскопы, пробные массы гравитационных антенн и др.) в качестве чувствительных элементов используются механические резонаторы, изготовленные из кварцевого стекла и имеющие низкий уровень потерь энергии упругих колебаний. Хотя их основной характеристикой является не частота, а добротность, очевидно, что и для этого типа резонаторов процессы сорбции будут приводить к ухудшению параметров. При этом можно ожидать, что молекулы воды, способные образовывать прочные связи с кремнекислородной сеткой кварцевого стекла, будут наиболее активным адсорбатом.

Взаимодействие молекул воды с поверхностью кварцевого стекла и кремнезема было предметом исследования многих авторов. На сегодняшний день имеются многочисленные данные по структуре и энергетике адсорбционных комплексов воды на кремнеземе, полученные с помощью как инструментальных, так и расчетных методов [4–9]. У полированного кварцевого стекла в [10] обнаружена ультрапористая структура поверхности, которая способна не только физически, но и активированно адсорбировать воду в ультрапоры. Однако вопрос о вкладе в поверхностные

неупругие процессы различных адсорбционных форм воды, имеющих на поверхности кварцевого стекла на текущий момент открыт и его изучение представляет значительный интерес как с практической так и с фундаментальной точки зрения.

В настоящей работе авторы рассматривают неупругие явления, возникающие при взаимодействии молекул воды с поверхностью высокодобротных механических резонаторов, изготовленных из кварцевого стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились с полусферическими резонаторами, изготовленными из кварцевого стекла марки КУ-1. Такие резонаторы имеют высокое соотношение поверхности/объем, что делает их очень удобными для исследования поверхностных неупругих процессов, а высокая добротность, достигающая десятков миллионов, позволяет исследовать слабые неупругие процессы. На рис. 1 показан внешний вид резонатора и его расположение в вакуумной камере. Он представляет собой тонкостенную полусферу 1, в которой возбуждаются изгибные колебания. Частота колебаний зависит от выбранной моды колебаний: частота второй (низшей) моды колебаний составляет ~8.5 кГц, третьей – ~17 кГц и так далее. При измерениях резонатор закреплялся в держателе 2 за осевую ножку. Для возбуждения изгибных колебаний и измерения амплитуды колебаний использовались емкостные датчики 3, 4. Температуру определяли с помощью калиброванной термомпары 5 медь–константан. Для изменения температуры резонатора в пределах от –100 до +320°C снаружи устанавливали электронагреватель 6, либо холодильник 7. Вакуумная система установки позволяла поддерживать внутри камеры вакуум до 10^{-5} мм рт. ст., а также проводить

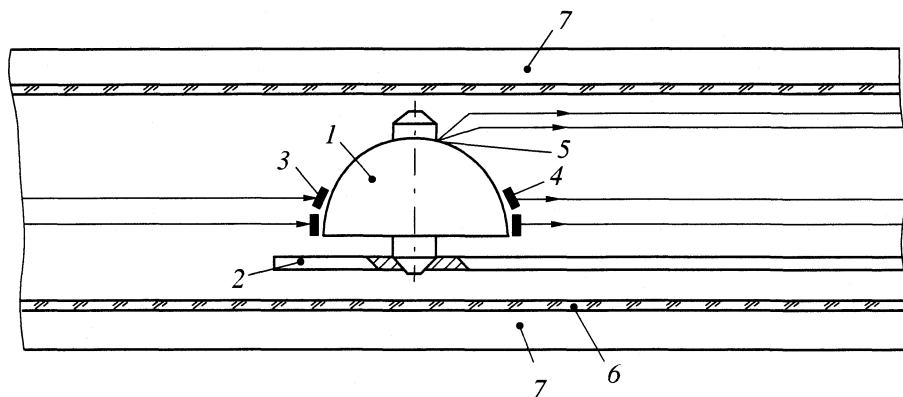


Рис. 1. Полусферический резонатор и его расположение в вакуумной термокамере. Обозначения см. текст.

напуск водяного пара. Электрическая схема установки описана в [11], а типичная характеристика резонатора – в [12]. Перед проведением опытов с исследуемых резонаторов химическим путем был удален дефектный поверхностный слой, возникающий при механической обработке кварцевого стекла [13].

В качестве меры внутреннего трения выбрана обратная механическая добротность Q^{-1}

$$Q^{-1} = \Delta W / 2\pi W, \quad (1)$$

где ΔW – энергия рассеяния за один период колебаний; W – энергия колебаний резонатора.

Добротность Q определяли по времени затухания свободных колебаний в резонаторе. Для удаления сорбированной поверхности воды проводили предварительный прогрев резонатора в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при 300°C в течение 1 ч и охлаждение в вакууме до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$. В процессе охлаждения измеряли температурную зависимость механической добротности $Q(T)$, которая принималась за исходную добротность резонатора, определяемую свойствами материала.

После этого для создания на поверхности кварцевого стекла гидратного слоя в вакуумную камеру при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ напускали водяной пар при давлении $p = 7.7\text{--}10.5$ мм рт. ст. и резонатор выдерживали в парах воды в течение 10–55 мин. Затем пар откачивали и вновь измеряли добротность Q_v резонатора, имеющего поверхностный гидратный слой, в диапазоне температур от -40 до $+200^\circ\text{C}$. Наличие этого слоя приводит к дополнительному рассеянию энергии упругих колебаний. Внесенные гидратным слоем потери определяли как

$$\Delta Q^{-1}(T) = Q_v^{-1}(T) - Q^{-1}(T). \quad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показана кинетика изменения ΔQ^{-1} при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ сразу после откачки водяного пара. Видно, что внесенные гидратным слоем потери медленно снижались до уровня ΔQ_k^{-1} . Отличное от нуля конечное значение ΔQ_k^{-1} свидетельствует о протекании неупругих процессов в гидратном поверхностном слое. По-видимому, снижение потерь в этом слое в течение первых 40 мин вакуумирования связано со снижением концентрации адсорбированных молекул за счет десорбции слабосвязанных полислоев воды, а конечное значение ΔQ_k^{-1} – со свойствами сформированного монослоя воды на поверхности кварцевого стекла. Это предположение подтверждается тем, что величина ΔQ_k^{-1} зависит как от времени обработки поверхности в парах воды, так от давления пара. На рис. 3 показана зависимость ΔQ_k^{-1} от времени этой обработки (для 22°C , $p = 7.7$ мм рт. ст.). Максимум ΔQ_k^{-1} достигается примерно 45-минутной обработкой поверхности водяным паром, что объясняется насыщением монослоя.

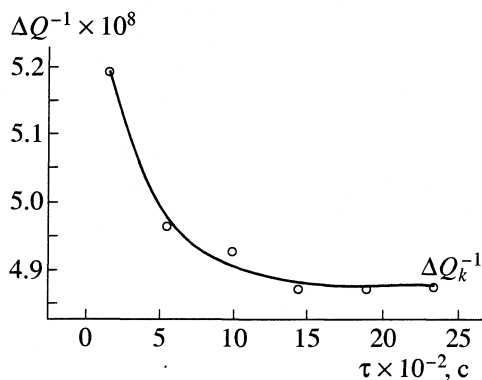


Рис. 2. Изменение потерь, внесенных гидратным слоем, при вакуумировании резонатора.

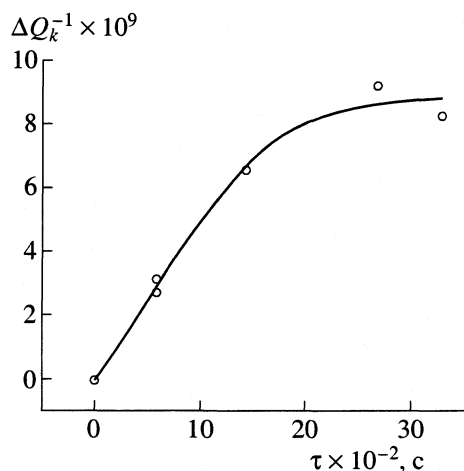


Рис. 3. Зависимость потерь, вносимых гидратным слоем, от времени обработки резонатора в парах воды.

Рассмотрим взаимодействие молекул воды с поверхностью кварцевого стекла. Очевидно, что здесь могут иметь место различные виды связей. Молекулы воды, связанные с поверхностью водородными связями и молекулярными силами, могут быть удалены при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, другие удаляются лишь при температуре свыше $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Концентрация молекул воды на поверхности адсорбента (и пропорциональные ей вносимые потери) определяется адсорбционным равновесием молекул воды в газовой фазе и в адсорбционном слое и подчиняется уравнению Генри, поэтому следует ожидать, что величины ΔQ_k^{-1} и Q_v^{-1} будут зависеть не только от температуры, но и от давления водяного пара над поверхностью. Полагая, что парциальное давление водяного пара пропорционально остаточному давлению газа в вакуумной камере, мы исследовали зависимость Q_v^{-1} от давления.

На рис. 4 показаны две зависимости $Q_v^{-1}(p)$, измеренные для одного и того же резонатора с интервалом в 10 дней. Между этими измерениями резонатор находился в вакууме. Хорошо видно, что экспериментально измеренные зависимости $Q_v^{-1}(p)$ имеют излом. При давлении $> 2.6 \times 10^{-5}$ мм рт. ст. потери изменяются медленно, а при более низком давлении уменьшаются очень быстро. Мы объясняем это тем, что при давлении $> 2.6 \times 10^{-5}$ мм рт. ст. скорость сорбции молекул воды на активных центрах поверхности выше скорости десорбции, монослой полностью сформирован, и вносимые гидратным слоем потери практически постоянны и не зависят от давления. В этой области давлений измеряемые потери в резонаторе зависят только от внешнего газового трения. Потери,

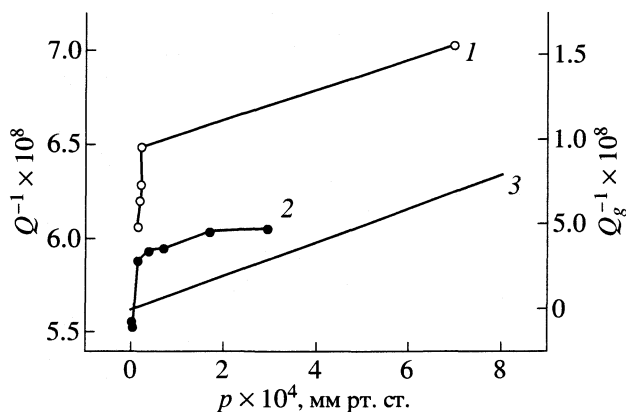


Рис. 4. Зависимости потерь в резонаторе от давления (1) и после 10-ти дневной выдержки резонатора в вакууме (2); потери, связанные с газовым трением, расчет (3).

ри, связанные с внешним газовым трением можно легко оценить, считая остаточный газ идеальным, а соударения молекул со стенкой резонатора – абсолютно упругими. Зная число молекул, обладающих тепловой скоростью движения (v), и попадающих на элемент поверхности резонатора за единицу времени, легко вычислить уносимый импульс и рассчитать тормозящую силу, действующую на этот элемент поверхности [14]. В этом приближении зависимость потерь Q_g^{-1} , связанных с внешним газовым трением, от давления p может быть оценена по формуле

$$Q_g^{-1} = 3p/(2\pi\rho f v h_0), \quad (3)$$

где ρ – плотность материала стенки резонатора; f – частота колебаний стенки; h_0 – толщина стенки.

Эта зависимость, рассчитанная для молекул азота, также приведена на рис. 4; хорошо видно, что наклон всех трех кривых в области высоких давлений достаточно близок. Понижение давления сдвигает адсорбционное равновесие, концентрация адсорбированных молекул падает, соответственно уменьшаются и потери. Вид зависимости $Q_v^{-1}(p)$ при этом аналогичен изотерме адсорбции, имеющей горизонтальное плато, что является характерным для микропористых твердых тел [15] и согласуется с представлением о микропористой структуре поверхности кварцевого стекла [10].

Необходимо отметить, что хотя характер зависимости $Q_v^{-1}(p)$ после 10-ти суточного пребывания резонатора в вакууме не изменился, внутреннее трение в резонаторе уменьшилось. Это говорит о том, что одновременно с неупругими процессами в поверхностном гидратном слое, протекает и другой диссипативный процесс. Чтобы судить о природе этих процессов необходимо определить их

энергии активации. Как известно, неупругий процесс проявляется на температурной зависимости внутреннего трения в виде пика, причем положение его максимума на температурной оси зависит от частоты колебаний [16]. На рис. 5 показаны результаты эксперимента, в котором потери, внесенные поверхностным гидратным слоем, измеряли в диапазоне температур от -40 до $+200^\circ\text{C}$ на частотах ~ 8.4 кГц и ~ 17 кГц (2-ая и 3-я мода колебаний соответственно). На полученных зависимостях мы выделили ряд пиков, каждая пара из которых соответствует некоторому неупругому процессу. На рис. 5 они обозначены как a, b, c, d для 2-ой моды колебаний и как a', b', c', d' для 3-ей моды. Ширина этих пиков превышает ширину дебаевского пика, что связано с распределением времен релаксации неупруго процесса [17]. Чтобы оценить среднюю энергию активации процесса надо определить величину температурного сдвига максимумов пиков при изменении частоты колебаний. Для определения температур максимумов пиков T_{m2}, T_{m3} на частотах F_{m2}, F_{m3} , соответствующим этим максимумам, экспериментальные данные аппроксимировались гауссовыми функциями. Результаты приведены в таблице, там же указаны рассчитанные значения энергии активации этих процессов.

Мы полагаем, что пики внутреннего трения a и b соответствуют десорбционным процессам, протекающим на поверхности. Судя по небольшой величине энергии активации процесса $b - \sim 10$ ккал/моль, можно предполагать, что в этом случае происходит механически инициированный разрыв водородной связи $\equiv\text{SiOH}\cdots\text{OH}_2$ [7].

Процесс десорбции, соответствующий пику a внутреннего трения, имеет более высокую энергию активации. По нашему мнению, таким процессом может быть десорбция молекул воды, химически сорбированная в микропорах поверхности диаметром порядка 4 \AA [10]. Такие микропоры могут быть образованы сочленением поверхностных кремний-кислородных тетраэдров. Энергия адсорбции в микропоре выше по сравнению с энергией адсорбции на открытой поверхности. Это усиление адсорбционного потенциала зависит от соотношения диаметров микропор и молекул адсорбата. Принимая размер молекул воды равным 2.7 \AA , получаем соотношение диаметров ~ 1.5 . По оценке, приведенной в [15], при таком соотношении диаметров адсорбционный потенциал увеличивается на $50\text{--}70\%$, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными.

Наиболее высокую энергию активации имеет процесс, соответствующий пику внутреннего трения c . Расположение этого пика на температурной оси говорит о том, что константа скорости этого диссипативного процесса выше, чем для других, и поэтому данный процесс не может быть

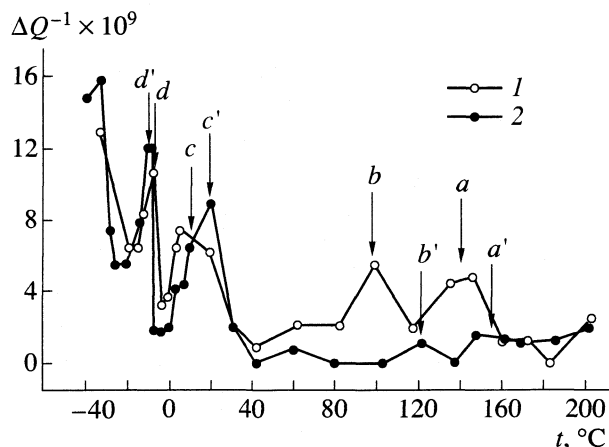
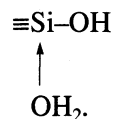


Рис. 5. Температурные зависимости внесенных потерь в поверхностном гидратированном слое, 2-я (1) и 3-я (2) моды колебаний. Обозначения см. в тексте.

десорбцией. Мы считаем, что этот процесс связан с механически инициированным процессом гидролиза кварцевого стекла, который протекает одновременно с десорбцией воды. Наиболее вероятным процессом является возникновение на поверхности кварцевого стекла (а также в микротрещинах и микропорах поверхности) адсорбционных комплексов с координационной связью [7]



Рассчитанная в [7] энергия этой связи (28.4 ккал/моль) согласуется с нашими экспериментальными результатами. Разрушение таких адсорбционных комплексов происходит при $\sim 200^\circ\text{C}$. Для проверки этого предположения мы исследовали процесс восстановления добротности резонатора при нагреве в вакууме (на рис. 6 показан этот процесс; стрелки указывают направление нагрева). Хорошо видно, что восстановление добротности действительно происходит при температурах $\sim 200^\circ\text{C}$.

Параметры пиков внутреннего трения

| Пик | T_{m2}, K | T_{m3}, K | $F_{m2}, \text{Гц}$ | $F_{m3}, \text{Гц}$ | $E_a,$ ккал/моль |
|--------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| a – a' | 411 | 430 | 8439 | 17648 | ~ 15 |
| b – b' | 372 | 395 | 8416 | 17605 | ~ 10 |
| c – c' | 285 | 290 | 8365 | 17477 | ~ 25 |
| d – d' | 264 | 262 | 8353 | 17443 | – |

Обозначения: T_{m2}, T_{m3} – температура максимума пика, мода $n = 2, 3$ соответственно; F_{m2}, F_{m3} – частота максимума пика, мода $n = 2, 3$ соответственно; E_a – энергия активации.

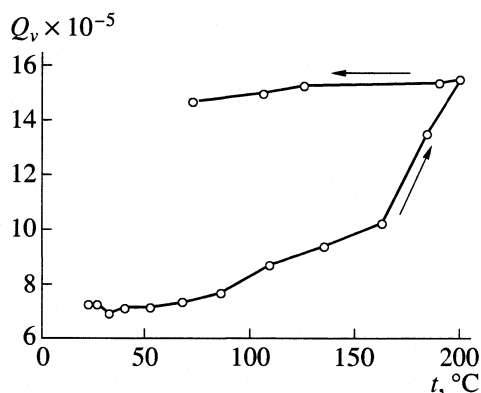


Рис. 6. Восстановление добротности резонатора при нагреве в вакууме.

Что касается пика d , то его поведение является аномальным по сравнению с другими наблюдаемыми пиками внутреннего трения: при увеличении частоты колебаний его максимум сдвигается в сторону более низких температур. Такое поведение свидетельствует о неаррениусовском характере данного процесса. По нашему мнению этот процесс является механически инициированным фазовым переходом вода–лед в водяных кластерах на поверхности резонатора.

Приведенные данные показывают, что имеет место несколько неупругих процессов, связанных с наличием поверхностного гидратированного слоя: образование адсорбционных комплексов с координационной связью, а также механически инициированная десорбция молекул воды, связанных со структурой кварцевого стекла молекулярными силами и водородными связями.

В этих экспериментах исследовались резонаторы как с шлифованной поверхностью, которая подвергалась химической очистке, так и резонаторы с полированной поверхностью. Хорошее согласие результатов позволяет предполагать, что описанные процессы будут иметь место и для дру-

гих типов поверхностей, включая поверхность оптических волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессольцев В.А., Ефремов О.Н., Неволин В.К. // Радиотехника и электроника. 1976. Т. 21. № 10. С. 2257.
2. Warner A.W. // Bell System Techn. J. 1960. V. 39. P. 1139.
3. Ефремов О.Н., Неволин В.К., Шермергор Т.Д. // Радиотехника и электроника. 1978. Т. 23. № 1. С. 117.
4. Киселев А.В. // Коллоидный журнал. 1936. Т. 2. С. 17.
5. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
6. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
7. Горлов Ю.И., Головатый В.Г., Конопля М.М., Чуйко А.А. // Теоретическая и эксперим. химия. 1980. Т. 18. № 2. С. 202.
8. Лыгин В.И., Магомедбеков Х.Г., Лыгина И.А. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 4. С. 156.
9. Стрелко В.В. // Адсорбция и адсорбенты. 1974. № 2. С. 65.
10. Буркат Т.М., Добычин Д.П., Пак В.Н. и др. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 1. С. 69.
11. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 3. С. 172.
12. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Там же. 2000. Т. 41. № 2. С. 93.
13. Лунин Б.С., Торбин С.Н., Данчевская М.Н., Батов И.В. // Там же. 1994. Т. 35. № 1. С. 24.
14. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М.: Наука, 1969. С. 384.
15. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
16. Физическая акустика / Под ред. У. Мэсона. Т. III. Часть А. М.: Мир, 1969. 578 с.
17. Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Синицына Г.М. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 754.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183:536.77

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦАХ
ВОЗДУХ/РАСТВОР И МЕТАЛЛ/РАСТВОР**

© 2003 г. Б. Н. Афанасьев*, Ю. П. Акулова*, О. Р. Яковлева**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

**Открытое акционерное общество "НИАИ "Источник", Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 30.01.2002 г.

Получены уравнения, связывающие энергию адсорбции Гиббса с коэффициентами активности поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что уменьшение энергии адсорбции Гиббса с увеличением числа атомов углерода в молекуле (правило Траубе) обусловлено увеличением коэффициентов активности ПАВ в гомологическом ряду. С учетом коэффициентов активности ПАВ определено число молекул воды, которые вытесняются из поверхностного слоя при адсорбции хорошо растворимых алифатических спиртов и кислот. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса для адсорбции ряда ПАВ на границах воздух/раствор и металл/раствор, соответствующие симметричному выбору стандартного состояния. Показано, что именно эти параметры характеризуют строение поверхностного слоя на границах раздела фаз.

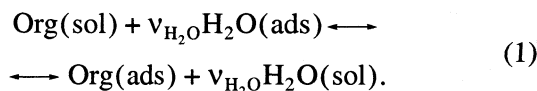
Физический смысл стандартной энергии Гиббса, характеризующей адсорбцию ПАВ, зависит от выбора стандартного состояния [1–4]. Если выбирается несимметричное стандартное состояние, то в области низких концентраций ПАВ коэффициент активности органического вещества стремится к единице. В этом случае из опытных данных, полученных при изучении адсорбции ПАВ на границах воздух/раствор и металл/раствор, рассчитывают стандартные энергии Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{в}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{а}}^{\circ}$ соответственно). Численные значения $\Delta G_{\text{в}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{а}}^{\circ}$ зависят не только от строения поверхностного слоя на границе раздела двух фаз, но и от различных видов взаимодействий между частицами ПАВ и воды в объеме раствора. Если же выбирается симметричное стандартное состояние, то коэффициент активности органического вещества $\gamma_{\text{орг}} \rightarrow 1$, если мольная доля органического вещества $x_{\text{орг}} \rightarrow 1$. В этом случае из опытных данных, полученных при изучении адсорбции на границах воздух/раствор и металл/раствор, рассчитываются стандартные энергии Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{ads, а}}^{\circ}$ соответственно). Параметры ($\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{ads, а}}^{\circ}$) характеризуют свойства поверхностного слоя. При симметричном выборе стандартного состояния в случае разбавленных растворов численные значения коэффициентов активности ПАВ в зависимости от их химической природы могут лежать в широком интервале, составляющем несколько порядков.

Цель работы – получить уравнения и рассчитать стандартные энергии $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{ads, а}}^{\circ}$ для

адсорбции ряда ПАВ и показать связь этих параметров со строением поверхностного слоя, состоящего из адсорбированных молекул ПАВ.

Основные уравнения

Процесс адсорбции ПАВ на границах раздела двух фаз часто рассматривается [5–8] как реакция

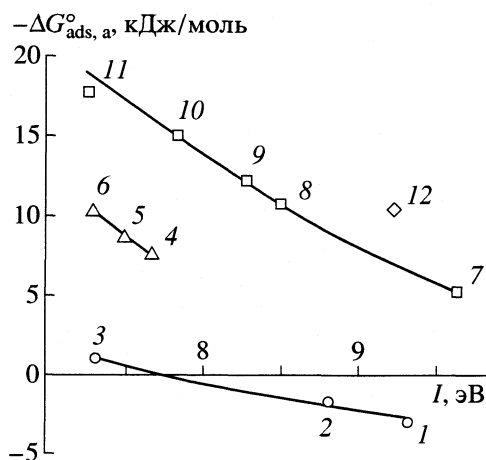


Здесь приняты те же обозначения, что и в работах [5–8]. Символы "sol" и "ads" относятся к объему раствора и поверхностному слою на границе раздела двух фаз, $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ – число молей воды, которые вытесняются из поверхностного слоя при адсорбции одного моля ПАВ.

Стандартная энергия адсорбции Гиббса, соответствующая этой реакции равна [1–8]

$$\Delta G_{\text{ads, а}}^{\circ} = [\mu_{\text{орг, ads}}^{\circ} - \mu_{\text{орг}}^{\circ}] - \nu_{\text{H}_2\text{O}}[\mu_{\text{H}_2\text{O, ads}}^{\circ} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}] = \Delta G_{\text{орг}}^{\circ} - \nu_{\text{H}_2\text{O}}\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}, \quad (2)$$

где $\mu_{\text{орг, ads}}^{\circ}$ и $\mu_{\text{H}_2\text{O, ads}}^{\circ}$ – стандартные химические потенциалы ПАВ и воды в поверхностном слое на границе раздела двух фаз при $\theta = 1$ (θ – степень заполнения поверхности молекулами ПАВ или воды), $\mu_{\text{орг}}^{\circ}$ и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ – стандартные химические потенциалы ПАВ и воды в объеме чистого вещества, когда активности ПАВ и воды равны единице. Таким образом, за стандартное состояние принимается состояние чистого вещества при данном



Зависимости стандартной энергии адсорбции $\Delta G_{\text{ads}, a}^{\circ}$ органической молекулы на незаряженной поверхности висмута от потенциалов ионизации молекул: 1 – бензола, 2 – толуола, 3 – нафталина, 4 – анилина, 5 – толуидина, 6 – нафтиламина, 7 – бензойной кислоты, 8 – фенола, 9 – крезол, 10 – гидрохинона, 11 – β -нафтола, 12 – пиридина.

значении температуры и давления (симметричный способ); $\Delta G_{\text{орг}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ – стандартные энергии Гиббса, характеризующие работу переноса одного моля чистого вещества из объема на границу раздела двух фаз.

Известно [9], что адсорбция ПАВ часто описывается изотермой Фрумкина

$$\ln \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}} - \Gamma} - a \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} = \ln B + \ln c_{\text{орг}}, \quad (3)$$

где a и B – аттракционная и адсорбционная постоянные; Γ_{max} – максимальное число молей ПАВ, которое может адсорбироваться на единице поверхности.

Если выбрать симметричное стандартное состояние, то изотерму Фрумкина следует записать с учетом коэффициента активности в виде

$$\ln \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}} - \Gamma} - a \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} = \ln B' + \ln x_{\text{орг}} + \ln \gamma_{\text{орг}}, \quad (4)$$

где безразмерный параметр $B' = \exp(-\Delta G_{\text{ads}, a}^{\circ}/RT)$; $x_{\text{орг}}$ – мольная доля органического вещества; $\gamma_{\text{орг}}$ – среднее значение коэффициента активности ПАВ в том интервале концентраций, который используется при построении зависимости поверхностного избытка Γ от концентрации ПАВ.

Известно [3, 10, 11], что $\gamma_{\text{орг}}$ плавно меняется от значения $\gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ в бесконечно разбавленном растворе до значения $\gamma_{\text{орг}} = 1$ в чистом веществе. Если $x_{\text{орг}} < 0.01$, то в первом приближении можно считать [3, 10, 11], что

$$\gamma_{\text{орг}} \approx \gamma_{\text{орг}}^{\infty} = \text{const}, \quad (5)$$

и

$$x_{\text{орг}} = c_{\text{орг}}/55.5. \quad (6)$$

Из уравнений (3)–(6) тогда следует, что

$$55.5B \approx B'\gamma_{\text{орг}}^{\infty}. \quad (7)$$

Если прологарифмировать (7) и умножить обе его части на RT , то получим уравнение, связывающее стандартные энергии Гиббса, относящиеся к различным стандартным состояниям

$$\Delta G_a^{\circ} \approx \Delta G_{\text{ads}, a}^{\circ} - RT \ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty}, \quad (8)$$

где

$$\Delta G_a^{\circ} = -RT \ln 55.5B. \quad (9)$$

Из зависимости $\Gamma - c_{\text{орг}}$, используя программу “Origin”, нетрудно рассчитать параметры a , B и Γ_{max} [12], и затем по (9) вычислить ΔG_a° или ΔG_b° . Затем по (8) рассчитывается $\Delta G_{\text{ads}, a}^{\circ}$ или $\Delta G_{\text{ads}, b}^{\circ}$. Используя изотерму Генри, уравнение электрокапиллярности Гиббса и симметричный способ выбора стандартного состояния, можно получить [см. 13] термодинамическое уравнение для границы воздух/раствор

$$\Delta G_{\text{ads}, b}^{\circ} = -RT \ln \frac{\Delta \sigma}{x_{\text{орг}} RT \Gamma_{\text{max}}} + RT \ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty}, \quad (10)$$

где $\Delta \sigma = \sigma^{\circ} - \sigma$ – изменение поверхностного натяжения при адсорбции ПАВ; σ и σ° – поверхностное натяжение раствора и чистой воды при $T = \text{const}$ соответственно.

На практике обычно рассчитывают экспериментальную энергию адсорбции Гиббса [13, 14], соответствующую несимметричному выбору стандартного состояния

$$\Delta G_b^{\circ} = -RT \ln \frac{\Delta \sigma}{x_{\text{орг}} RT \Gamma_{\text{max}}}. \quad (11)$$

Отношение $\Delta \sigma/x_{\text{орг}}$ находится при $x_{\text{орг}} \rightarrow 0$. В уравнении (10) параметр $RT \ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ связан только с объемными свойствами раствора, а стандартная энергия $\Delta G_{\text{ads}, b}^{\circ}$ характеризует свойства поверхностного слоя на границе раздела двух фаз.

Значения коэффициентов активности обычно находят из диаграмм состав–свойство [10, 11]. Если взаимная растворимость жидкого ПАВ и воды очень мала (например, система бензол–вода), то из условия термодинамического равновесия следует [3, с. 173], что

$$RT \ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty} \approx -RT \ln x_{\text{орг}}^{\text{нас}}, \quad (12)$$

Экспериментальные энергии адсорбции Гиббса (ΔG_B°), рассчитанные различными способами, стандартная энергия ($\Delta G_{ads, в}^\circ$), параметр $RT \ln \gamma_{орг}^\infty$ и ν_{H_2O} для ряда ПАВ

| ПАВ | $-\Delta G_B^\circ$, кДж/моль | | | $RT \ln \gamma_{орг}^\infty$, кДж/моль | $-\Delta G_{ads, в}^\circ$, кДж/моль | | ν_{H_2O} |
|--|--------------------------------|------|----------|--|---------------------------------------|------|--------------|
| | (11) | [13] | (3), (9) | | (10) | (15) | |
| CH ₃ OH | | 7.0 | | 1.7 | 5.3 | 4.4 | 1.2 |
| C ₂ H ₅ OH | | 10.0 | | 3.0 | 7.0 | 6.7 | 1.7 |
| C ₃ H ₇ OH | 14.4 | 13.5 | 13.9 | 6.2 | 7.7 | 8.8 | 2.2 |
| C ₄ H ₉ OH | 17.4 | 16.8 | 16.4 | 9.3 | 7.5 | 7.9 | 2.1 |
| C ₅ H ₁₁ OH | 20.3 | 20.0 | 19.8 | 12.9 | 7.2 | 8.0 | 2.4 |
| C ₆ H ₁₃ OH | 23.0 | 23.2 | 22.1 | 16.2 | 7.0 | | |
| C ₆ H ₁₃ OH | 23.2 | 23.2 | 22.0 | | | | |
| HCOOH | | 7.1 | | 0.6 | 6.5 | 5.2 | 1.7 |
| CH ₃ COOH | 11.0 | 10.2 | | 2.8 | 7.3 | 8.3 | 2.1 |
| C ₂ H ₅ COOH | 14.7 | 13.6 | 14.9 | 5.9 | 8.8 | 10.0 | 2.5 |
| C ₂ H ₅ COOH | 14.4 | 13.6 | 13.8 | 5.9 | 7.9 | | |
| C ₃ H ₇ COOH | 17.0 | 16.9 | 16.8 | 9.2 | 7.7 | | |
| C ₄ H ₉ COOH | 20.4 | 20.0 | 20.1 | 13.2 | 6.8 | | |
| C ₅ H ₁₁ COOH | 22.8 | 23.2 | 21.2 | 16.1 | 7.1 | | |
| (CH ₃) ₂ NH | | 10.0 | | -1.7 | 11.7 | | |
| C ₂ H ₅ NH ₂ | | 10.0 | | -1.7 | 11.7 | | |
| C ₃ H ₇ NH ₂ | 13.1 | 13.0 | 13.6 | 1.7 | 11.8 | 12.9 | 2.5 |
| C ₄ H ₉ NH ₂ | | 16.1 | | 5.1 | 11.0 | | |
| C ₆ H ₁₁ NH ₂ | 21.4 | 22.5 | 20.6 | 8.6 | 12.8 | | |

Примечание. Величина ΔG_B° [13] рассчитана по уравнению $\Delta G_B^\circ = -0.8R_{ПАВ}(1 - 2.5 \times 10^{-3}R_{ПАВ})$ работы [13], где $R_{ПАВ}$ – мольная рефракция. При расчете ΔG_B° для аминов введена поправка $\Delta G_F = 2.0$ кДж/моль [13].

Пропиловый спирт и пропионовая кислота – $T = 288$ К; гексиловый спирт, пропиламин и гексиламин – 293 К. Остальные данные получены при 298 К.

где $x_{орг}^{нас}$ – концентрация насыщенного раствора ПАВ в воде. Уравнение (12) можно использовать для расчета коэффициентов активности, если $x_{орг}^{нас} \leq 0.001$ [3].

Если слабо растворимое в воде ПАВ адсорбируется на границе воздух/раствор, то справедливо уравнение Бокриса [5, 15]¹

$$\Delta G_B^\circ = RT \ln x_{орг}^{нас} - RT \ln(p_{орг}/760) + \nu_{H_2O}[RT \ln(p_{H_2O}/760)], \quad (13)$$

где $p_{орг}$ и p_{H_2O} – давления насыщенного пара над органическим веществом и водой соответственно.

¹ Отметим, что в термодинамические уравнения, полученные в [8] и используемые для расчета $\Delta G_{орг}^\circ$, так же, как и в (13) входит параметр $RT \ln x_{орг}^{нас}$, и они справедливы только для ПАВ, плохо растворимых в воде.

Если так же, как в [5], рассмотреть два термодинамических цикла, связанных с переносом органического вещества и воды, и одновременно учесть (2), (10) и (11), то получим, что

$$\Delta G_{ads, в}^\circ = \Delta G_B^\circ + RT \ln \gamma_{орг}^\infty = -RT \ln(p_{орг}/760) + \nu_{H_2O}[RT \ln(p_{H_2O}/760)]. \quad (14)$$

Это уравнение можно использовать для расчета величины ν_{H_2O} также и для ПАВ, хорошо растворимых в воде. Из (12), (13) и (14) видно, что уравнение (13) является частным случаем (14).

Влияние коэффициентов активности и ν_{H_2O} на численные значения энергии Гиббса, характеризующие адсорбцию ПАВ

Расчеты ΔG_B° были проведены для алифатических спиртов, кислот и аминов, для которых известны экспериментальные зависимости $\Delta \sigma$ от кон-

центрации ПАВ в объеме раствора [16]. Использовалась обычная процедура расчета, при которой кривые $\Delta\sigma - x_{\text{орг}}$ описывались полиномом 3-ей, 4-ой или 5-ой степени. Величины $\Delta G_{\text{в}}^{\circ}$ вычисляли по (3), (9) или (11).

В таблице приведены значения $\Delta G_{\text{в}}^{\circ}$, вычисленные разными способами, в том числе рассчитанные по корреляционным уравнениям [13]. Из таблицы видно, что величины $\Delta G_{\text{в}}^{\circ}$ в пределах экспериментальных ошибок согласуются между собой. Предельные коэффициенты активности $\gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ рассчитаны по формулам Пьеротти [3, с. 124]. В таблице представлены параметры $RT\ln\gamma_{\text{орг}}^{\infty}$, а также $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$, вычисленные по (10). В настоящее время общепринято, что при адсорбции органической молекулы на границе воздух/раствор гидрофобная ее часть находится в газовой фазе, а полярная группа – в поверхностном слое, состоящем из молекул воды [1]. Поэтому величина $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$ зависит от природы полярной группы ПАВ. Если для ряда ПАВ, принадлежащих к одному гомологическому ряду $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ (см. таблицу), то для этих ПАВ значение $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ} \cong \text{const}$. Тогда из таблицы и уравнений (10) и (11) следует, что при увеличении длины углеводородной цепи молекулы на одну группу $-\text{CH}_2$, экспериментальная энергия адсорбции Гиббса $\Delta G_{\text{в}}^{\circ}$ должна уменьшаться на 3–3.5 кДж/моль, что и составляет сущность правила Траубе [1, 14]. Следовательно, это правило отражает изменение коэффициентов активности ПАВ в объеме раствора с увеличением углеводородной цепи молекулы.

Для алифатических кислот зависимость $\Delta G_{\text{в}}^{\circ}$ от $RT\ln\gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ описывается уравнением прямой с тангенсом угла наклона $b < 1$, что вероятно связано с образованием димеров. Известно, что правило Траубе выполняется и при адсорбции ПАВ на металлах [9, 17]. Используя имеющиеся в литературе данные $\Delta G_{\text{а}}^{\circ}$ [9, 17], мы построили зависимости $\Delta G_{\text{а}}^{\circ}$ от $RT\ln\gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ и рассчитали параметры $\Delta G_{\text{ads, а}}^{\circ}$ и b . Как и следовало ожидать, для всех ПАВ, за исключением кислот, значение $b \approx 1$.

Рассмотрим физический смысл величины $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$ на границе воздух/раствор. Перенос молекулы ПАВ или молекулы воды из объема жидкости на поверхность требует затраты энергии, так как при этом частично разрываются связи молекулы с ее окружением. Поверхностное натяжение σ – это работа, которую нужно затратить для образования единицы поверхности на границе раздела двух фаз. Из уравнения (2) следует, что $\Delta G_{\text{ads, а}}^{\circ} -$

это разность работ, связанных с переносом одного моля ПАВ и $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ молей воды из объема жидкости на поверхность. Следовательно,

$$\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ} = \sigma_{\text{орг}} s_{\text{орг}} - \nu_{\text{H}_2\text{O}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}} s_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (15)$$

где $\sigma_{\text{орг}}$ и $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ – поверхностное натяжение органического вещества и воды; $s_{\text{орг}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}$ – площади, которые нужно создать, чтобы на них поместился один моль ПАВ или один воды соответственно. В [18] установлено, что $s_{\text{H}_2\text{O}} = 8.2 \times 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$. Площадь $s_{\text{орг}}$ можно приближенно оценить, если известен мольный объем органической жидкости. Значения $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ были вычислены по уравнению (14), а затем по уравнению (15) рассчитаны величины $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$. Найденные по (10) и (15) $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$ для алифатических соединений хорошо согласуются друг с другом (таблица). Аналогичная картина наблюдается и для полярных ароматических молекул. Так, например, для пиридина, фенола и анилина $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$, рассчитанные по (10) и (15) при $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2.5$ равны: -7.0 и -7.5 , -6.0 и -5.95 , -3.1 и -5.9 кДж/моль соответственно. Совершенно другая картина наблюдается при адсорбции бензола на границе воздух/раствор. Для бензола и фенола $\Delta G_{\text{в}}^{\circ} = -16$ кДж/моль [15]. Однако, для бензола рассчитанное по (10) значение $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ} = 5.4$ кДж/моль, а работа, связанная с переносом из объема на поверхность одного моля бензола равна 5.75 кДж. Следовательно, для бензола уравнение (1) формально выполняется только при $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 0$, что согласуется с расчетами $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ по (13) [15].

Проведенный по (15) расчет для *n*-бутилового спирта при $\nu_{\text{H}_2\text{O}} s_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ показывает, что с ростом температуры величина $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ}$ увеличивается и $\Delta G_{\text{ads, в}}^{\circ} < 0$, что согласуется с экспериментальными данными [18]. Известно [19], что некоторые металлы, растворенные в галлии, хорошо адсорбируются на границе галлама металла – вода. Из (15) следует, что заметную адсорбцию растворенного металла из насыщенного раствора ($a_{\text{Me}} = 1$) следует ожидать только в том случае, если $\sigma_{\text{Me}} < \sigma_{\text{Ga}}$.

В [17] приведены значения $\Delta G_{\text{а}}^{\circ}$, характеризующие адсорбцию ПАВ на границе висмут/раствор. Мы рассчитали по (8) величину $\Delta G_{\text{ads, а}}^{\circ}$. При адсорбции ПАВ на металле $\Delta G_{\text{орг}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ характеризуют не только разрыв связей между молекулами, но и возникновение новых связей между адсорбированной молекулой и металлом. Из рисунка видно, что с уменьшением первых потенциалов ионизации I в пределах одного клас-

са органических соединений значения $|\Delta G_{\text{ads},a}^{\circ}|$ увеличиваются, что соответствует усилению донорно-акцепторной связи [20]. Наиболее слабо зависимость $\Delta G_{\text{ads},a}^{\circ}$ от I выражена для неполярных или слабо полярных ароматических молекул, т.е. π -электроны бензольного или нафталинового кольца достаточно слабо взаимодействуют с поверхностью висмута.

Авторы выражают благодарность академику А.И. Русанову за ценные замечания и советы, сделанные при обсуждении статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования России по фундаментальным исследованиям в области естественных наук (код проекта – Е00-5.0-200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
2. Nikitas P., Sotiropoulos S. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 309. P. 1.
3. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. С. 239.
4. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. школа, 1982. 687 с.
5. Bockris J.O'M., Swinkels D.A. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 737.
6. Nakadomari H., Mohilner D., Mohilner P. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1761.
7. Mohilner D., Nakadomari H., Mohilner P. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 244.
8. Benedetti L., Fontanesi C. // J. Electrochim. Acta. 1994. V. 39. P. 737.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. С. 23.
10. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Т. 1. М., Л.: Наука, 1966. 640 с.
11. Людомирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость-пар. Справочник. Л.: Химия, 1987. 336 с.
12. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Яковлева О.Р. Деп в ВИНТИ. 12.07.01, № 1648-В 2001. 44 с.
13. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 1357.
14. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 59.
15. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 771.
16. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. С. 60.
17. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. // Итоги науки и техники. сер. Электрохимия. 1977. Т. 12. С. 99.
18. Афанасьев Б.Н., Александрова Е.А., Еронько О.Н. // Тез. докл. Всерос. семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция". Иваново: ИГХТУ, 2001. С. 17.
19. Григорьев Н.Б. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1991.
20. Afanasyev B.N., Akulova Yu.P., Kotlyar M.M. // J. Solid State Electrochem. 1997. V. 1. P. 68.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2003 г. А. И. Юсевич, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 12.03.2002 г.

Для образцов активированного углеродного волокнистого материала (АУВМ) различных степеней активации получены дифференциальные функции распределения микропор по размерам при температурах 25 и 80°C. Установлено, что с ростом температуры микропористая структура адсорбентов претерпевает значительные изменения. Исследовано влияние температурной деформации микропористой структуры АУВМ на адсорбцию циклогексанола, циклогексанооксида и капролактама из водных растворов.

В современной химической технологии роль адсорбционных процессов чрезвычайно велика. Например, углеродные адсорбенты широко применяются для разделения и очистки многокомпонентных технологических потоков, сточных вод, газовых выбросов и т.д. [1]. Однако экспериментальный поиск высокоселективных адсорбентов крайне затруднителен вследствие огромного разнообразия веществ, подлежащих улавливанию, очистке и разделению. Особенно усложняется этот процесс в случае выбора активированных углеродных волокнистых материалов (АУВМ), так как опыт их использования мал по сравнению с традиционными зернистыми углями. В этой ситуации важное значение приобретает разработка методов априорного расчета равновесных и кинетических параметров адсорбции на основе минимального экспериментального материала [2, 3].

Адсорбция на углеродных адсорбентах практически целиком определяется микропорами [4]. Поэтому сведения о микропористой структуре необходимы при расчете адсорбционных процессов. Параметры микропор углеродных адсорбентов рассчитывают на основании термического уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор, используя экспериментальные изотермы адсорбции паров бензола, полученные при 20–25°C [5]. При этом, как правило, полагают, что распределение микропор по размерам инвариантно по отношению к температуре процесса адсорбции.

Однако анализ работ, посвященных изучению тонкой, микрокристаллической структуры АУВМ [6, 7], дает основания полагать, что температура может оказывать достаточно сильное влияние на размеры микропор. В этой связи представляло интерес экспериментально исследовать влияние

температуры на структуру микропор и, как следствие, на адсорбционные свойства АУВМ. Объектами исследования служили АУВМ Светлогорского ПО “Химволокно” (Беларусь), получаемые термоокислительной обработкой вискозной ткани. При этом были выбраны образцы адсорбентов различной степени активации.

По изотермам адсорбции паров бензола, полученным при температурах 25 и 80°C весовым методом [8], были рассчитаны функции распределения объема микропористого пространства адсорбентов по размерам микропор (рисунок) путем численного решения интегрального уравнения ТОЗМ [9]. На рисунке в качестве характеристических размеров приняты радиус инерции R и полуширина щелевидной микропоры x [4].

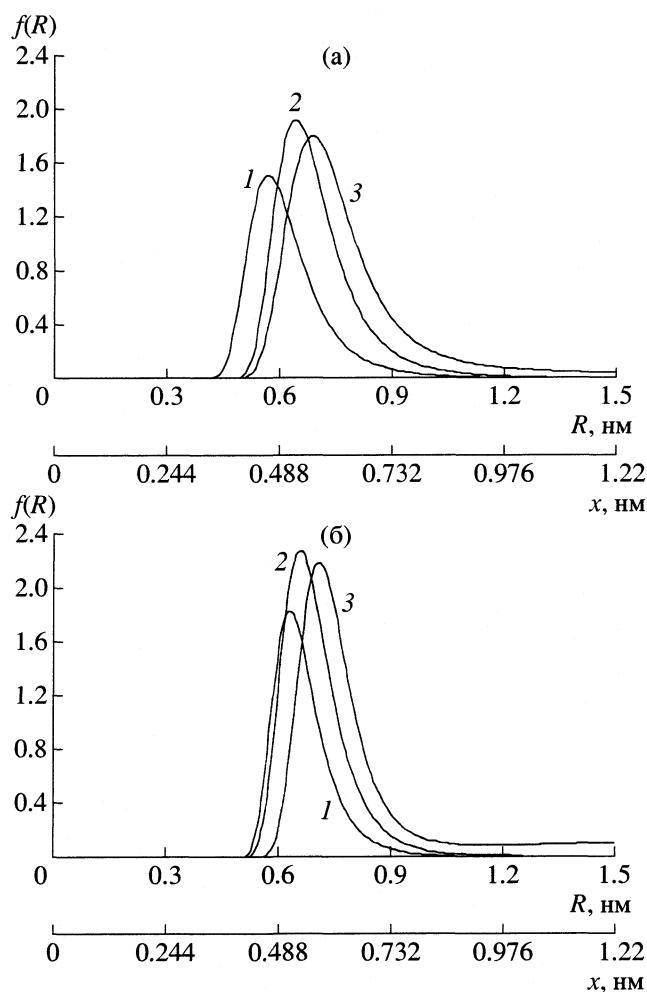
На основании полученных функций распределения определены суммарные объемы микропор W_{mi} адсорбентов, радиусы инерции R_m и полуширины x_m микропор, соответствующие максимумам на кривых распределения, а также дисперсии D_R , характеризующие степень рассеяния размеров микропор относительно центров группирования (табл. 1).

Как видно из рисунка, образцы АУВМ характеризуются мономодальным распределением микропор по размерам. При увеличении степени активации адсорбента (при переходе от образца 1 к образцу 3) наблюдается смещение максимума распределения в сторону больших размеров с одновременным уширением распределения (табл. 1). Вероятно, развитие микропор АУВМ в процессе активации происходит за счет постепенного выгорания аморфной фазы углерода, соединяющей микрокристаллические участки.

С увеличением температуры от 25 до 80°C объем микропор образцов остается практически неизменным (табл. 1), однако существенные изменения претерпевает характер распределения микропор АУВМ по размерам. Наиболее сильное влияние температура оказывает на пористую структуру образца 1: имеет место наибольший сдвиг максимума распределения в сторону больших размеров. Образцы 2 и 3 гораздо менее чувствительны к температуре (см. значения Δx в табл. 1). При этом следует отметить, что для всех образцов АУВМ примерно в 2 раза уменьшается значение D_R , т.е. микропористая структура адсорбентов становится более однородной. Кроме того, из рис. 1б видно, что с увеличением температуры распределения микропор образцов АУВМ разной степени активации сближаются.

Объяснение наблюдаемому явлению, по-видимому, кроется в следующем. Наиболее подвижным и легко деформируемым элементом тонкой структуры углеродного волокна является аморфный углерод, представленный в основном боковыми углеводородными заместителями в ароматических кольцах, образующих грани кристаллитов [6, 7]. Длина и структура этих боковых цепей определяют расстояние между гексагональными плоскостями соседних кристаллитов, т.е. по сути, определяют размеры микропор. С увеличением температуры подвижность углеродных цепей возрастает, свернутые структуры стремятся распрямиться, что приводит к увеличению и выравниванию размеров микропор. Вместе с тем, как было показано выше, формирование микропористой структуры АУВМ происходит преимущественно за счет деструкции, выгорания именно аморфной части углерода. Поэтому с увеличением степени активации углеродный каркас волокна становится более жестким и менее восприимчивым к температуре.

Чтобы оценить, насколько температурная деформация пористой структуры АУВМ влияет на их адсорбционные свойства, была исследована адсорбция циклогексана, циклогексаноксима и капролактама из бинарных водных растворов на описанных выше образцах адсорбентов при температурах 25 и 80°C. Молекулы выбранных адсорбатов имеют объемную и достаточно жесткую циклическую структуру, мало чувствитель-



Распределение объема пористого пространства АУВМ по размерам микропор при 25°C (а) и 80°C (б) для образцов 1–3.

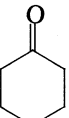
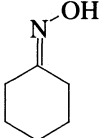
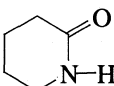
ную к изменениям температуры в исследуемом диапазоне и достаточно чувствительную к стерическим препятствиям при адсорбции, т.е. к размеру адсорбирующих микропор.

В табл. 2 приведены ван-дер-ваальсовские размеры молекул адсорбатов l , рассчитанные для энергетически наиболее выгодных конформаций квантово-механическим методом [10]. Величину l определяли как длину прямоугольника, в который вписана проекция молекулы на плоскость.

Таблица 1. Параметры микропористой структуры АУВМ при 25 и 80°C

| Образец | W_{mi} , см ³ /г | | R_m , нм | | x_m , нм | | D_R | | Δx , нм |
|---------|-------------------------------|-------|------------|------|------------|------|-------|-------|-----------------|
| | 25°C | 80°C | 25°C | 80°C | 25°C | 80°C | 25°C | 80°C | |
| 1 | 0.304 | 0.291 | 0.57 | 0.63 | 0.46 | 0.51 | 0.018 | 0.009 | 0.05 |
| 2 | 0.403 | 0.405 | 0.64 | 0.66 | 0.52 | 0.54 | 0.023 | 0.010 | 0.02 |
| 3 | 0.497 | 0.471 | 0.69 | 0.71 | 0.56 | 0.58 | 0.028 | 0.012 | 0.02 |

Таблица 2. Ван-дер-ваальсовские размеры молекул адсорбатов

| Адсорбат | Брутто-формула | Структурная формула | M , г/моль | l , нм | $l + l_b$, нм |
|--------------------|----------------|---|--------------|----------|----------------|
| Циклогексанон | $C_6H_{10}O$ |  | 98.14 | 0.62 | 0.90 |
| Циклогексаноноксим | $C_6H_{11}NO$ |  | 113.16 | 0.64 | 0.92 |
| Капролактам | $C_6H_{11}NO$ |  | 113.16 | 0.63 | 0.91 |

Принимая во внимание вытеснительный характер адсорбции из растворов, при интерпретации экспериментальных адсорбционных данных в качестве характеристического размера использовали сумму ван-дер-ваальсовских размеров молекул адсорбата и воды ($l + l_b$).

Адсорбционные исследования осуществляли в динамических условиях. Водный раствор адсорбата пропускали с постоянной скоростью сверху вниз через слой адсорбента фиксированной массы, помещенный в термостатируемую колонку. Концентрация раствора на входе в колонку составляла 0.9 ммоль/л. Концентрацию раствора на выходе из колонки контролировали спектрофотометрически. Для каждой пары адсорбент-адсорбат определяли статическую адсорбционную емкость, т.е. количество адсорбата, поглощенного единицей массы адсорбента к моменту появления в водном растворе на выходе из колонки концентрации, равной 95% от исходной [11]. Полученные данные представлены в табл. 3. Адсорбция – процесс экзотермический, поэтому наблюдаемое с ростом температуры уменьшение величины адсорбции циклогексанона (табл. 3, образцы 1–3), циклогексаноноксима (образец 3) и капролактама (образцы 2 и 3) вполне закономерно.

Таблица 3. Статистическая адсорбционная емкость (ммоль/г) образцов АУВМ по циклогексанону (I), циклогексаноноксиму (II), капролактаму (III) при 25°C (a_{25}) и 80°C (a_{80})

| Образец | a_{25} (I) | a_{80} (I) | a_{25} (II) | a_{80} (II) | a_{25} (III) | a_{80} (III) |
|---------|--------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.45 | 0.34 | 0 | 0.65 | 0 | 0.06 |
| 2 | 0.44 | 0.33 | 0.31 | 0.66 | 0.14 | 0.08 |
| 3 | 0.74 | 0.55 | 0.74 | 0.64 | 0.35 | 0.15 |

Интерес представляет аномальная температурная зависимость адсорбции циклогексаноноксима на образцах 1 и 2, а также капролактама на образце 1. Так, при температуре 25°C адсорбция циклогексаноноксима и капролактама на образце 1 не наблюдается вообще, а при температуре 80°C величина адсорбционной емкости становится больше нуля. Так как адсорбция из низкоконцентрированных растворов идет практически исключительно в микропорах, то с большой долей уверенности можно говорить о наличии стерического препятствия проникновению адсорбата внутрь адсорбирующих пор при низких температурах. Действительно, как следует из табл. 1 и 2, для систем образец 1-циклогексаноноксим и образец 1-капролактама при 25°C ($l + l_b$) $\approx 2x_m$. При 80°C доступ к микропорам молекул открыт, так как в этом случае ($l + l_b$) $< 2x_m$.

Увеличение с ростом температуры адсорбционной емкости образца 2 по циклогексаноноксиму, по всей видимости, имеет ту же природу: в результате температурной деформации микропористой структуры больший адсорбционный объем становится доступен молекулам адсорбата (см. табл. 1 и 2).

Следует также отметить, что при температуре 80°C адсорбционная емкость по циклогексаноноксиму образцов АУВМ разных степеней активации практически одинакова (табл. 3), что, вероятно, объясняется значительным сближением их микропористых структур (см. рисунок б).

Таким образом, увеличение температуры приводит к существенному изменению параметров распределения размеров микропор АУВМ, что в значительной мере сказывается на их адсорбционных свойствах. Обнаруженный эффект температурной деформации микропористой структуры АУВМ может быть использован для регулирования

ния селективности адсорбентов в процессах избирательной адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
2. *Арзамасцева А.Б.* Адсорбция компонентов бинарных растворов неэлектролитов на активных углях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГТУ, 2000. 21 с.
3. *Взнуздаев М.Е., Устинов Е.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1852.
4. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 26.
5. *Dubinin M.M., Plavnik G.M.* // Carbon. 1968. V. 6. P. 183.
6. *Левит Р.М.* // Высокомолек. соединения. 1978. № 4. С. 287.
7. *Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В.* Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн.: Наука и техника, 1982. С. 34.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 208.
9. *Плавник Г.М., Дубинин М.М.* // Докл. АН СССР. 1992. Т. 322. С. 328.
10. *Кларк Т.* Компьютерная химия: Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы. М.: Мир, 1990. 381 с.
11. *Кельцев А.В.* Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми адсорбентами. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1977. 16 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.135:541.183+547.391+546.93

АДСОРБЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНОВО-РОДИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 2003 г. А. М. Мерецкий*, Н. И. Кудряшов*, М. Цзя**

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

**Пекинский университет химической технологии

Поступила в редакцию 24.04.2002 г.

Методом катодных потенциодинамических импульсов исследована адсорбция акриловой кислоты на сплавах Pt–Rh. Установлены основные кинетические закономерности процесса адсорбции и характер влияния потенциала на адсорбируемость непредельной кислоты. Сравнение величин адсорбции акриловой кислоты и продукта ее электровосстановления – пропионовой кислоты позволило составить представление о характере адсорбционных связей соединений с двойной С=C-связью с поверхностью электрода. Отмечено, что характеристики, описывающие кинетику и величину адсорбции этиленовой кислоты, в значительной мере определяются составом бинарной системы Pt–Rh. Показано, что увеличение содержания родия в сплаве сопровождается существенным снижением скорости адсорбции и заполнения поверхности электродов хемосорбированным веществом. Установлено, что изменение в адсорбционном поведении систем с изменением состава сплава связано с различием в энергетических характеристиках процесса адсорбции на разных электродах.

Практические задачи электросинтеза не могут быть решены без детального исследования кинетики и механизма процессов электро-химического восстановления и окисления. Для таких электродов-катализаторов, как металлы платиновой группы, способных в значительных количествах адсорбировать как водород, так и органических компонент реакции, достоверные выводы о маршруте электрохимического процесса можно сделать только располагая надежными сведениями об основных закономерностях адсорбции реагентов на поверхности электрода.

Наиболее активными катализаторами электрохимических процессов являются, как известно, металлы платиновой группы, однако адсорбционные свойства бинарных систем на их основе по отношению к органическим непредельным соединениям, практически не изучены. В данной работе приводятся данные о влиянии состава платиново-родиевых сплавов на адсорбцию акриловой кислоты – простейшего представителя ненасыщенных карбоновых кислот, выбор которой в качестве модельного вещества обусловлен хорошей растворимостью этого соединения в водных растворах электролитов и, как следствие, возможностью исследования процесса адсорбции в широкой области варьирования концентраций адсорбата.

С целью исследования характера изменения адсорбируемости непредельного соединения при изменении состава сплава использовали системы следующего состава 0, 20, 40, 80 и 100 ат. % Rh. Платиново-родиевые сплавы изготовлены в ИМЕТ

РАН им. А.А. Байкова методом электродуговой плавки из рафинированных порошков платины и родия чистотой 99.95 мас. %. Методика получения сплавов и изготовления из них электродов подробно изложена в [1]. Перед измерениями приготовленные образцы обрабатывали в смеси концентрированных серной кислоты и пероксида водорода для удаления возможных загрязнений, многократно промывали в бидистиллированной воде и проводили анодно-катодную поляризацию электродов в интервале потенциалов 0.0–1.6 В в 0.5 М H₂SO₄ (10–15 мин).

Адсорбционные измерения выполняли в трех-электродной ячейке с совмещенными катодным и анодным пространствами. Фоновым раствором электролита служил раствор 0.5 М H₂SO₄, приготовленный на основе серной кислоты марки “о.с.ч.” и подвергнутый предварительной электрохимической очистке электролизом токами $i = 1–2$ мА в течение 12 ч на больших платиновых сетках. В качестве основного объекта исследования использовали акриловую кислоту марки “ч.д.а.”, которую подвергали двукратной перекристаллизации из бидистиллированной воды. Электродом сравнения служил ртутно-сульфатный электрод в среде 0.5 М H₂SO₄. Потенциалы рабочих электродов E_r даны по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе при температуре опыта и давлении водорода $p_{H_2} = 1$ атм. В ходе эксперимента рабочие электроды продували инертным газом аргоном.

Для изучения адсорбции акриловой кислоты использовали одну из разновидностей электрохи-

мических импульсных методов изучения адсорбции на электродах – метод катодных импульсов потенциала (метод адсорбционного замещения) [2, 3]. В соответствии с этим методом сначала в растворе 0.5 М H₂SO₄ снимали катодную вольт-амперную i, E_r -кривую в водородной области кривой заряжения, графическим интегрированием которой в интервале потенциалов E_r от 0.4 до 0.0 В определяли количество электричества Q_H^0 , необходимое для создания монослоя адсорбированных на электроде атомов водорода [1]. С катодной стороны площадь под i, E_r -кривой ограничивали экстраполированной к более положительным потенциалам кривой выделения водорода [2]. Затем регистрировали катодную потенциодинамическую i, E_r -кривую в растворе акриловой кислоты и находили количество водорода $Q_H^{орг}$, адсорбирующегося после выдержки электрода в течение соответствующего времени в растворе с органическим веществом при заданном потенциале. В результате адсорбции органического соединения часть адсорбционных центров электрода-катализатора, на которых возможна адсорбция водорода, оказывается занятой, что приводит к уменьшению количества электричества, затрачиваемого на “посадку” водорода. Здесь учитывается то обстоятельство, что органическое вещество адсорбируется, десорбируется и восстанавливается сравнительно медленно, а водород, напротив, очень быстро. Поэтому концентрация органического вещества на поверхности за время измерительного импульса практически не изменяется, а относительное уменьшение числа мест, способных адсорбировать водород, характеризует степень заполнения поверхности θ_R органическим веществом [2]

$$\theta_R = (Q_H^0 - Q_H^{орг}) / Q_H^0 \quad (1)$$

Система используемых в работе импульсов потенциала состояла из трех частей – подготовительной, адсорбционной и измерительной (рис. 1а). Подготовительный импульс включал две ступени: выдержку электрода в течение 30 с при потенциалах $E_r = 1.5$ В и $E_r = 1.2$ В для удаления с поверхности электрокатализатора окисляющихся хемосорбированных органических частиц и выдержку в течение 20 с при $E_r = 0.0$ В для восстановления гидрирующихся адсорбированных частиц. На следующем этапе электроду навязывали потенциал ($E_r, адс$), при котором проходил процесс адсорбции акриловой кислоты в течение заданного времени ($\tau_{адс} = 0–15$ мин). Затем потенциал электрода скачкообразно изменяли до значения $E_r = 0.4$ В, от которого тут же накладывали быстрый катодный измерительный импульс со скоростью 10 В/с.

Для изучения адсорбции акриловой кислоты на сплавах Pt–Rh использовали аппаратный ком-

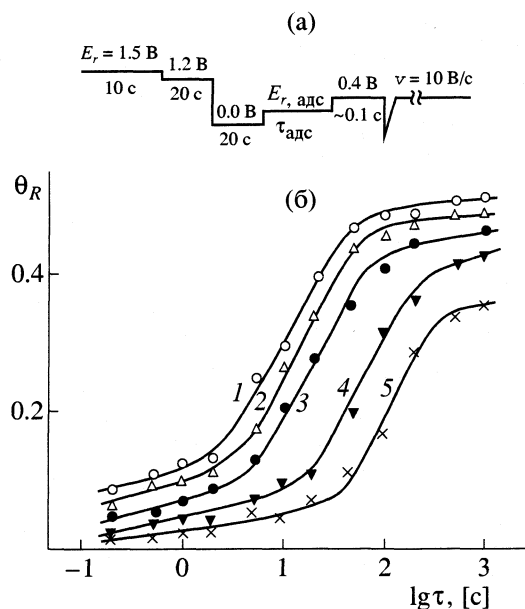


Рис. 1. Схема импульсов потенциала, используемых для изучения адсорбции (а) и кинетические кривые адсорбции (б) акриловой кислоты из раствора 3×10^{-4} М C₃H₄O₃ в 0.5 М H₂SO₄ при 20°C и $E_r = 0.2$ В на сплавах Pt–Rh, ат. % Rh: 1 – Pt, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 80, 5 – Rh.

плекс, состоящий из импульсного потенциостата Пи-50-1, программатора ПР-8 и запоминающего импульсного осциллографа С8-13, с помощью которого осуществляли регистрацию быстрых i, E_r -кривых.

Адсорбция на поверхности твердого тела протекает с определенной скоростью и величина предельного заполнения $\theta_{R, max}$ достигается лишь по прошествии некоторого времени от начала адсорбции. Кинетические кривые адсорбции акриловой кислоты, т.е. зависимости степени заполнения θ_R от времени адсорбции τ , из раствора 3×10^{-4} М C₃H₄O₂ + 0.5 М H₂SO₄ при 20°C и $E_r = 0.2$ В, представлены на рис. 1б. Величина θ_R как функция времени адсорбции в области средних заполнений для всех изученных Pt–Rh-сплавов, так же как для чистых платины и родия [4–6], изменяется по логарифмическому закону

$$\theta_R = B + (1/\alpha f) \ln \tau, \quad (2)$$

где константа B и фактор неоднородности поверхности f – величины, зависящие от материала электрода, а коэффициент переноса $\alpha < 1$ [7].

Как следует из данных рис. 1 и 2, количество адсорбированного органического вещества при заданных условиях существенно зависит от природы материала электрода. А именно, при одном и том же времени контакта неопределенного соединения с поверхностью электрода величина адсорбции существенно выше на Pt-электроде и за-

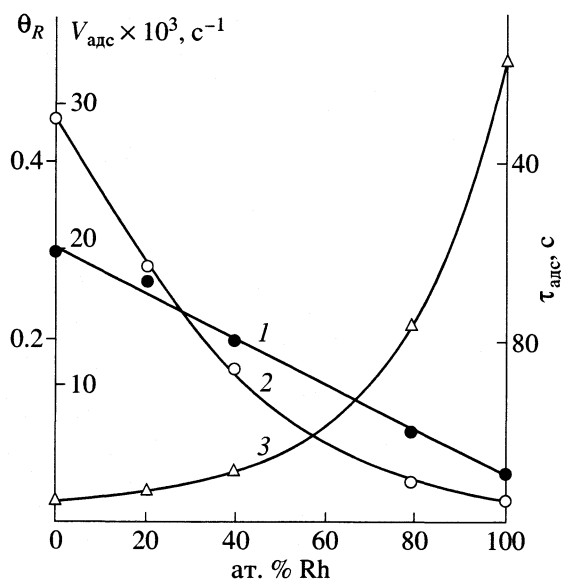


Рис. 2. Зависимости степени заполнения (1) при $\tau_{\text{адс}} = 10$ с, скорости (2) и времени адсорбции (3) акриловой кислоты при $\theta_R = 0.2$ от состава сплава Pt-Rh в растворах с концентрацией $c = 3 \times 10^{-4}$ М $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$.

кономерно падает по мере повышения содержания родия в сплаве (рис. 2, кривая 1), тогда как время достижения заданной величины степени заполнения в том же направлении заметно возрастает (рис. 2, кривая 3). При этом для электродов, с содержанием ≤ 40 –50 ат. % Rh, время, необходимое для получения величины θ_R , мало зависит от состава сплава и для $\theta_R = 0.2$, например, не превышает 5–10 с. При дальнейшем введении родия в систему время, при котором достигается та же величина адсорбции, резко возрастает и для Rh-электрода составляет свыше 100 с, т.е. по сравнению с Pt-катализатором возрастает более чем на порядок.

На основании данных кинетических измерений, выполненных в области концентраций (с) от 5×10^{-5} до 5×10^{-3} М, рассчитаны величины скоростей адсорбции акриловой кислоты на бинарных сплавах Pt-Rh. Зависимости скорости адсорбции при различных концентрациях органического вещества в растворе и степенях заполнения на сплаве Pt-40 ат. % Rh приведены на рис. 3. Зависимость скорости адсорбции от объемной концентрации в логарифмических координатах при $\theta_R = \text{const}$ (рис. 3а) носит линейный характер и, следовательно, описывается уравнением

$$v = d\theta_R/d\tau = kc^n. \quad (3)$$

При этом величина тангенса угла наклона зависимости $\lg v - \lg c$, равная показателю степени при концентрации в (3), при различных заполнениях практически одинакова ($n = 1.00$ – 1.03) и близка к единице. Таким образом, между скоростью адсорбции и концентрацией адсорбата в растворе

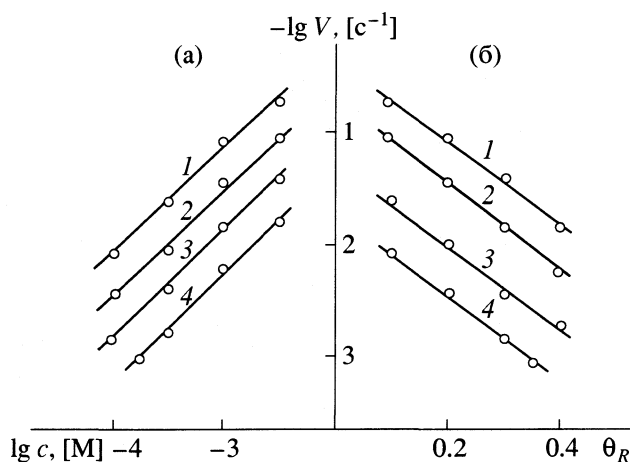


Рис. 3. Зависимости скорости адсорбции акриловой кислоты при $E_r = 0.2$ В от концентрации (а) и степени заполнения поверхности (б) при θ_R : 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4 (а) и с, М: 1 – 3×10^{-3} ; 2 – 10^{-3} ; 3 – 3×10^{-4} ; 4 – 10^{-4} (б).

при заданном заполнении существует прямо пропорциональная зависимость. Аналогичный ход зависимости скорости адсорбции акриловой кислоты от ее концентрации в растворе отмечается и для сплавов другого состава.

Если отложить на оси ординат логарифм скорости адсорбции, а на оси абсцисс степень заполнения поверхности хемосорбированным веществом, то при данной концентрации между этими величинами наблюдается линейная связь (рис. 3б), что указывает на экспоненциальный характер снижения скорости адсорбции с увеличением количества адсорбированного на электроде вещества. Следовательно, в целом, для описания скорости адсорбции акриловой кислоты на сплавах Pt-Rh, так же как на индивидуальных металлах [4–6], применимо уравнение Рогинского–Зельдовича

$$v = kc \exp(-\alpha f \theta_R), \quad (4)$$

где k – константа скорости адсорбции является функцией состава адсорбента (таблица).

Скорость адсорбции при заданных объемной концентрации и покрытии поверхности адсорбированным веществом, как можно видеть из рис. 1 и рис. 2 (кривая 2), в значительной степени определяется составом бинарной системы Pt-Rh. На сплавах, с высоким содержанием платины адсорбция акриловой кислоты при всех заполнениях протекает с более высокими скоростями, чем на сплавах, обогащенных родием. Снижение скорости адсорбции при переходе от платины к родию происходит достаточно монотонно, а сама скорость адсорбции в области средних заполнений падает в 20–30 раз.

С повышением температуры скорость адсорбции на электродах существенно увеличивается.

Основные характеристики процесса адсорбции акриловой кислоты на сплавах Pt–Rh при $E_r = 0.2$ В и $t = 20^\circ\text{C}$

| Электрод | f | a | $\Theta_{R, \max}$ | αf | $k_{\text{адс}}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ | $E_{\Theta_R = 0.3}, \text{кДж}/\text{моль}$ |
|------------|------|------|--------------------|------------|---|--|
| Pt | 14.5 | 1.15 | 0.60 | 9.0 | 566 | 20.0 |
| 20 ат.% Rh | 14.0 | 1.15 | 0.60 | 8.8 | 470 | – |
| 40 ат.% Rh | 13.5 | 1.18 | 0.63 | 8.7 | 223 | 27.0 |
| 80 ат.% Rh | 11.0 | 1.15 | 0.67 | 8.2 | 43 | – |
| Rh | 11.0 | 1.12 | 0.70 | 7.5 | 27 | 36.0 |

На основании кинетических кривых адсорбции, снятых в растворе 3×10^{-4} М $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 + 0.5$ М H_2SO_4 в интервале температур от 20 до 80°C , были рассчитаны значения энергии активации адсорбционного процесса для сплава 40 ат. % Rh при различных значениях Θ_R . Полученные результаты показали, что энергия активации процесса адсорбции акриловой кислоты, как и в случае адсорбции на Pt-металлах ряда других органических веществ [2–5], в первом приближении является линейной функцией степени заполнения поверхности и связана с величиной Θ_R соотношением

$$E = E_0 + \alpha f R T \Theta_R, \quad (5)$$

где величина E_0 зависит от природы адсорбента.

Сопоставление величин энергии активации для различных электродов (таблица) показывает, что процесс адсорбции органического соединения на родии требует преодоления гораздо большего энергетического барьера, чем в случае платинового электрода. Очевидно, это и является главной причиной замедленности протекания адсорбционного процесса на родии и богатых им сплавов.

На основании данных адсорбционных кинетических измерений определены значения максимальной адсорбции акриловой кислоты $\Theta_{R, \max}$ в растворах различной концентрации. Соответствующие зависимости для сплавов различного состава при 20°C и $E_r = 0.2$ В представлены на рис. 4. Экспериментальные данные для всех изученных систем хорошо линеаризуются в координатах “степень заполнения – логарифм объемной концентрации” и могут быть описаны уравнением логарифмической изотермы адсорбции Темкина, справедливой для равномерно-неоднородных поверхностей катализатора [7]

$$\Theta_R = a + (1/f) \ln c. \quad (6)$$

Как следует из экспериментальных данных, величины константы a , характеризующей адсорбируемость акриловой кислоты, и фактора неоднородности $f = (q_{\max} - q_{\min})/(RT)$, определяющего энергетическую неравноценность (неоднородность) адсорбционных центров поверхности электрода-катализатора, где q_{\min} и q_{\max} , соответ-

ственно, минимальная и максимальная теплота адсорбции [7], заметно изменяются с изменением состава сплава (рис. 5, таблица). Так, адсорбционная способность электродов по отношению к акриловой кислоте по мере увеличения содержания родия в каталитической системе закономерно падает (рис. 5, кривые 1, 2), а величина максимального стационарного заполнения $\Theta_{R, \max}$ на платине устанавливается при значительно более низких концентрациях органического вещества в растворе, чем в случае родия.

В то же время величина предельного заполнения поверхности электрода хемосорбированным веществом, напротив, оказывается выше на родии и возрастает с $\Theta_{R, \max} \cong 0.6$ для платины до $\Theta_{R, \max} \cong 0.7$ для родия (рис. 5, кривая 3). При этом важно отметить, что величина предельного заполнения на платине достигается уже при концентрации $c \cong 10^{-4}$ М, для сплава 60 ат. % Rh при $c \cong 10^{-3}$ М, а для Rh-электрода лишь при $c \cong 10^{-2}$ М.

Таким образом, более половины поверхностных атомов электрода-катализатора непосредст-

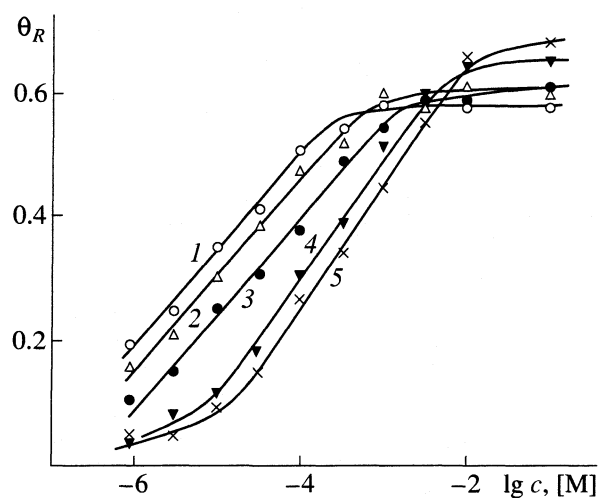


Рис. 4. Зависимости стационарного заполнения поверхности электрода адсорбированной акриловой кислотой от ее объемной концентрации при $E_r = 0.2$ В. Обозначения см. рис.1

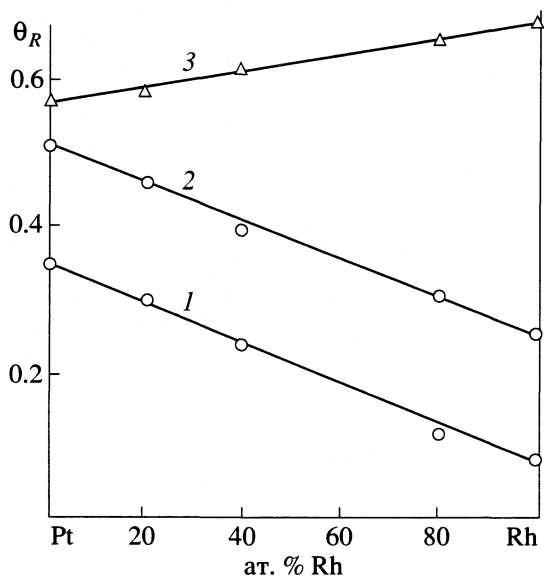


Рис. 5. Влияние состава бинарной системы на адсорбируемость (1, 2) при $c = 10^{-5}$ (1) и 10^{-4} М (2) и величину предельного заполнения (3) акриловой кислоты.

венно связаны с молекулами адсорбированного вещества, тогда как 30–40% поверхности, доступной для адсорбции водорода, блокированы для адсорбции акриловой кислоты, очевидно, вследствие стерических затруднений, обусловленных размерами адсорбирующейся молекулы.

Особый интерес вызывает вопрос о влиянии на адсорбируемость акриловой кислоты потенциала электрода. Как показано выше, на всех изученных электродах величина предельного заполнения достигается при $c \leq 10^{-2}$ М. Зависимость величины максимальной адсорбции от потенциала при $c = 10^{-2}$ М для платины, родия и сплава Pt–40 ат. % Rh приведена на рис. 6. Зависимость $\theta_R = f(E_r)$ имеет характерный вид несимметричной перевернутой U-образной кривой с широким максимумом в области потенциалов от 0.1 до 0.4 В. При сдвиге потенциала в катодную сторону степень заполнения резко падает, что связано, в первую очередь, с процессом гидрирования адсорбированного органического соединения [3], поскольку эта область потенциалов отвечает области электрохимической адсорбции водорода на Pt-металлах. Снижение количества адсорбированного органического вещества при сдвиге потенциала в анодную сторону обусловлено его окислением вследствие наличия при $E_r \geq 0.4$ В на поверхности платиново-родиевых электродов адсорбированного кислорода [4, 5].

На рис. 6 приведена зависимость величины адсорбции пропионовой кислоты, являющейся продуктом гидрирования акриловой кислоты, на электроде Pt–40 ат. % Rh (кривая 4). Сопоставле-

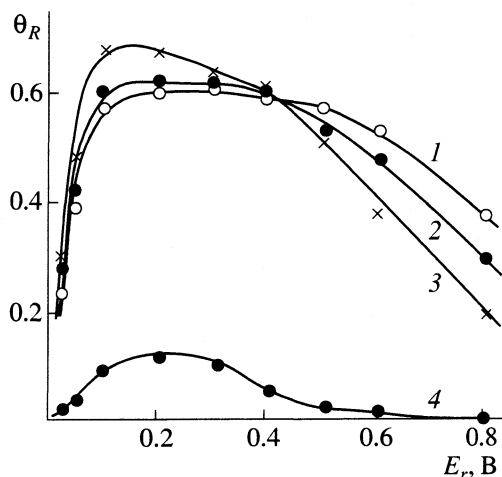


Рис. 6. Влияние потенциала электрода на адсорбцию акриловой (1–3) и пропионовой (4) кислот на платине (1), родии (3) и сплаве Pt–40 ат. % Rh (2, 4).

ние величин адсорбции непереломной и предельной кислот показывает, что адсорбируемость последней почти на порядок ниже. Поскольку различие в молекулах ненасыщенных карбоновых кислот и продуктов их восстановления связано лишь с наличием или отсутствием двойной С=C-связи, то естественно предположить, что адсорбция акриловой кислоты осуществляется, в основном, по двойной углерод-углеродной связи в результате образования π -комплекса с атомами электрода-катализатора, тогда как иные маршруты адсорбции (диссоциативный, с разрывом по С–Н-связи, или адсорбция по карбоксильной группе) представляются маловероятными или, по крайней мере, не определяющими величину адсорбции. В противном случае величины адсорбции для предельных и непереломных кислот должны были бы быть близки.

В заключение можно отметить, что основные закономерности адсорбции акриловой кислоты и природа образующихся адсорбционных связей адсорбент–адсорбат для всех сплавов Pt–Rh имеют близкий характер. Однако, такие количественные характеристики, как скорость адсорбции и величина стационарного заполнения поверхности адсорбированным веществом при заданной объемной концентрации существенно зависят от природы материала электрода и определяются составом бинарной системы Pt–Rh. При этом следует отметить, что увеличение в сплаве содержания родия имеет следствием весьма значительное снижение как скорости адсорбции органического вещества, так и величины стационарного заполнения поверхности электрода при данной концентрации органического вещества в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цзя М., Кореновский Н.Л., Мерецкий А.М. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 2044.
2. Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Проблемы кинетики и катализа. № 16. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. / Отв. ред. О.В. Крылов, М.Д. Шибанова. М.: Наука, 1975. С. 260–290.
3. Васильев Ю.Б., Скундин А.М. // Проблемы электрокатализа. / Отв. ред. Б.С. Багоцкий. М.: Наука, 1980. С. 128–160.
4. Vassiliev Yu.B., Bagotsky V.S., Khasova O.A. et al. // J. Electroanal. chem. 1979. V. 98. P. 253.
5. Мерецкий А.М., Кудряшов И.В., Васильев Ю.Б. // Электрохимия. 1978. Т. 14. Вып. 5. С. 805.
6. Крамаренко Д.С., Кудряшов И.В., Мерецкий А.М. Кинетические закономерности адсорбции и восстановления этилензамещенных соединений на платиновом электроде. М., 1991. – Деп. в ВИНТИ 22.03.90, № 1267-90.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Наука, 1975. 416 с.

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТА НА ДИФфуЗИЮ МЕТАНА В МИКРОПОРАХ

© 2003 г. В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 15.05.2002 г.

Методом молекулярной динамики изучено влияние состава адсорбента, структуры поверхности, ширины пор и температуры на диффузию метана в щелевидных порах углей. Рассмотрены поры шириной от 0.70 до 1.50 нм при 111 и 298 К. Показано, что формирование слоев метана приводит к немонотонной зависимости коэффициента продольной диффузии от ширины поры, неоднородность адсорбционного поля поверхности вызывает уменьшение коэффициентов диффузии.

Интерес к рассмотрению процесса диффузии адсорбированных флюидов в пористых углеродных материалах вызван прежде всего огромной практической важностью углеродных адсорбентов, широко применяемых в промышленности для очистки и разделения газовых и жидких смесей. Изучение диффузии имеет большое значение при разработке углеродных адсорбентов с заданными свойствами для лабораторного и промышленного применения. Особую практическую важность имеют количественное описание диффузии метана и анализ факторов, влияющих на протекание этого процесса. Такая информация необходима при оптимизации методов добычи природного газа из угольных пластов для использования в качестве энергоносителя. При изучении диффузии в микропористых средах наиболее эффективны методы компьютерного моделирования. Применение этих методов позволяет выявить закономерности влияния различных факторов (внешние условия, природа адсорбата и адсорбента, структура поверхности, топология пор, наличие примесей) на значения коэффициентов диффузии флюида и на механизм процесса.

Работы, посвященные моделированию диффузии адсорбированных флюидов в пористых материалах, можно разделить на две группы по способу описания адсорбирующей поверхности: моделирование диффузии в порах с бесструктурными [1–7] и структурированными стенками [6–10]. В первом случае взаимодействие адсорбата с поверхностью описывалось континуальными среднеполевыми потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Несмотря на очевидные недостатки такого подхода при расчете кинетических характеристик флюида, находящегося в контакте с реальной (неоднородной) поверхностью, был получен важный результат – показано, что зависимость коэффициента продольной диффузии (т.е. диффузии параллельно стенкам щелевидной по-

ры) от ширины поры имеет выраженный немонотонный характер [4, 7]. При моделировании диффузии флюидов в порах со структурированными стенками было установлено, что неоднородность поверхности и точечные дефекты оказывают сильное влияние на структуру адсорбированного флюида [6, 7] и его диффузионные характеристики [7–10].

Настоящая работа посвящена анализу влияния различных типов локальных дефектов поверхности пор на кинетические характеристики метана, адсорбированного при 111 и 298 К в щелевидных микропорах шириной 0.7–1.5 нм, считающихся наиболее типичными для природных углей и синтетических углеродных материалов. В качестве метода моделирования был выбран метод молекулярной динамики в каноническом ансамбле, позволяющий рассчитать количественные характеристики процесса диффузии при постоянных температуре и плотности адсорбата. Для проведения расчетов был использован программный комплекс, разработанный авторами.

Молекулы метана полагали сферическими и одноцентровыми, их взаимодействие описывалось потенциалом Леннард-Джонса с параметрами $\sigma_{FF} = 0.373$ нм и $\epsilon_{FF}/k = 148.1$ К [11], конечным радиусом взаимодействия $r_c = 9.325$ нм ($2.5\sigma_{FF}$) и соответствующей поправкой на дальное действие [12, 13]. Для описания взаимодействия молекул метана с атомами и функциональными группами внешнего слоя адсорбента, рассматривавшимися как леннард-джонсовские атомы, использовались параметры потенциала Леннард-Джонса σ_{SS} и ϵ_{SS} , приведенные в работах [14–20]. Выражение для потенциала взаимодействия молекулы метана с внешним слоем адсорбента ϕ_1 имело вид:

$$\Phi_1 = \sum_{j=1}^{N_A} \left\{ 4\epsilon_{SF} \left[\left(\frac{\sigma_{SF}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{SF}}{r_{ij}} \right)^6 \right] - 4\epsilon_{SF} \left[\left(\frac{\sigma_{SF}}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{SF}}{r_c} \right)^6 \right] \right\}, \quad (1)$$

где N_A – общее число леннард-джонсовских атомов на поверхностях стенок поры. Адсорбционное поле, создаваемое внутренними слоями адсорбента, учитывалось с помощью потенциала 10–4–3 с параметрами $\sigma'_{SS} = 0.340$ нм, $\epsilon'_{SS}/k = 28.0$ К, $\rho_S = 114$ нм⁻³ и $\Delta = 0.335$ нм, соответствующими числоту графиту [21]:

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & \sum_{i=1}^N 2\pi\rho_s \Delta \epsilon'_{SF} (\sigma'_{SF})^2 \times \\ & \times \frac{4}{5} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma'_{SF}}{z_i} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma'_{SF}}{z_i} \right)^4 - \frac{(\sigma'_{SF})^4}{3\Delta(z_i + 0.61\Delta)^3} \right] + \\ & + \left(\sum_{i=1}^N 2\pi\rho_s \Delta \epsilon'_{SF} (\sigma'_{SF})^2 \right) \times \\ & \times \frac{4}{5} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma'_{SF}}{H - z_i} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma'_{SF}}{H - z_i} \right)^4 - \frac{(\sigma'_{SF})^4}{3\Delta(H - z_i + 0.61\Delta)^3} \right], \quad (2) \end{aligned}$$

где z_i – координата z для i -й молекулы (ось z выбрана перпендикулярно стенкам поры), H – ширина щелевидной поры, определяемая как расстояние между плоскостями, в которых лежат центры масс атомов, образующих внешний слой адсорбента. В дальнейшем вместо H будет использоваться приведенная величина H^* (здесь и далее звездочкой отмечены величины, выраженные в приведенных единицах). Перекрестные параметры взаимодействия σ_{SF} , ϵ_{SF} , σ'_{SF} , ϵ'_{SF} рассчитывались по формулам Лорентца–Бертло.

Чтобы оценить влияние наиболее характерных типов локальных дефектов на ход диффузии было рассмотрено семь модельных структур поверхности, соответствующих различным случаям энергетической и структурной неоднородности адсорбента. Поверхность I представляла собой идеальный графит. Поверхности II и III, взятые из работ [22, 23], моделировали реальные антрациты с различными элементными составами и структурой. Модельные поверхности IV и V имели близкую геометрическую структуру, но заметно отличались по составу: поверхность IV содержала значительное число атомов серы, а поверхность V состояла только из углеродсодержащих функциональных групп. Поверхности VI и VII бы-

ли призваны продемонстрировать влияние структурных различий при фиксированном составе. Они имели идентичный состав, но для поверхности VI вакансии были сгруппированы в одну крупную полость диаметром 1.7 нм, а для VII – в четыре полости диаметром 0.85 нм.

На основании усредненных значений энергии адсорбции можно сделать вывод, что поверхность IV создает сильное адсорбционное поле, поверхности VI и VII – слабое, а поверхностям I, II, III и V отвечает адсорбционное поле средней силы. Более подробное описание используемых структур приведено в работе [23]. Для каждой поверхности были рассмотрены фрагменты площадью 23.75–28.50 нм². Число молекул метана в ячейке такого размера составляет в среднем 200–250, что позволяет получать устойчивые значения коэффициента диффузии.

Поддержание постоянной температуры обеспечивалось простым масштабированием скоростей [12]. Интегрирование уравнений движения осуществлялось с помощью алгоритма Бимана [24] с шагом интегрирования $\tau = 6.72 \times 10^{-15}$ с. Расчет коэффициентов продольной диффузии адсорбата $D_{||}$ (в дальнейшем D^*) производился согласно соотношению Эйнштейна с усреднением по L участкам траектории (сериям) длиной 100τ :

$$D_{||} = \frac{1}{L} \sum_{k=1}^L \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{ [x_i(t) - x_i(t_k)]^2 + [y_i(t) - y_i(t_k)]^2 \} / 4t, \quad (3)$$

где $x_i(t)$, $y_i(t)$, $x_i(t_k)$ и $y_i(t_k)$ – x - и y -координаты i -й молекулы в текущий момент времени и в начале k -й серии соответственно. Коэффициент поперечной диффузии D_z для рассматриваемых узких пор не рассчитывался. Пробные расчеты, в которых время наблюдения за системой достигало 3×10^{-8} с, показали, что для получения количественных характеристик процесса самодиффузии можно ограничить время расчета 50000τ (3.36×10^{-10} с).

На предварительном этапе моделирования с помощью метода Монте-Карло в большом каноническом ансамбле были рассчитаны зависимости средней частичной плотности метана $\bar{\rho}$ от ширины поры для всех рассматриваемых вариантов структуры поверхности при химическом потенциале $\mu_{\text{conf}}^* = -7.0$, что соответствует давлению 0.020 атм при 111 К и 0.035 атм при 298 К. При таком значении химического потенциала число молекул метана в поре достаточно велико для получения устойчивых значений рассчитываемых характеристик. Конечные конфигурации, полученные методом Монте-Карло, использовались в качестве начальных при проведении моделирования методом молекулярной динамики.

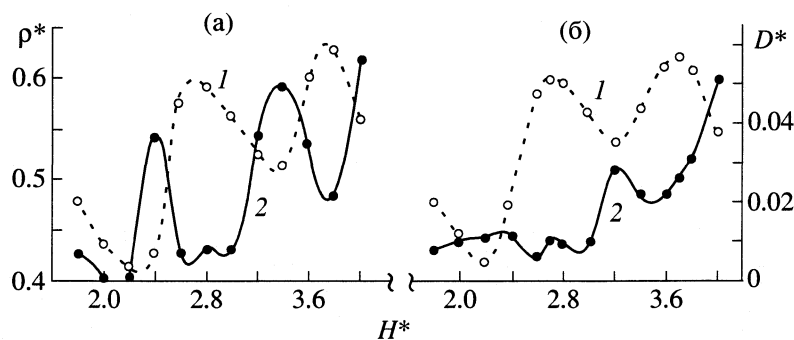


Рис. 1. Зависимости плотности (1) и коэффициента диффузии (2) метана от ширины поры при 111 К для поверхностей I (а) и III (б).

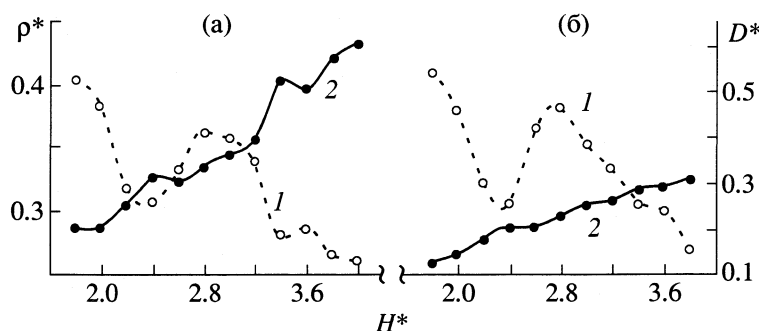


Рис. 2. Зависимости плотности (1) и коэффициента диффузии (2) метана от ширины поры при 298 К для поверхностей I (а) и III (б).

Ранее для поверхностей II и III были выполнены расчеты коэффициентов диффузии метана при 111 К [10]. Было установлено, что наличие неоднородностей на поверхности поры приводит к понижению коэффициентов диффузии, однако, детального анализа влияния различных типов поверхностных дефектов на структуру и коэффициент диффузии адсорбата не проводилось. В настоящей работе предпринята попытка более подробного рассмотрения зависимости коэффициентов диффузии метана от структуры и состава адсорбента, для чего было построено еще четыре модельных поверхности (IV–VII). Кроме того, проведено моделирование диффузии метана при критической температуре (298 К).

На рис. 1 и 2 приведены типичные зависимости плотности и коэффициентов диффузии метана от ширины поры для 111 и 298 К, полученные в настоящей работе для поверхностей I и III. Результаты, относящиеся к поверхностям II, IV, V и VI, представлены в табл. 1. Как и следовало ожидать, плотность адсорбата оказывается основным фактором, определяющим величину коэффициента диффузии при заданных ширине поры и температуре: максимумам плотности соответствуют минимумы коэффициента диффузии и наоборот. В [23] с помощью метода Монте-Карло было ус-

тановлено, что для всех рассмотренных вариантов структуры поверхности зависимость средней плотности метана от ширины поры имеет выраженные минимумы, свидетельствующие об образовании новых слоев адсорбата. Профили плотности, иллюстрирующие процесс формирования новых слоев адсорбата при увеличении ширины поры для поверхности III приведены на рис. 3. Естественно было предположить, что в точках минимума плотности коэффициент диффузии должен достигать максимальных значений. Соответствующие данные были получены в настоящей работе на основе расчетов методом молекулярной динамики. Для чистого графита (поверхность I) при 111 К зависимость коэффициента диффузии от ширины поры имеет два выраженных максимума – при $H^* = 2.4$ и 3.4 (рис. 1а). В этих точках происходит образование новых слоев адсорбата (второй и третий слой соответственно), а потому именно на эти значения H^* приходятся минимумы плотности и, как следствие, максимумы подвижности молекул. Минимальные значения коэффициентов диффузии получены при $H^* = 2.7$ и 3.7 . В этих точках локальная плотность в слоях адсорбата достигает максимума, а формирование нового слоя (третьего при $H^* > 2.7$ и четвертого при $H^* > 3.7$) еще не начинается.

При анализе рис. 1 обращает на себя внимание тот факт, что коэффициенты диффузии при $H^* = 3.2-3.4$ оказываются выше, чем при $H^* = 2.2-2.4$, хотя в последнем случае плотность метана на $\sim 20-25\%$ ниже. Это явление объясняется тем, что при ширине поры $H^* > 3.2-3.4$ возможно существование третьего слоя адсорбата, в котором диффузия протекает значительно легче, чем в пристеночных слоях, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью стенок поры. Так, для поверхности III при 111 К, $H^* = 4.0$ и $\mu_{\text{conf}}^* = -7.0$ коэффициент диффузии для внутреннего слоя составляет 0.082, для пристеночных слоев – 0.029, а для поры в целом – 0.060. Таким образом, величина D^* для пристеночного слоя примерно соответствует коэффициентам диффузии для пор шириной $H^* \approx 2.4$ (рис. 1б), в которых максимальные значения локальной плотности метана близки к величине локальной плотности пристеночных слоев для $H^* = 4.0$ (рис. 3).

Чтобы оценить влияние разных видов неоднородности при 111 К, рассмотрим аналогичные зависимости для поверхности III, имеющей значительное число различных дефектов. Анализ графиков показывает, что минимумам плотности для поверхности III отвечают $H^* = 2.2$ и 3.2 , а не 2.4 и 3.4 , как для чистого графита. Максимумы плотности, как и для графита, наблюдаются при $H^* = 2.7$ и 3.7 . Смещение значений H^* , отвечающих минимумам плотности метана, связано с неоднородностью поверхности, оказывающей заметное влияние на диффузию и на процесс образования слоев адсорбата. При сравнении рис. 1а и 1б прежде всего обращают на себя внимание отсутствие в случае поверхности III выраженного максимума коэффициента диффузии при $H^* \approx 2.2-2.3$ и заметно меньший по сравнению с поверхностью I максимум при $H^* = 3.2$. “Подавление” максимумов коэффициентов диффузии для поверхности III вызвано, скорее всего, более высокой локальной плотностью в адсорбированных слоях по сравнению с чистым графитом. На это обстоятельство косвенно указывает и смещение значений H^* , соответствующих минимумам плотности, в сторону более узких пор.

При 298 К, как и при 111 К, зависимости коэффициента диффузии от ширины поры для поверхностей I и III оказываются существенно различными. Хотя зависимости плотности метана от ширины поры для поверхностей I и III очень близки, максимумы коэффициента диффузии для поверхности III полностью подавлены (рис. 2б). Прежде всего, обращают на себя внимание заметно меньшие значения D^* для поверхности III, что может объясняться как наличием дефектов на стенках поры, так и более сильным адсорбционным полем поверхности III по сравнению с чистым графитом. При 298 К зависимость D^* от ши-

Таблица 1. Плотность (ρ^*) и коэффициент диффузии ($D_{||}^*$) метана для поверхностей II, IV–VII при $\mu_{\text{conf}}^* = -7.0$

| H^* | $T = 111 \text{ К}$ | | $T = 298 \text{ К}$ | |
|-----------------|---------------------|------------|---------------------|------------|
| | ρ^* | $D_{ }^*$ | ρ^* | $D_{ }^*$ |
| Поверхность II | | | | |
| 1.8 | 0.495 | 0.025 | 0.345 | 0.112 |
| 2.2 | 0.486 | 0.022 | 0.322 | 0.208 |
| 2.7 | 0.603 | 0.033 | 0.367 | 0.240 |
| 3.2 | 0.566 | 0.041 | 0.326 | 0.362 |
| 3.7 | 0.603 | 0.048 | 0.264 | 0.482 |
| Поверхность IV | | | | |
| 1.8 | 0.453 | 0.002 | 0.409 | 0.031 |
| 2.2 | 0.402 | 0.014 | 0.344 | 0.180 |
| 2.7 | 0.588 | 0.006 | 0.383 | 0.221 |
| 3.2 | 0.532 | 0.022 | 0.383 | 0.284 |
| 3.7 | 0.615 | 0.015 | 0.338 | 0.360 |
| Поверхность V | | | | |
| 1.8 | 0.527 | 0.005 | 0.465 | 0.047 |
| 2.2 | 0.490 | 0.011 | 0.370 | 0.226 |
| 2.7 | 0.692 | 0.016 | 0.406 | 0.286 |
| 3.2 | 0.633 | 0.032 | 0.377 | 0.372 |
| 3.7 | 0.719 | 0.022 | 0.310 | 0.515 |
| Поверхность VI | | | | |
| 1.8 | 0.364 | 0.035 | 0.364 | 0.243 |
| 2.2 | 0.594 | 0.017 | 0.330 | 0.294 |
| 2.7 | 0.694 | 0.019 | 0.297 | 0.399 |
| 3.2 | 0.595 | 0.044 | 0.269 | 0.499 |
| 3.7 | 0.537 | 0.053 | 0.222 | 0.597 |
| Поверхность VII | | | | |
| 1.8 | 0.576 | 0.009 | 0.368 | 0.193 |
| 2.2 | 0.511 | 0.020 | 0.338 | 0.251 |
| 2.7 | 0.638 | 0.022 | 0.295 | 0.360 |
| 3.2 | 0.562 | 0.045 | 0.249 | 0.522 |
| 3.7 | 0.554 | 0.052 | 0.217 | 0.604 |

рины поры оказывается практически монотонной, так как максимумы коэффициента диффузии выражены очень слабо. Это объясняется тем, что при высокой температуре послойность заполнения поры выражена относительно слабо, а потому эффекты, подобные тем, что наблюдаются при 111 К, в данном случае практически отсутствуют. При повышении температуры от 111 до 298 К, во-первых, увеличивается подвижность молекул и, во-вторых, существенно понижается средняя плотность метана. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что уменьшение плотности (вверх

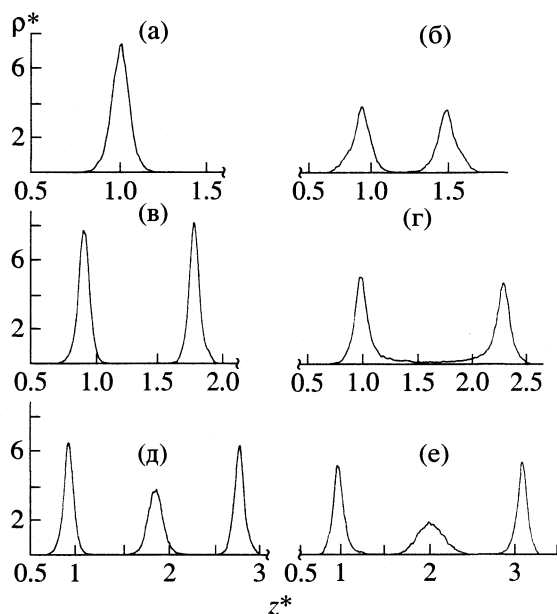


Рис. 3. Профили локальной плотности метана для поверхности III при 111 К и $M^* = 2.0$ (а), 2.4 (б), 2.7 (в), 3.2 (г), 3.7 (д) и 4.0 (е).

по столбцу) может оказывать большее влияние на коэффициент диффузии, чем рост температуры (вправо по строке), хотя оба эффекта имеют примерно одинаковый порядок. Из табл. 1 видно, что при переходе от температуры 111 к 298 К коэффициент диффузии возрастает в ~ 10 раз, а иногда и в 30–40 раз, в то время как плотность метана понижается лишь в 1.5–2 раза.

Дополнительную информацию о влиянии неоднородности можно получить при сравнении коэффициентов диффузии для различных поверхностей. Анализ табл. 1 показывает, что наименьшие значения коэффициента диффузии получены для поверхности IV, включающей значительное число атомов серы. Такой результат представляется совершенно логичным, если учесть, что эта поверхность имеет самое сильное адсорбционное поле, а потому средняя плотность метана оказывается сравнительно высокой для всех точек изотермы, в которых производились расчеты методом молекулярной динамики. Кроме того, сильное и неоднородное адсорбционное поле поверхности

также снижает подвижность молекул в направлениях, параллельных стенкам поры.

Высокие значения коэффициентов диффузии, полученные для поверхностей I, VI и VII для обеих температур, объясняются тем, что адсорбционные поля этих поверхностей достаточно однородны. В то же время следует учитывать, что графит (I) обладает несколько более сильным полем, что не может не повлиять на подвижность молекул. Поверхности VI и VII состоят в значительной степени из графитоподобных фрагментов, характеризующихся очень ровным адсорбционным полем, однако скопления вакансий приводят к тому, что структура адсорбата для них сильно отличается от полученной для графита [22]. Для поверхностей VI и VII достигаются очень высокие значения коэффициентов диффузии D^* (0.053 и 0.052 при 111 К, 0.597 и 0.604 при 298 К для поры шириной $Z^* = 3.7$); в порах одинаковой ширины значения D^* для этих поверхностей выше, чем для графита, хотя и плотность адсорбата для них также оказывается выше. Можно предположить, что наличие полостей не способствует, а скорее, препятствует диффузии, хотя коэффициенты диффузии могут быть даже выше, чем в случае чистого графита, вследствие ослабления адсорбционного поля поверхности в целом за счет большого числа вакансий.

Таким образом, численное моделирование методом молекулярной динамики показало, что при фиксированном химическом потенциале формирование слоев адсорбата приводит к немонотонной зависимости плотности и, как следствие, коэффициентов диффузии от ширины поры. Неоднородность стенок пор затрудняет процесс диффузии, но поскольку диффузия охватывает весь объем порового пространства, установить столь же четкую корреляцию между характеристиками этого процесса и локальными дефектами поверхности, как при моделировании адсорбции, не удается. Из этого следует, что при описании диффузии целесообразно классифицировать поверхности в соответствии с общими характеристиками их адсорбционного поля.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97353, № 00-15-97537) и Программы Министерства образования “Университеты России” (проект № 1216 У05).

Таблица 2. Зависимость коэффициента диффузии $D_{||}^*$ от плотности и температуры для поверхности III при $H^* = 3.0$

| ρ^* | $T = 111$ К | $T = 298$ К |
|----------|-------------|-------------|
| 0.375 | 0.091 | 0.230 |
| 0.566 | 0.010 | 0.099 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lane J.E., Spurling T.H. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 67. № 1. P. 107.
- Snook I.K., van Megen W. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 5. P. 2907.
- van Megen W., Snook I.K. // Mol. Phys. 1985. V. 54. P. 741.

4. Magda J.J., Tirrell M., Davis H.T. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 4. P. 1888.
5. Jiang S., Rhykerd C.L., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1993. V. 79. № 2. P. 373.
6. Schoen M., Diestler D.J., Cushman J.H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 9. P. 5464.
7. Schoen M., Cushman J.H., Diestler D.J., Rhykerd C.L. // Ibid. 1988. V. 88. P. 1394.
8. Van Slooten R., Bojan M.J., Steele W.A. // Langmuir. 1994. V. 10. № 2. P. 542.
9. Diestler D.J., Schoen M., Hertzner A.W., Cushman J.H. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5432.
10. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 519.
11. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. The molecular theory of gases and fluids. N.Y.: Wiley & Sons, 1954.
12. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
13. Woodcock L.V. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 10. P. 257.
14. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
15. Jorgensen W.L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1276.
16. Weiner S.J., Kollman P.A., Case D.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 765.
17. Bojan M.J., Van Slooten R., Steele W.A. // Separ. Sci. and Tech. 1992. V. 27. № 14. P. 1837.
18. Forester T.R., McDonald M., Klein M.L. // Chem. Phys. 1989. V. 129. № 2. P. 225.
19. Jorgensen W.L., Gao J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 12. P. 2174.
20. Вишняков А.М. Молекулярная структура и термодинамические свойства низших углеводородов, адсорбированных в порах углей: Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 1998, 136 с.
21. Steele W.A. The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974.
22. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1256.
23. Sizov V.V., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. Suppl. 1. P. S61.
24. Schofield P. // Comput. Phys. Commun. 1973. V. 5. P. 17.

МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ БЕЛКОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2003 г. И. Г. Герасимов, В. Б. Файнерман, И. А. Зайцев, М. А. Котельницкий

Донецкий государственный медицинский университет им. А.М. Горького

Поступила в редакцию 17.12.2001 г.

С учетом прямых и обратных переходов в поверхностный слой низко- и высокомолекулярных соединений, а также конформационных и релаксационных переходов последних предложена кинетическая модель для анализа результатов динамической межфазной тензиометрии биологических жидкостей.

В последнее время методы динамического межфазного поверхностного натяжения (σ) применяются для изучения биологических жидкостей человека, в частности сыворотки крови и спинномозговой жидкости, с целью использования их тензиометрических характеристик для диагностики и контроля лечения различных заболеваний [1–5]. Кинетика адсорбции даже индивидуальных белков на границах раздела фаз сложна [6–9]. В случае биологических жидкостей, представляющих собой смеси низко- и высокомолекулярных соединений, трудность анализа результатов тензиометрии возрастает. Например, добавление к раствору белка низкомолекулярного поверхностно-активного вещества (ПАВ) в определенном диапазоне концентраций может приводить к увеличению σ [10].

Согласно теории адсорбции белка [6, 7], молекулы полимера в поверхностном монослое могут находиться в конформациях, парциальная молярная поверхность (ω) которых находится в диапазоне между ω_{\min} и ω_{\max} . Отношение адсорбции (Γ) молекулы в i -ом состоянии (Γ_i , ω_i) к суммарной адсорбции (Γ_Σ) имеет вид:

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_\Sigma} = \exp\left[\frac{(\omega_i - \omega_2)}{\omega_\Sigma}\right] \times \exp\left[-\frac{(\omega_i - \omega_2)\Pi}{RT}\right] / \sum_{i=1}^n \exp\left[\frac{(\omega_i - \omega_2)}{\omega_\Sigma}\right] \times \exp\left[-\frac{(\omega_i - \omega_2)\Pi}{RT}\right], \quad (1)$$

где $\omega_2 = \omega_{\min}$, Π – поверхностное давление, R – газовая постоянная, T – температура, ω_Σ – средняя молярная поверхность всех состояний, равная

$$\omega_\Sigma = \sum_{i \geq 1} \Gamma_i \omega_i / \sum_{i \geq 1} \Gamma_i. \quad (2)$$

При этом по [6, 7] уравнения состояния поверхностного слоя и изотермы адсорбции запишутся следующим образом:

$$\Pi = -(RT/\omega_\Sigma) [\ln(1 - \Gamma_\Sigma \omega_\Sigma) - a \Gamma_\Sigma^2 \omega_\Sigma^2], \quad (3)$$

где a – параметр, учитывающий межмолекулярные взаимодействия и соотношение ω белка и растворителя, и

$$bc_0 = \frac{\Gamma_2 \omega_\Sigma}{(1 - \Gamma_\Sigma \omega_\Sigma)^{\omega_2/\omega_\Sigma}}, \quad (4)$$

где b – константа равновесия адсорбции, c_0 – объемная концентрация белка в поверхностном слое.

Уравнения (1) и (2) упрощаются в случае молекулы глобулярного белка, находящейся в поверхностном слое только в двух состояниях (Γ_1 , ω_1 и Γ_2 , ω_2 , причем $\omega_1 > \omega_2$) [6]

$$\Gamma_1/\Gamma_2 = \beta \exp[-(\Pi/RT)(\omega_1 - \omega_2)], \quad (5)$$

$$\beta = \exp((\omega_1 - \omega_2)/\omega_\Sigma) \quad (6)$$

и средняя для двух состояний ω_Σ :

$$\omega_\Sigma = \frac{\omega_2 + \omega_1 \beta \exp[\Pi(\omega_2 - \omega_1)/RT]}{1 + \beta \exp[\Pi(\omega_2 - \omega_1)/RT]}. \quad (7)$$

Уравнения (1)–(7) удовлетворительно согласуются с экспериментом для некоторых белков при низких значениях c_0 [6]. Однако, предсказываемое ими увеличение Γ и Π с ростом c_0 противоречит экспериментальным данным. Поэтому предложены теории, учитывающие многослойную адсорбцию (образование агрегатов) в адсорбционном слое [11, 12]. Изотерма адсорбции белка для двухслойной модели имеет вид

$$\Gamma_\Sigma \omega_\Sigma = \frac{bc_0}{1 + bc_0} \left[1 + \frac{b_2 c_0}{1 + b_2 c_0} \right], \quad (8)$$

где b_2 – константа равновесия адсорбции второго слоя.

Для расчета динамики адсорбции применимо уравнение, учитывающее коэффициент диффузии (D) и являющееся наиболее общим соотношением между Γ и c_0 для свежобразованной поверхности [13]

$$\Gamma_{\Sigma} = 2\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \left[c_0 t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} c(0, t-t') dt'^{1/2} \right], \quad (9)$$

где t – время, t' – переменная интегрирования.

В динамическом квазиравновесном состоянии состав поверхностного слоя такой же, как и равновесный при данном Π , и кинетика адсорбции глобулярного белка определяется решением (3), (7) и (9). Когда состав адсорбционного слоя отличается от равновесного, адсорбционная кинетика (называемая реориентационной), также описывается уравнением (9). При данном Π отклонение от равновесия может быть результатом переходов в поверхностном слое между двумя состояниями. При этом скорости адсорбций описываются уравнениями [14]

$$\frac{d\Gamma_1}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\Gamma_{\Sigma}}{dt} - k \left\{ \Gamma_1 - \beta \Gamma_2 \exp \left[-\frac{\Pi}{RT} (\omega_1 - \omega_2) \right] \right\}, \quad (10)$$

$$\frac{d\Gamma_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\Gamma_{\Sigma}}{dt} + k \left\{ \Gamma_1 - \beta \Gamma_2 \exp \left[-\frac{\Pi}{RT} (\omega_1 - \omega_2) \right] \right\}, \quad (11)$$

где k – константа скорости перехода из состояния 1 в состояние 2.

Поскольку состав неравновесного адсорбционного слоя отличается от равновесного, вместо единственного значения концентрации для квазиравновесия, уравнения (4) и (8) в таком случае приводят к различным значениям c_0 в состояниях 1 и 2. Средневзвешенное значение этих концентраций определяется уравнением [14]

$$c(0, t) = \frac{\omega_{\Sigma}}{b} \left\{ \left[\frac{1}{\beta} \frac{\Gamma_1^2}{(1 - \Gamma \omega_{\Sigma})^{\omega_1/\omega_{\Sigma}}} + \frac{\Gamma_2^2}{(1 - \Gamma \omega_{\Sigma})^{\omega_1/\omega_{\Sigma}}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \beta \exp \left[-\frac{\Pi(\omega_1 - \omega_2)}{RT} \right] \right] \right\} / \left(\Gamma_1 + \right. \\ \left. + \Gamma_2 \beta \exp \left[-\frac{\Pi(\omega_1 - \omega_2)}{RT} \right] \right) \left. \right\}. \quad (12)$$

Цель данной работы – изучение кинетики адсорбции глобулярного белка и разработка на этой основе кинетической модели для анализа динамических тензиограмм биологических жидкостей. Заметим, что основной белковый компонент сыво-

ротки крови и спинномозговой жидкости человека – сывороточный альбумин – является глобулярным белком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные расчеты сравнили с экспериментальными данными [15], где σ водного раствора белка β -лактоглобулина (β -ЛГ) измеряли методом висящей капли. Процедура численных расчетов кинетики Γ и σ для β -ЛГ описана в [14]. По данным [12] значения параметров для β -ЛГ составили: $\omega_1 = (9-12) \times 10^6$ м²/моль, $\omega_2 = (4-5) \times 10^6$ м²/моль, $a = 40-50$. Приняли значения коэффициента диффузии $D = 10^{-10}$ м²/с и константы (k) от 2×10^{-3} до 10^{-2} с⁻¹.

Измерили σ в сыворотке крови (СК) и спинномозговой жидкости (СМЖ) человека методами максимального давления в пузырьке (тензиометр МРТ2, Lauda, Германия) и формы висящей капли (тензиометр РАТ1, Sintech, Германия), как описано в [1-5].

Принцип работы тензиометра МРТ2 состоит в следующем: воздух от компрессора нагнетается в измерительный капилляр. Объемный расход воздуха определяется с помощью дифференциального электрического преобразователя давления. Избыточное давление в системе, которое используется для расчета поверхностного натяжения по формуле Лапласа, измеряется электрическим преобразователем давления. Для измерения частоты образования пузырьков используется высокочувствительный микрофон. Помимо акустического имеются также кондуктометрический и фотоэлектрический регистраторы частоты. Электрические сигналы от всех измерительных систем поступают на электронный блок. С этого же блока управляющие электрические сигналы идут на компрессор. Электронный блок через аналогово-цифровой преобразователь соединен с персональным компьютером, с которого осуществляется управление тензиометром. Процедура калибровки, тестирования, измерений и расчетов в тензиометре МРТ2 полностью автоматизирована. Время, необходимое для получения одной полной динамической тензиограммы, составляет от 40 до 60 мин. Ошибка измерений не превышает 0.5 мН/м.

Метод формы висящей капли также основан на использовании уравнения Лапласа. Форма капли, висящей на кончике капилляра, при прочих равных условиях определяется ее размерами. Чем больше объем капли, тем в большей степени ее форма отличается от сферической. Уравнение Лапласа описывает механическое равновесие капли, как баланс действующих на каплю сил. Капиллярные силы стремятся сделать каплю более сферической, тогда как гравитационные, наоборот,

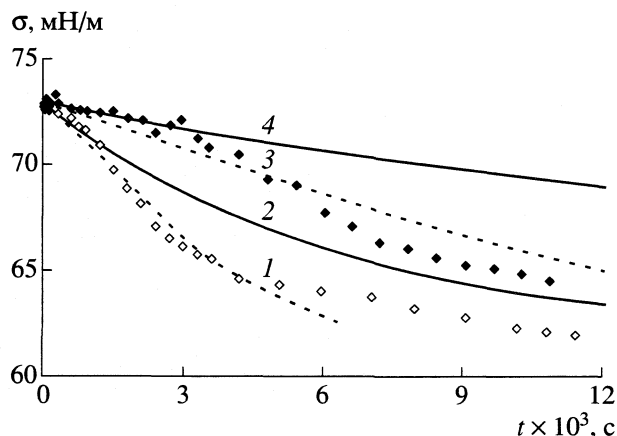


Рис. 1. Сравнение реориентационной (1, 3) и квазиравновесной (2, 4) моделей (линии) динамического поверхностного натяжения с $\sigma(t)$ растворов β -лактоглобулина при 10^{-7} (светлые точки) и 2.0×10^{-7} моль/л (темные точки).

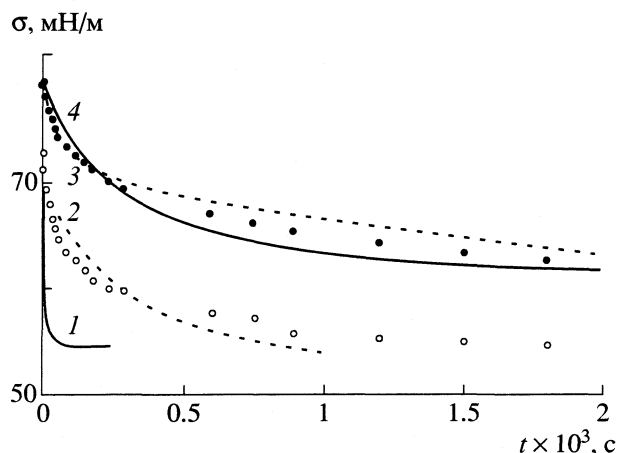


Рис. 2. Сравнение квазиравновесной (1, 4) и реориентационной (2, 3) моделей (линии) динамического поверхностного натяжения с $\sigma(t)$ растворов β -лактоглобулина при 10^{-6} (светлые точки) и 10^{-5} моль/л (темные точки).

стремятся вытянуть каплю вдоль вертикальной оси.

Таким образом, если известно поверхностное натяжение, то форма капли (главные радиусы кривизны) может быть определена по уравнению Лапласа. В тензиометре РАТ1 решается обратная задача, т.е. определение поверхностного натяжения по форме капли. Для этого форма капли автоматически анализируется, оптимизируется и сравнивается с теоретическим лапласовским профилем с использованием возможностей современной компьютерной и видеотехники. Поиск оптимального теоретического профиля капли осуществляется в РАТ1 путем минимизации специальной функции, представляющей собой разность расстояний (по нормали к теоретическому профилю) между координатами теоретических и экспериментальных точек на поверхности капли.

Тензиометр РАТ1 состоит из дозирующей системы, которая через процессор управляется компьютером, источника света с коллимационными линзами, объектива и специальной видеокамеры, обеспечивающей неискаженное изображение капли, формируемой на кончике стального или тefлонового капилляра. От видеокамеры сигнал поступает в видеопроцессор, где происходит его трансформация из аналогового в цифровой. Для определения геометрической границы капли используется метод локального порога яркости, для калибровки видеоустановки – эталонная оптическая сетка. Экспериментальная погрешность измерений поверхностного натяжения по методу ADSA составляет ~ 0.1 мН/м.

Диапазон изменения времени жизни поверхности составил от 0.01 до 1200 с (0.01–50 с для МРТ2 и 10–1200 с для РАТ1). При времени 1200 с капля исследуемой жидкости подвергалась дилатацион-

ной деформации (резкому расширению поверхности на 5–7%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены экспериментальные и расчетные значения σ при низких концентрациях β -ЛГ ($\sim 10^{-7}$ моль/л). Видно, что реориентационная кинетика удовлетворительно согласуется с экспериментом, тогда как кривые квазиравновесной модели лежат существенно выше экспериментальных данных. Следовательно, при низких концентрациях белка причина более быстрого, чем расчетное, понижение σ – насыщение адсорбционного слоя молекулами β -ЛГ в состоянии с ω_{\max} . При средней концентрации β -ЛГ ($c_0 = 10^{-6}$ моль/л, рис. 2) обе теоретические кривые одинаково хорошо согласуются с экспериментом. При увеличении концентрации β -ЛГ до 10^{-5} моль/л (рис. 2) с экспериментом согласуется реориентационная диффузионная модель, тогда как квазиравновесная предсказывает очень быстрое понижение σ .

Таким образом, экспериментальные значения σ для β -ЛГ качественно согласуются с теоретической моделью, учитывающей конечную скорость перехода между двумя состояниями адсорбированной молекулы белка с разными значениями ω . При этом для больших концентраций β -ЛГ теория предсказывает более высокую скорость снижения σ , чем это следует из условия равновесия поверхностного слоя, т.е. обычной диффузионной кинетики адсорбции, а для низких концентраций – наоборот.

Для описания σ раствора индивидуального белка необходимо учитывать его диффузию из раствора и конформационные переходы в адсорбированной молекуле. Кроме того, процедура обработ-

ки по теоретической модели экспериментальных данных тензиометрии, даже с использованием ПЭВМ, достаточно трудоемка, что не дает возможность широкого внедрения измерения поверхностного натяжения биологических жидкостей в медицинскую практику. Поэтому для описания динамических тензиограмм биологических жидкостей использовали подход, основанный на суммировании вкладов различных процессов в величину σ .

Предположим, что кинетика σ низкомолекулярных соединений характеризуется константой k_1 , высокомолекулярных соединений – k_2 , а конформационные изменения последних в монослое – k_3 . При этом очевидно, что $k_1 > k_2 > k_3$. Тогда σ биологической жидкости равна

$$\sigma = \Delta\sigma_1 \exp(-k_1 t) + \Delta\sigma_2 \exp(-k_2 t) + \Delta\sigma_3 \exp(-k_3 t) + \sigma_\infty, \quad (13)$$

где $\Delta\sigma_i$ – изменение σ в соответствующих процессах, σ_∞ – σ при $t \rightarrow \infty$. Ясно, что $\sigma_\infty = \sigma_0 - \sum \Delta\sigma_i$ ($\sigma_0 - \sigma$ при $t = 0$). Отметим, что уравнения вида (13) с одним или двумя слагаемыми в правой части часто используются для описания кинетики σ низкомолекулярных ПАВ, и такая форма уравнений связывается с барьерным механизмом адсорбции [13]. Как следует из вида уравнения (13), с его помощью при соответствующем выборе констант всегда можно описать кривые, полученные на основании теоретической модели (см. рис. 1, 2).

На рис. 3 приведены экспериментальные данные измерения $\sigma(t)$ в СК и СМЖ больных менингитом. Как видно из рис. 3, в области примерно 500 с на кривых имеется характерная точка, соответствующая времени $t = t^*$ ($\sigma = \sigma^*$), в которой скорость изменения показателя минимальна. Очевидно, наличие характерного времени и соответствующего характерного σ связано с тем, что в этот момент адсорбция высокомолекулярных соединений поверхностным слоем и диффузия из него низкомолекулярных соединений, в основном, завершены, тогда как конформационные переходы высокомолекулярных соединений продолжают.

Так как $k_3 \ll k_1$ и $k_3 \ll k_2$, то на временах $t < t^*$ можно пренебречь вкладом конформационных изменений в σ . Тогда из (13) следует, что

$$\sigma = \Delta\sigma_1 \exp(-k_1 t) + \Delta\sigma_2 \exp(-k_2 t) + \sigma^*, \quad (14)$$

где $\sigma^* = \Delta\sigma_3 + \sigma_\infty$.

При $t \gg t^*$ два первых члена (13) стремятся к нулю, и можно записать

$$\sigma = \Delta\sigma_3 \exp(-k_3 t) + \sigma_\infty. \quad (15)$$

Релаксация σ после деформации капли (σ_p) характеризуется константой скорости k_4 или временем релаксации $\tau = 1/k_4$, согласно уравнению

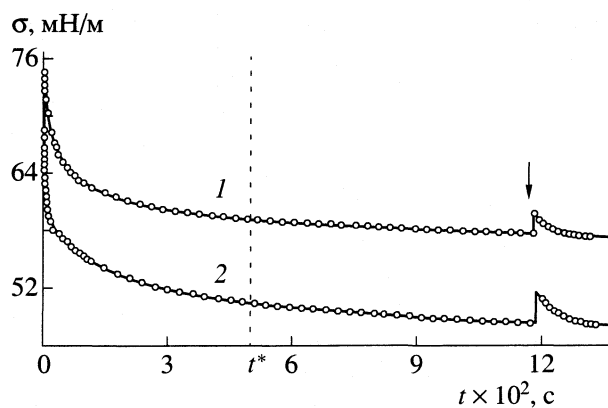


Рис. 3. Сравнение расчетов (линии) по уравнениям (14)–(16) с динамическим поверхностным натяжением (точки) сыворотки крови (1) и спинномозговой жидкости (2) человека (типичные кривые). Стрелкой показано время дилатационной деформации, t^* – характерное время.

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_4 \exp(-t/\tau), \quad (16)$$

где $\Delta\sigma_4 = \sigma_p - \sigma_\infty$.

Применив регрессионный анализ, нашли параметры уравнений (13)–(16), а из условия $d^2\sigma/dt^2 \approx 0$ – величину t^* . Значения t^* находятся в диапазоне от 250 до 400 с для СК и от 190 до 300 с для СМЖ, а параметры (14)–(16) для СК и СМЖ соответственно следующие: $\Delta\sigma_1 = 5$ –12 и 1–6 мН/м, $\Delta\sigma_2 = 3$ –8 и 2–6 мН/м, $\Delta\sigma_3 = 5$ –9 и 4–8 мН/м, $\sigma_\infty = 40$ –50 и 54–60 мН/м, $k_1 = 0.3$ –1.5 и 0.1–5 с⁻¹, $k_2 = 0.01$ –0.08 и 0.02–0.027 с⁻¹, $k_3 = 0.001$ –0.002 и 0.0015–0.0023 с⁻¹ и $\tau = 30$ –65 и 34–55 с.

Корреляционный анализ позволил выявить взаимосвязи между константами уравнений (13)–(16). Отметим следующие наиболее интересные из них ($r > 0.68$, $p < 0.05$). Все константы скорости положительно коррелируют друг с другом в случае СК, поэтому для ее характеристики при данной патологии может быть достаточным расчет одной из них, тогда как в случае СМЖ константы всех скоростей независимы. Такой результат можно объяснить тем, что СМЖ представляет собой более разбавленную систему по сравнению с СК, в которой обсуждаемые процессы протекают относительно более независимо друг от друга. В случае СК обнаружена корреляция между $1/\tau$ и $\Delta\sigma_3$. В случае СМЖ отсутствие аналогичной корреляции может быть следствием более низкого содержания в ней белка. Отметим, что t^* не коррелирует ни с одной из констант (13), а для СК величина σ^* не зависит от других параметров. В случае СМЖ в целом наблюдается меньшее число корреляций с $r > 0.68$, чем в СК. Детальный анализ обнаруженных корреляций может быть целью специальной работы.

Применимость (13) к реальным системам подтверждается корреляциями между его параметрами и содержанием различных соединений в СК и СМЖ. Например, в СК значения σ_2 и k_4 коррелируют с содержанием белка ($r = -0.69$ и 0.60 соответственно), а $\Delta\sigma_1$, k_1 , σ_∞ и $\Delta\sigma_4$ – с концентрацией глюкозы ($r = -0.67$, 0.69 , -0.72 и 0.73 соответственно). В СМЖ обнаружены корреляции между $\Delta\sigma_3$ и $\Delta\sigma_4$ с одной стороны, и содержанием белка, с другой ($r = 0.63$ и 0.73 соответственно), а также между $\Delta\sigma_1$ и концентрацией ионов хлора ($r = 0.67$).

Таким образом рассмотрена модель кинетики σ водных растворов глобулярного белка, учитывающая два различных состояния молекулы в поверхностном слое. Экспериментальные данные σ для растворов β -ЛГ удовлетворительно согласуются с теоретической моделью. Простое трех- или двухчленное экспоненциальное кинетическое уравнение $\sigma(t)$ не только удовлетворительно согласуется с теоретической моделью, но и хорошо описывает экспериментальные данные в случае реальных биологических жидкостей.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что использование уравнений вида (13) для анализа результатов динамической межфазной тензиометрии биологических жидкостей является перспективным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.Н., Синяченко О.В., Файнерман В.Б., Миллер Р. Динамическое поверхностное натяжение биологических жидкостей в медицине. Донецк: Изд-во медицинского университета, 1997. 180 с.
2. Казаков В.Н., Возианов Д.Ф., Синяченко О.В. и др. Межфазная тензиометрия и реометрия в нефрологии. Донецк: Изд-во медицинского университета, 1999. 250 с.
3. Kazakov V.N., Sinyachenko O.V., Fainerman V.B. et al. Dynamic Surface Tensiometry in Medicine. Amsterdam: Elsevier, 1999. 250 p.
4. Kazakov V.N., Vozianov A.F., Sinyachenko O.V. et al. // Adv. Colloid. Interface Sci. 2000. V. 86. P. 1.
5. Kazakov V.N., Sinyachenko O.V., Trukhin D.V., Pison U. // Colloids Surfaces Acta. 1998. V. 143. P. 441.
6. Fainerman V.B., Miller R. // Proteins at Liquid Interfaces. Amsterdam: Elsevier, 1998. P. 51.
7. Makievski A.V., Fainerman V.B., Bree M. et al. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 417.
8. Miller R., Fainerman V.B., Wustneck R. et al. // Colloids Surfaces Acta. 1998. V. 131. P. 225.
9. Makievski A., Loglio G., Krägel J. et al. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 9557.
10. Miller R., Fainerman V.B., Makievski A.V. et al. // Colloids Surfaces Acta. 2000. V. 161. P. 151.
11. Fainerman V.B., Miller R. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 1812.
12. Miller R., Aksenenko E.V., Fainerman V.B., Pison U. // Colloids Surfaces Acta. 2001. V. 183. P. 381.
13. Dukhin S.S., Kretschmar G., Miller R. Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application. Amsterdam: Elsevier, 1995. 342 p.
14. Miller R., Aksenenko E.V., Liggieri L. et al. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 1328.
15. Wüstoeck R., Krägel J., Miller R. et al. // Food Hydrocolloids. 1996. V. 10. P. 395.

УДК 541.183.12

СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
В ГЕТЕРОИОННОЙ ФОРМЕ

© 2003 г. Н. П. Гнусин, О. А. Демина

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 15.02.2002 г.

Предложен подход для описания равновесных и транспортных характеристик ионообменных мембран в смешанных растворах электролитов. Расчет электропроводности мембран в гетероионной форме, чисел переноса противоионов, а также эквивалентных долей обменной емкости, занятой каждым противоионом, выполнен на основе теории обобщенной проводимости с привлечением уравнения Никольского.

В процессе электродиализа ионообменные мембраны в большинстве случаев контактируют с растворами, содержащими не один, а несколько противоионов, способных участвовать в ионном обмене и электропереносе. Физико-химические свойства мембран, в первую очередь ионный состав ионообменного материала и электрические подвижности конкурирующих в электропереносе ионов, зависят от состава контактного раствора и влияют на ход процесса электродиализа.

Количественная зависимость между содержанием ионов в мембране и в равновесном растворе выражается изотермой обмена – кривой, отражающей функцию ионного состава ионита от состава раствора. От состава раствора зависит и способность ионов переносить ток через мембрану, которая характеризуется соответствующей функцией числа переноса ионов в мембране. Информация о числах переноса ионов имеет большое практическое значение и необходима для расчета выхода по току работающего электродиализато-

ра. Для смешанных растворов солей изотермы обмена совместно с оценкой подвижностей конкурирующих ионов составляют основу для изучения электромассопереноса в электродиализных системах.

Однако нахождение распределения ионов в мембране с помощью химического анализа является трудоемкой процедурой. С целью ее облегчения в работе [1] была предпринята попытка оценить распределение ионов в мембране и их числа переноса на основе легко доступных измерений ее электропроводности. Представление о гомогенной структуре ионообменного материала позволило авторам при расчетах использовать допущение об аддитивности электропроводности мембран в гетероионной форме и заменить отношения подвижностей противоионов отношениями электропроводностей. Использование модельных представлений о гомогенной структуре мембраны хотя и не дало точного совпадения расчетных и экспериментальных данных (рис. 1), но позво-

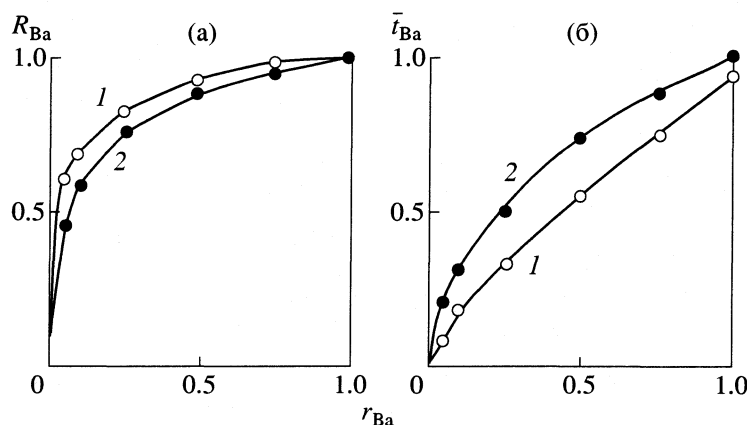


Рис. 1. Зависимости эквивалентной доли ионов бария в мембране МК-40 (а) и его чисел переноса (б) от состава смешанного раствора $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$; 1 – экспериментальные данные [1], 2 – результаты расчета по электропроводности при допущении о гомогенной структуре ионообменного материала.

лило оценить примерный ионный состав мембраны и ее числа переноса в смешанных растворах электролитов.

Успехи, достигнутые в последние годы в области теории переноса, учитывающей неоднородное строение ионообменных мембран, позволяют вернуться к экспериментальным результатам [1] и к идее расчета интересующих нас функций на основе измерения электропроводности с целью получения более точного согласования теоретических и экспериментальных данных.

В настоящее время широкое распространение получила теория, использующая представление о материале ионообменных мембран как о неоднородной двухфазной системе, состоящей из микрочастиц фазы геля (в виде матрицы с гидратированными фиксированными ионами и противоионами и инертного связующего) и фазы межгелевых промежутков, заполненных равновесным раствором [2]. Гомогенными в этом случае рассматривается не материал мембран, а каждая из его фаз.

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМЫ ОБМЕНА

Как отмечалось выше, изотермы обмена характеризуют зависимость содержания иона в мембране от его содержания в смешанном равновесном растворе. Большую роль при установлении ионообменного равновесия играют специфические свойства ионов, проявляющиеся при взаимодействии с ионообменным материалом, в частности с фиксированными зарядами и матрицей. Факторами, наиболее сильно влияющими на равновесие, являются величины зарядов ионов и их химическое сродство с природой фиксированных групп. Известно [3], что ионообменное равновесие описывается термодинамическим уравнением изотермы обмена, получившим название уравнения Никольского:

$$\frac{E_2^{1/z_2}}{E_1^{1/z_1}} = K \frac{a_2^{1/z_2}}{a_1^{1/z_1}}, \quad (1)$$

где E_i и a_i – часть емкости ионита, занятая ионами сорта i , и активность этого иона в растворе соответственно. Величины зарядов ионов z_i непосредственно входят в формулу (1), а химическое сродство и прочие взаимодействия отражаются через величину константы Никольского K . Из выражения (1) следует, что преимущественным (избирательным) поглощением характеризуются многозарядные ионы. Это следствие согласуется с экспериментальными данными. Известно [2, 4], что в силу многозарядности или специфического взаимодействия с ионитом из смеси противоионов отдельные виды ионов поглощаются избирательно. При этом, как правило, избирательная сорбция со-

провождается повышением их концентрации в ионите с одновременным понижением подвижности.

Согласно двухфазной модели строения ионообменного материала, конкурирующие противоионы содержатся как в гелевой фазе мембраны, так и в межгелевом растворе, причем емкость, входящая в выражение (1), является емкостью гелевой фазы (E) мембраны. Эта емкость связана с экспериментально определяемой емкостью ионообменного материала (e) соотношением:

$$E = ef, \quad (2)$$

где f – объемная доля фазы геля в мембране, зависящая от природы противоиона. Доля геля в составе гетерогенной мембраны при изменении состава смешанного раствора электролитов будет меняться. Для нахождения объемной доли гетероионной гелевой фазы было использовано правило аддитивности, позволяющее найти результирующую долю смешанного геля как средневзвешенную в отношении содержания индивидуальных противоионов в этой фазе:

$$f = f_1 E_1 / E + f_2 E_2 / E, \quad (3)$$

где E_1 и E_2 – емкость гелевой фазы мембраны, занятая ионами сорта 1 и 2 соответственно, причем $E = E_1 + E_2$; f_1 и f_2 – объемные доли геля в индивидуальных ионных формах.

За основу расчета концентраций противоионов в гелевой части мембраны принималось уравнение (1), которое в случае конкуренции одно- и двухвалентных ионов будет иметь вид:

$$E_2^{0.5} / E_1 = K a_2^{0.5} / a_1, \quad (4)$$

где a_i – активность индивидуального иона в равновесном растворе, равная его активности в межгелевых промежутках.

Переход в соотношении (4) от активностей ионов в растворе к их концентрациям (c_i) осуществляли с помощью коэффициентов активности ионов (γ_i):

$$a_i = \gamma_i c_i, \quad (5)$$

которые вычисляли с помощью уравнения, полученного для водных растворов на основе второго приближения Дебая–Гюккеля в предположении, что для всех электролитов при 25°C расстояние, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов, равно 0.304 нм, а диэлектрическая проницаемость равна 78.3 [5]:

$$\lg \gamma_i = -0.5 z_i^2 \mu^{0.5} / (1 + \mu^{0.5}). \quad (6)$$

Уравнение (6) связывает коэффициенты активности ионов с ионной силой раствора (μ).

Из (6) следует, что между коэффициентами активности одно- (γ_1) и двухзарядных (γ_2) ионов при одной и той же ионной силе существует взаимосвязь:

$$\gamma_2 = \gamma_1^4. \quad (7)$$

Подстановка коэффициентов активности одно- и двухвалентных ионов в уравнение (4) с учетом соотношения (7) приводит к уравнению:

$$E_1^2 + (c_1^2/c_2 K^2 \gamma_1^2) E_1 - c_1^2 E/c_2 K^2 \gamma_1^2 = 0, \quad (8)$$

где c_1 и c_2 – концентрации индивидуальных ионов в растворе. Решение полученного уравнения (8) позволяет найти значения E_1 и E_2 , и на их основе величины R_2 и r_2 , характеризующие эквивалентные доли двухвалентных ионов в геле и растворе соответственно:

$$R_2 = E_2/E, \quad r_2 = c_2/c. \quad (9)$$

С помощью выражения (2) переходим от долей двухвалентного иона в геле к соответствующим долям этого иона в мембране:

$$R_2 = e_2/e. \quad (10)$$

Соотношение (10) составляет основу для построения искомой изотермы обмена в виде функции $R_2 = \Phi(r_2)$.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕМБРАНЫ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА

Теория обобщенной проводимости двухфазных систем для результирующей удельной электропроводности ($\kappa_{\text{рез}}$) предлагает выражение:

$$\kappa_{\text{рез}} = \kappa_1^f \kappa_2^{1-f}, \quad (11)$$

в котором κ_1 и κ_2 – удельные электропроводности первой и второй фаз, f – объемная доля первой фазы. Применительно к удельной электропроводности ионообменной мембраны (κ_m), представленной в виде системы, состоящей из гелевой части и межгелевого раствора, выражение для удельной электропроводности будет иметь вид:

$$\kappa_m = \kappa_{\text{изо}}^f \kappa^{1-f}, \quad (12)$$

где $\kappa_{\text{изо}}$ и κ – удельные электропроводности фазы геля и раствора межгелевых промежутков; f и $(1-f)$ – объемные доли этих фаз. Известно, что при рассмотрении электропроводности мембраны, находящейся в растворе простой соли с одним противоионом, электропроводность геля не зависит от концентрации раствора и может быть измерена методом точки изоэлектропроводности [2]. Если в системе присутствуют два противоиона, то электропроводность геля будет зависеть от состава равновесного раствора, определяющего концентрацию противоионов в гелевой фазе. Каждый из присутствующих в этой фазе противоионов вносит вклад в ее электропроводность. В этом случае электропроводность гелевой фазы в гетероионной форме можно оценить с помощью электропроводности в точках изоэлектро-

проводности индивидуальных ионных форм мембраны, используя, как и в случае нахождения объемной доли гетероионной гелевой фазы, принцип средней взвешенности:

$$\kappa_r = \kappa_{\text{изо}} E_1/E + \kappa_{2\text{изо}} E_2/E, \quad (13)$$

где κ_r – электропроводность гелевой фазы мембраны в гетероионной форме. В результате удельная электропроводность смешанной формы мембраны (κ_{1-2}) может быть представлена выражением:

$$\kappa_{1-2} = \kappa_r^f \kappa^{(1-f)}, \quad (14)$$

в котором κ – электропроводность раствора, равная

$$\kappa = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 + \lambda_3 c_3, \quad (15)$$

λ_1 и λ_2 – эквивалентные электропроводности противоионов, λ_3 – эквивалентная электропроводность коиона.

ЗАВИСИМОСТЬ ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ В МЕМБРАНЕ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА

При нахождении числа переноса двухвалентных ионов следует иметь в виду, что в случае гетероионной формы существуют три вида носителей тока: одно- и двухвалентные противоионы и коионы, и выражение для числа переноса двухвалентных ионов (\bar{i}_2) имеет вид:

$$\bar{i}_2 = \kappa_2^* / (\kappa_2^* + \kappa_1^* + \kappa_3^*), \quad (16)$$

где κ_2^* , κ_1^* и κ_3^* – электропроводность мембраны, обусловленная переносом противоионов (κ_2^* , κ_1^*) и коионов (κ_3^*) соответственно. Как видно из уравнения (16), для нахождения числа переноса ионов в мембране в гетероионной форме необходимо знать электропроводность мембраны, обусловленную переносом трех индивидуальных ионов. Для противоионов на основании правила обобщенных подвижностей в условиях двухфазной среды можно записать выражения:

$$\kappa_1^* = (\kappa_{\text{изо}} E_1/E)^f (\lambda_1 c_1)^{(1-f)}, \quad (17)$$

$$\kappa_2^* = (\kappa_{2\text{изо}} E_2/E)^f (\lambda_2 c_2)^{(1-f)}. \quad (18)$$

При оценке электропроводности, обусловленной переносом коионов, необходимо знать их вклад в электропроводность гелевой фазы и межгелевых промежутков. Электропроводность коионов в межгеле определяется, как и в случае противоионов, их концентрацией в равновесном растворе и их эквивалентной электропроводностью. В фазу геля коионы проникают по законам доннановской сорбции. Поэтому для оценки вклада коионов в электропроводность гелевой фазы необходимо иметь информацию о константе Доннана и коэффициенте диффузии коиона в

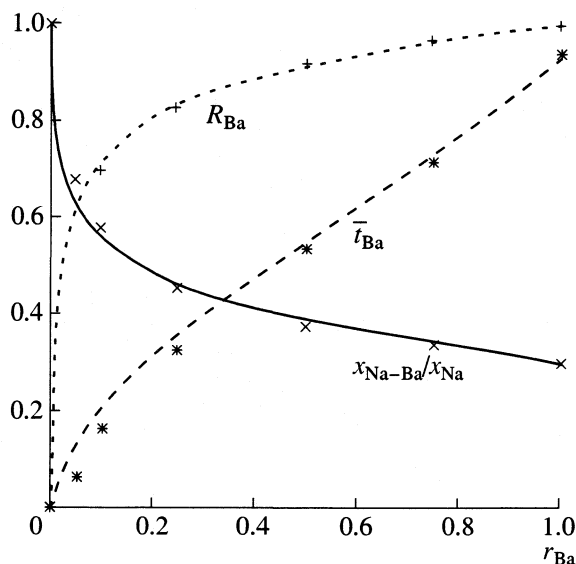


Рис. 2. Зависимости эквивалентной доли ионов бария (R_{Ba}) в мембране МК-40, его чисел переноса (\bar{i}_{Ba}) и относительной электропроводности мембраны в гетероионной форме ($\kappa_{Na-Ba}/\kappa_{Na}$) от состава растворов $BaCl_2-NaCl$; точки – экспериментальные данные [1], линии – результаты расчета с учетом неоднородного строения ионообменного материала.

геле. В настоящий момент такая информация отсутствует, и результирующий эффект протекания тока за счет переноса коионов не поддается вычислению.

Для преодоления этих трудностей можно использовать следующий подход. Число переноса одного из противоионов (\bar{i}_i) для мембраны в форме этого иона находят экспериментально. Значения κ_1^* и κ_2^* рассчитывают с помощью выражений (17) и (18). На основании полученных величин \bar{i}_i , κ_1^* , κ_2^* с помощью уравнения (11) вычисляют значение κ_3^* , которое и используют в дальнейшем для расчетов.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве экспериментальных данных были использованы результаты работы [1], полученные авторами для мембраны МК-40 в чистых растворах $NaCl$ и $BaCl_2$ и в их смесях в изотермических условиях при $25^\circ C$. Концентрация смесей по ионам хлора была постоянна (1 н). Исследованная в [1] мембрана МК-40 представляет собой гетерогенную сульфокатионитовую мембрану, полученную смешением порошков полиэтилена низкого давления и смолы КУ-2 с последующим формированием смеси в листы. Мембрана армирована капроновой тканью. Ионообменную

смолу КУ-2 получают путем сополимеризации стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием полученного сополимера.

Концентрационные зависимости электропроводности мембраны в чистых растворах $NaCl$ и $BaCl_2$ [1] позволили определить электропроводность мембраны в Na^+ - и Ba^{2+} -форме в изоэлектропроводных точках: соответственно $\kappa_{1изо} = 0.0430$ См/дм и $\kappa_{2изо} = 0.0055$ См/дм. Полученные величины изоэлектропроводности совместно с величиной обменной емкости мембраны (e), равной 1.70 г-экв/дм³, и эквивалентными электропроводностями ионов Na^+ , Ba^{2+} и Cl^- , соответственно равными при бесконечном разбавлении 0.5010 , 0.6363 , 0.7635 Смдм²/г-экв [6], были использованы в качестве исходных данных для теоретических расчетов изотермы обмена, а также зависимостей электропроводности мембраны и числа переноса ионов бария от состава равновесного раствора смеси электролитов. Результаты расчета, характеризующие содержание ионов бария в мембране, его число переноса и электропроводность мембраны в гетероионной форме в зависимости от состава равновесного раствора в виде кривых представлены на рис. 2. Там же точками отмечены результаты эксперимента [1].

Необходимо отметить, что для удобства представления результатов электропроводность мембраны изображена в виде относительной электропроводности мембраны в смешанной форме к ее электропроводности в чистой натриевой форме: κ_{1-2}/κ_1 . Как видно из рис. 2, с учетом возможных ошибок, возникших как в основном эксперименте, так и вследствие допущений, используемых при теоретических расчетах, результаты теории можно считать практически совпавшими с опытом. Это свидетельствует о том, что применение для расчета подходов, учитывающих гетерогенное строение ионообменного материала, позволяет достигать более точных результатов, чем те, которые получаются при допущении гомогенного строения мембран.

Из изложенного выше видно, что в совокупность расчетных уравнений, полученных для построения теоретических кривых, входит неопределенный в работе [1] параметр K . Предварительно выполненные согласно представленному алгоритму расчеты показали, что положение всех рассчитанных кривых зависит от величины введенной константы. При ее увеличении кривые состава и чисел переноса поднимаются вверх, а кривая электропроводности опускается вниз. Подбор оптимальной величины константы показал, что наилучшее совпадение теоретических кривых и экспериментальных точек наблюдается при $K = 11.5$ (рис. 2). Способ нахождения константы ионообменного равновесия по данным кондуктометрических измерений мембраны МК-40 в смешанных

растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты был предложен в работе [7]. В настоящем исследовании показана дополнительная возможность определения величины константы Никольского по экспериментальным зависимостям чисел переноса противоионов в мембране от состава смешанного раствора.

Таким образом, предложенный в работе подход позволяет на основе экспериментальных концентрационных зависимостей электропроводности мембраны в чистых ионных формах и при наличии информации об обменной емкости и числе переноса противоиона в мембране, находящейся в одной из ионных форм, рассчитать ее транспортные и равновесные характеристики в смешанных растворах электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-96025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певницкая М.В., Гнусин Н.П., Лаврова Т.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1965. Т. 2. № 7. С. 13.
2. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.
3. Никольский Б.П., Стефанова О.К., Матерова Е.А. // Ионообменные сорбенты в промышленности. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 80.
4. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иност. лит., 1962. 490 с.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 623 с.
6. Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1965. 1005 с.
7. Гнусин Н.П., Карпенко Л.В., Демина О.А., Березина Н.П. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1697.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.78

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

© 2003 г. М. Н. Левин*, В. В. Постников**, Н. Н. Матвеев**

*Воронежский государственный университет

**Воронежская государственная лесотехническая академия

E-mail: levin@lev.vsu.ru

Поступила в редакцию 11.04.2002 г.

Обнаружен эффект необратимого изменения температур кристаллизации и плавления высокомолекулярного полимера – полиэтиленоксида – в результате импульсной магнитной обработки его расплава. Прямым наблюдением кинетики кристаллизации в оптическом микроскопе установлено повышение плотности центров нуклеации и уменьшение размеров образующихся надмолекулярных структур. Эффект объяснен сшиванием полимерных цепей в результате спин-зависимых радикальных реакций их концевых звеньев в импульсном магнитном поле.

В [1] сообщалось об обнаружении эффекта устойчивого повышения температуры кристаллизации и понижения температуры плавления высокомолекулярного кремнийорганического синтетического каучука СКТВ-1 (представляющего собой полидиметилсилоксан $[-(\text{Si}-\text{O})(\text{CH}_3)_2-]_n$ (ПДМС) с 0.5 мол. % винильных групп) в результате кратковременного воздействия слабого (≤ 0.2 Тл) импульсного магнитного поля (ИМП) на расплав полимера.

В рамках качественной модели [1] повышение температуры кристаллизации объяснялось увеличением длины полимерных цепей за счет их сшивания при воздействии ИМП на спин-зависимые радикальные реакции концевых звеньев, а снижение температуры плавления – уменьшением размеров образующихся кристаллитов. Увеличение средней молекулярной массы $\langle M \rangle$, соответствующее удлинению полимерных цепей, должно было приводить к изменению характера нуклеации и кинетики кристаллизации с переходом от образования и роста отдельных крупных сферолитов в исходном полимере к равномерному зарождению более мелких сферолитов, образующих сплошное кристаллическое поле в полимере, обработанном ИМП. При этом подчеркивалось, что модель носит предположительный характер и требует прямой экспериментальной проверки характера изменения нуклеации и кинетики кристаллизации полимера.

Прямым методом является, например, наблюдение и фотографическая регистрация кинетики кристаллизации в оптическом микроскопе. Однако проведение таких исследований на СКТВ-1 технически затруднено тем, что кристаллизация этого полимера происходит при низкой температуре (< 210 К). Естественным шагом в исследовании обнаруженного эффекта был выбор в каче-

стве модельного объекта другого полимера, кристаллизующегося в более удобном температурном интервале.

Таким полимером может быть полиэтиленоксид $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$ (ПЭО), имеющий высокую (до 95%) степень кристалличности и температуру кристаллизации ~ 310 К. Аргументом в пользу возможной чувствительности ПЭО к воздействию ИМП явилось его подобие ПДМС. Оба полимера имеют линейные цепи с высокой конформационной гибкостью и подвижностью в расплаве, звенья основных цепей обладают дипольным моментом, а концевые звенья являются радикалами [2].

Цель настоящей работы – обнаружение ИМП-индуцированных эффектов в полиэтиленоксиде и прямое экспериментальное определение характера изменений нуклеации и кинетики кристаллизации этого полимера после воздействия ИМП на его расплав.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельного объекта для исследования был выбран ПЭО со средней молекулярной массой $\langle M \rangle = 10^5$ (ПЭО-100). Образцы представляли собой слои, толщина которых составляла ~ 100 мкм и задавалась высотой ограничительного полиимидного кольца, зажатого между медными электродами с разными массами. Различие в массах электродов создавало при охлаждении температурный градиент dT/dx по толщине образца, что оказывало дополнительное ориентирующее действие на кристаллизующийся полимер [1].

Метод измерения токов поляризации и деполяризации в неоднородном температурном поле, применявшийся ранее для определения температур плавления T_m и кристаллизации T_c у других

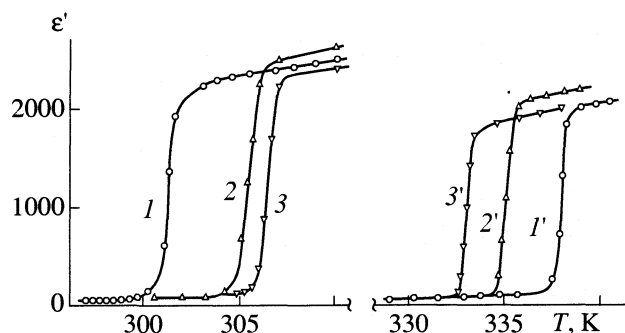


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' образцов ПЭО-100: 1, 1' – исходного; 2, 2' – через 20 ч, 3, 3' – через 90 ч после ИМП-воздействия.

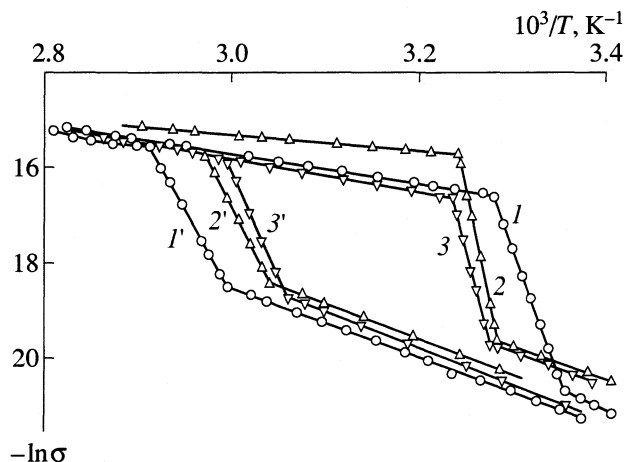


Рис. 2. Зависимости логарифма проводимости от обратной температуры для образцов ПЭО-100: 1, 1' – исходного; 2, 2' – через 23 ч, 3, 3' – через 120 ч после ИМП-воздействия.

полимеров [3, 4], оказался непригодным в случае ПЭО-100 вследствие высокой проводимости материала.

В данном случае оказалось возможным определение T_m и T_c по температурам резких изменений емкости ϵ' и проводимости σ образцов ПЭО-100. При кристаллизации и плавлении температурные зависимости обеих этих характеристик изменялись скачкообразно при температурах, соответствующих значениям T_m и T_c . Для подтверждения правомерности определения температур плавления и кристаллизации таким косвенным методом проводилось сопоставление результатов этого метода с данными исследования ПЭО-100 известным методом дифференциально-термического анализа (ДТА).

Скорость изменения температуры для всех образцов в режиме нагрева и охлаждения поддерживалась постоянной и составляла $(5.00 \pm 0.02) \times 10^{-2}$ К/с. Градиент температуры dT/dx вдоль оси, перпендикулярной плоскости образца, составлял 1.2×10^4 К/м.

Обработка образцов ИМП осуществлялась сериями $N \sim 1500$ симметричных импульсов с длительностями фронтов $\tau \sim 10$ мкс и частотой следования 10 мс. Амплитудное значение индукции B_0 составляло 0.2 Тл. Обработка образцов ПЭО-100 проводилась при $T = 350$ К, когда полимер находился в расплавленном состоянии. После воздействия ИМП каждый образец вместе с измерительными электродами охлаждался до комнатной температуры, после чего помещался в измерительную ячейку, которая вакуумировалась, а затем заполнялась аргоном. Перед электрическими измерениями все образцы подвергались “электроочистке” в течение 40 мин в постоянном электрическом поле $E = 150$ кВ/м. За это время устанавливалось постоянное значение сквозного тока, и, следовательно, устранялась причина погрешности, связанная с контактными явлениями на границе образец–электрод.

Процесс кристаллизации ПЭО-100 до и после воздействия ИМП наблюдался визуально в оптическом микроскопе МБС-2, а основные этапы кристаллизации фиксировались фотографически. Образцы для фотографирования готовились в виде слоя толщиной ~ 100 мкм, расположенного на пластине из окисленного кремния внутри ограничительного полиимидного кольца, накрытого предметным стеклом толщиной 100 мкм. Нижняя грань пластины с образцом приводилась в тепловой контакт с массивной медной подложкой под слоем индий-галлиевой эвтектики. Скорость изменения температуры при фотографировании была 5×10^{-2} К/с, т.е. такая же, как и при всех других измерениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены результаты диэлектрических измерений образцов ПЭО-100 до и после воздействия ИМП. Температуры скачков диэлектрической проницаемости ϵ' , связанных с фазовыми переходами кристалл–расплав (кривые 1'–3') и расплав–кристалл (кривые 1–3), смещаются навстречу друг другу в течение первых суток после воздействия ИМП, а затем величина $\Delta T = T_m - T_c$ стабилизируется.

Температурные зависимости проводимости, представленные на рис. 2 в координатах $\ln \sigma - 1/T$, имеют характерные “изломы” при тех же температурах, при которых наблюдаются скачки $\epsilon'(T)$.

По данным ДТА, представленным на рис. 3, максимум теплового потока, соответствующий плавлению исходного образца ПЭО-100, имеет место при $T_m = 335$ К, а через двое суток после обработки ИМП смещается к значению $T_m = 330$ К. Интересно, что побочный максимум на кривой

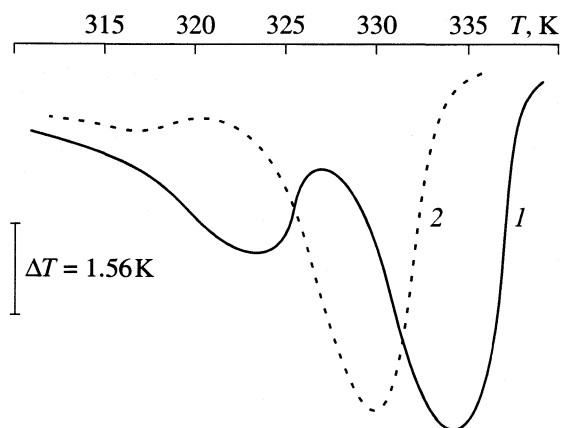


Рис. 3. Результаты дифференциально-термического анализа процесса плавления образцов ПЭО-100: 1 – исходного, 2 – через 48 ч после ИМП-воздействия.

ДТА для исходного образца через двое суток после ИМП-обработки полностью исчезает.

Температуры плавления T_m , полученные из данных ДТА, совпадают с температурами скачков диэлектрических характеристик, представленных на рис. 1 и 2, что подтверждает правомерность использования зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\ln \sigma(1/T)$ для определения температур структурных фазовых переходов I рода в ПЭО-100.

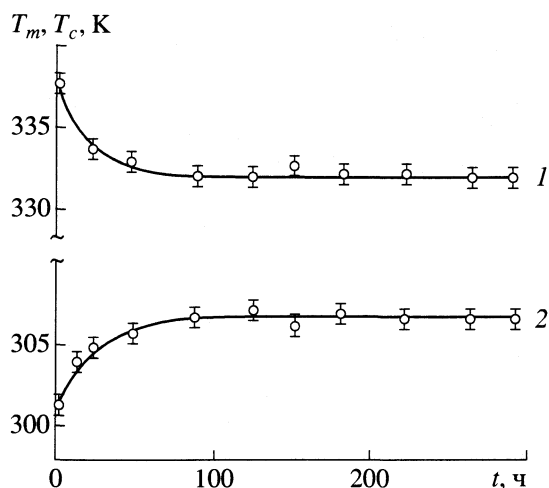


Рис. 4. Зависимости температур плавления (1) и кристаллизации (2) от времени выдержки после ИМП-воздействия для образцов ПЭО-100.

Временные зависимости изменения температур кристаллизации T_c и плавления T_m после воздействия ИМП показаны на рис. 4. На рис. 5 представлены фотографии, отображающие основные стадии кристаллизации, а именно нуклеацию, рост сферолитов и конечное кристаллическое состояние. В результате воздействия ИМП меняется ха-

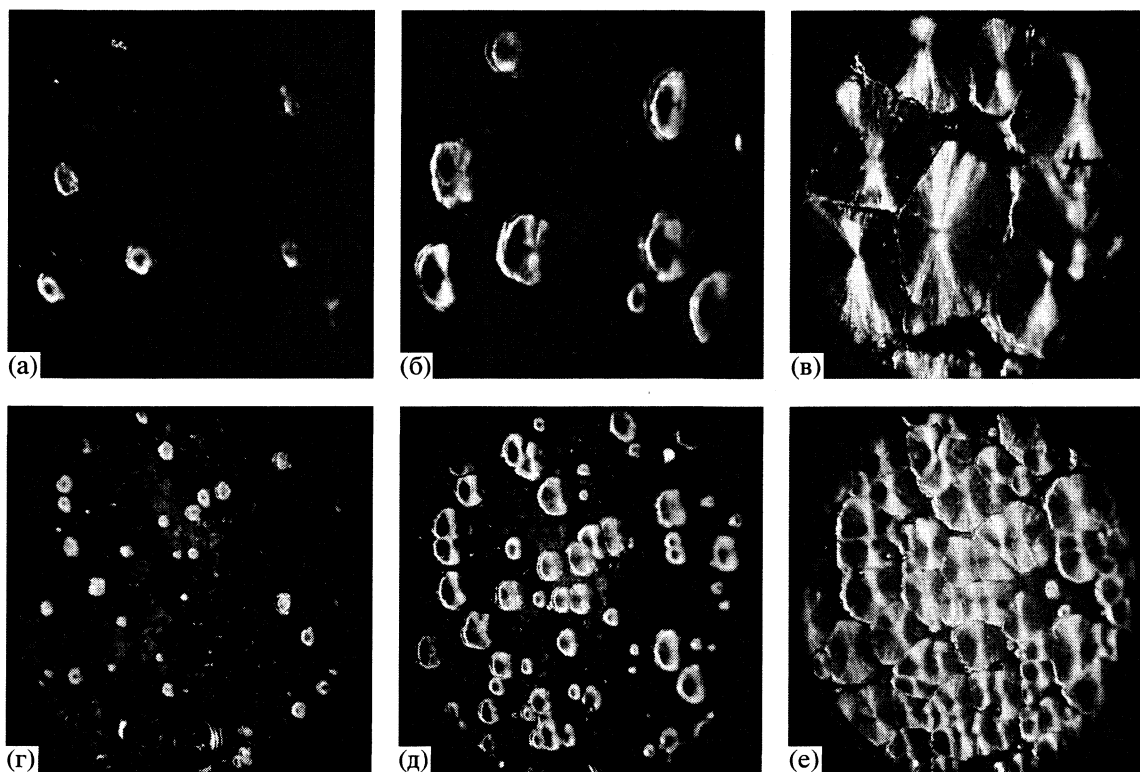


Рис. 5. Этапы кристаллизации образца ПЭО-100: а–в – исходного ($T_m = 335$ К); г–е – через 72 ч после ИМП ($T_m = 329$ К); Т: а – 316, б – 315, в – 314; г – 319, д – 318.5, е – 318 К. Увеличение $\times 7.5$.

раक्टर всех стадий кристаллизации – повышается плотность центров нуклеации, уменьшается размер образующихся сферолитов, а на конечной стадии формируется сплошное кристаллическое поле, состоящее из мелких сферолитов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной результат проведенных исследований заключается в том, что предположение о возможном влиянии ИМП обработки расплава полиэтиленоксида на процесс его кристаллизации получило прямое экспериментальное подтверждение. Более того, эффекты ИМП-индуцированного повышения температуры кристаллизации и снижения температуры плавления ПЭО оказались полностью подобными ИМП-индуцированным эффектам, наблюдавшимся ранее в высокомолекулярном СКТВ-1. Это позволяет сделать вывод об общности механизмов обнаруженного эффекта влияния ИМП на кристаллизацию гибкоцепных полимеров.

Обнаруженный и описанный выше эффект изменения кристаллизации гибкоцепных полимеров в результате импульсного магнитного воздействия на их расплавы может быть назван магнито-кристаллизационным эффектом (МКЭ). Выводы предложенной ранее качественной модели этого эффекта о характере ИМП-индуцированного изменения нуклеации и кинетики кристаллизации полимеров получили прямое экспериментальное подтверждение. В результате воздействия ИМП на расплав высокомолекулярного гибкоцепного полимера действительно повышается плотность центров зарождения областей кристаллизации, и уменьшается размер этих областей, т.е. происходит ожидавшийся при увеличении длины полимерных цепей переход от зарождения и роста отдельных крупных кристаллитов к равномерному зарождению мелких кристаллитов, образующих в итоге сплошное кристаллическое поле. Это позволяет утверждать, что повышение температуры кристаллизации обусловлено повышением молекулярной массы полимера за счет сшивания его цепей в ИМП, а снижение температуры плавления – увеличением поверхности границ кристаллитов при уменьшении их размеров.

Новые экспериментальные результаты, полученные на ПЭО, не потребовали внесения каких-либо изменений в квантовый механизм эффекта, предложенный на основании результатов исследования СКТВ-1. Сшивание полимерных цепей в расплаве происходит в результате чувствительных к магнитному воздействию спин-зависимых

радикальных реакций концевых групп полимерных цепей. Отличительная особенность обнаруженного МКЭ заключается в том, что он возникает в ИМП и не проявляется в результате воздействия постоянного магнитного поля. Отметим, что способность воздействия ИМП на реальную структуру твердых тел при отсутствии тех же эффектов в постоянных магнитных полях, наблюдалась как в органических полимерах [5], так в ионных кристаллах [6] и ковалентных полупроводниках [7–10].

Вероятной причиной высокой эффективности воздействия ИМП по сравнению с постоянным магнитным полем является то, что при воздействии ИМП происходит “сканирование” по величине магнитного поля, и многократно выполняются условия для эффектов, возникающих только при определенных значениях постоянного магнитного поля. В качестве примера подобного эффекта можно назвать генерацию точечных дефектов кислород–вакансия в кристаллах кремния с высоким содержанием растворенного кислорода, наблюдавшуюся в узком интервале значений постоянного магнитного поля, и возникавшую при воздействии на кристалл ИМП с амплитудой, превышающей это значение постоянного магнитного поля [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин М.Н., Матвеев Н.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1886.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М.: Мир, 1984. 480 с.
3. Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т.281. № 6. С. 1390.
4. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 371.
5. Моргунов Р.Б., Головин Ю.И., Якунин Д.В., Трофимов И.Н. // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 44. Б. № 1. С. 129.
6. Дистлер Г.И., Каневский В.М., Москвин В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 591.
7. Levin M.N., Maslovsky V.M. // Mater. Res. Soc. Proc. 1994. V. 319. P. 429.
8. Levin M.N., Maslovsky V.M. // Solid State Commun. 1994. V. 90. № 12. P. 813.
9. Левин М.Н., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373.
10. Levin M.N., Zon B.A. // Mater. Res. Soc. Proc. 2000. V. 583. P. 278.
11. Levin M.N., Zon B.A. // Phys. Lett. A. 1999. V. 260. P. 386.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:[547.466 + 547.458.233.32]-145.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ L-СЕРИНА И DL-ЛЕЙЦИНА С САХАРОЗОЙ В ВОДЕ

© 2003 г. Е. В. Парфенюк, Н. Ш. Лебедева, О. И. Давыдова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail adress: evp@ihnr.polytech.ivanovo.su

Поступила в редакцию 28.02.2002 г.

На основе экспериментальных данных по калориметрии титрования и калориметрии растворения получены термодинамические характеристики межмолекулярного взаимодействия L-серина и DL-лейцина с сахарозой в водном растворе при 298.15 К. Обнаружено образование ассоциатов указанных аминокислот с сахарозой, основной вклад в стабильность которых вносит энтропийный фактор.

В данной работе представлены результаты экспериментального моделирования взаимодействия биологически важных веществ углеводов–протеин в водных растворах. В качестве модельных соединений взяты L-серин, DL-лейцин и сахароза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы L-серина и DL-лейцина (Fluka) использовали без дополнительной очистки; сахарозу (квалификации “ч.”) перекристаллизовывали из этанола. Температура плавления образца ($t_{пл} = 185^\circ\text{C}$) хорошо согласуется с литературными данными [1]. Реагенты высушивали под вакуумом при 353 К в течение нескольких суток перед использованием. Растворы готовили весовым методом на основе свежеперегнанного дегазированного бидистиллята.

Энтальпии растворения L-серина в водных растворах сахарозы различного состава ($0.00 \leq m_{сах} < 0.20$ моль/кг) измеряли на калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 К. Вследствие плохой кинетики растворения DL-лейцина в воде на указанном калориметре были измерены энтальпии растворения сахарозы в водных растворах DL-лейцина, концентрация которого изменялась в пределах $0.00 \leq m_{л} < 0.10$ моль/кг. Концентрация растворенного вещества не превышала 2×10^{-3} моль/кг. Детали устройства калориметра и методика эксперимента описаны ранее [2]. (Индекс x относится к растворенному веществу, индекс y – к неводному компоненту растворителя).

На основе полученных значений энтальпий растворения ($\Delta_{раст}H_x$), приведенных в таблице 1, по методике [1] рассчитаны величины энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) аминокислот с сахарозой в воде (табл. 2).

С помощью автоматического дифференциального калориметра титрования [3] получены константы стабильности ($K_{стаб}$) и термодинамические

характеристики межмолекулярного взаимодействия ($\Delta H, \Delta S$) между исследуемыми веществами в воде при 298.15 К (в ячейку помещается водный раствор аминокислоты концентрации $\approx 4 \times 10^{-3}$ моль/л, а в дозатор – раствор сахарозы, $m_{сах} \approx 0.25$ моль/л. Подробное описание методики эксперимента и компьютерной обработки данных описано в [3]). Полученные результаты приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпийные парные коэффициенты (табл. 1) отражают суммарный вклад изменений энтальпий всех процессов, протекающих в растворе при взаимодействии аминокислоты с сахарозой ΔG_{xy} . L-Серин относится к полярным аминокислотам. Его взаимодействие с сахарозой характеризуется значительным по величине отрицательным коэффициентом h_{xy} , что свидетельствует о преобладании экзотермического вклада от специфических взаимодействий в энтальпийную составляющую ΔG_{xy} . С помощью метода калориметрического ти-

Таблица 1. Величины энтальпий растворения L-серина в водных растворах сахарозы и сахарозы в водных растворах DL-лейцина при 298.15 К (кДж/моль)

| $m_{сах}$, моль/кг | $\Delta_{раст}H_x$ | $m_{л}$, моль/кг | $\Delta_{раст}H_x$ |
|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| L-Серин | | DL-Лейцин | |
| 0.0000 | 10.75 | 0.0000 | 6.02 |
| 0.0153 | 10.49 | 0.0340 | 5.84 |
| 0.0351 | 10.15 | 0.0498 | 5.75 |
| 0.0597 | 9.73 | 0.0635 | 5.70 |
| 0.0766 | 9.42 | 0.0889 | 5.60 |
| 0.1119 | 8.85 | 0.0915 | 5.54 |
| 0.1660 | 7.92 | | |
| 0.1908 | 7.50 | | |

трования обнаружено, что L-серин образует довольно устойчивые ассоциаты с сахарозой в водном растворе состава $x : y = 1 : 1$ и $1 : 2$. Как следует из данных табл. 2, присоединение второй молекулы сахарозы к молекуле аминокислоты менее энергетически выгодно, чем первой.

DL-Лейцин является алифатической аминокислотой, молекулы которой содержат большие неполярные группы. Коэффициент h_{xy} взаимодействия DL-лейцина с сахарозой также отрицательный, но меньший по величине по сравнению с L-серином, что, возможно, связано с дополнительным вкладом процесса дегидратации молекул аминокислоты и/или их гидрофобного взаимодействия с сахарозой.

Как следует из данных по калориметрическому титрованию, DL-лейцин также образует ассоциаты с сахарозой, но только состава $1 : 1$. Сравнивая термодинамические параметры образования межмолекулярных ассоциатов состава $1 : 1$ L-серина и DL-лейцина, можно предположить, что специфическое взаимодействие в указанных ассоциатах происходит по одним и тем же активным центрам. Однако неполярный углеводородный фрагмент молекулы DL-лейцина оказывает определенное влияние на указанные термодинамические характеристики. Отметим, что основной

Таблица 2. Термодинамические характеристики взаимодействия L-серина и DL-лейцина с сахарозой в воде при 298.15 К

| $-h_{xy}$, кДж/моль ² | Состав ассоциата | $K_{\text{стаб}}$, л/моль | $-\Delta H$, кДж/моль | $T\Delta S$, кДж/моль |
|-----------------------------------|------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| L-Серин | | | | |
| 8.51(0.20) | 1 : 1 | 370(7.5) | 4.38(0.40) | 10.3 |
| | 1 : 2 | 217(4.8) | 2.37(0.32) | 11.0 |
| DL-Лейцин | | | | |
| 5.42(0.29) | 1 : 1 | 393(2.5) | 4.01(0.26) | 10.8 |

Примечание. В скобках даны стандартные отклонения.

вклад в изменение энергии Гиббса при взаимодействии исследуемых аминокислот с сахарозой вносит энтропийная составляющая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
2. Лапшев П.В., Парфенюк Е.В., Куликов О.В. // Биофизика. 1996. Т. 41. № 6. С. 1157.
3. Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 795.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА СВЕТОПРОПУСКАНИЕ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

© 2003 г. Н. Н. Красиков

Ковровская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 24.05.2002 г.

Показано, что электрическое поле, действующее без контакта потенциалзадающих электродов и углеводородной жидкости, приводит к изменению светопропускания, которое свидетельствует о возникновении структур упорядочения протяженных молекул *n*-парафинов с преимущественной ориентацией продольных осей молекул перпендикулярно напряженности действующего поля, релаксирующих к изотропному состоянию после его отключения.

Электрическое поле оказывает поляризующее действие деформационного и ориентационного типов на жидкие среды, вследствие чего может проявиться оптическая анизотропия исходно изотропных сред. Отмеченные виды электрической поляризации отличаются высоким быстродействием. Так, например, эффект Керра позволяет изготавливать оптические затворы с инерционностью ниже 10^{-8} с [1, 2].

Результаты исследований электрических явлений в жидких средах обобщены в [3]. Нами предложено исследовать действие внешнего электрического поля на жидкости, когда верхний электрод отделен воздушной прослойкой, а нижний – стеклянным днищем, при этом отмечены электрические (изменение разности потенциалов) и электрооптические явления [4].

В данной работе исследовано электрическое поле от источника высокого напряжения (ВН) в индивидуальных неполярных средах, которые квалифицируются как химически чистые. Они представляют гомологический ряд предельных углеводородов с линейными молекулами, отличающимися длиной и массой, а также ϵ диэлектрической проницаемостью ϵ и показателем преломления n жидкостей. В поляризованном свете источника света исследовались *n*-гексан C_6H_{14} ($\epsilon = 1.890$, $n = 1.373$) и *n*-додекан $C_{12}H_{26}$ ($\epsilon = 2.010$, $n = 1.422$), дипольные моменты молекул обоих веществ полагаются близкими к нулю [5].

Как и ранее [4], в данной работе используется постоянное электрическое поле от источника ВН, действующее на жидкость, когда нет прямого контакта потенциалзадающих электродов и жидкости. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Основу ее составляет фотоэлектроколориметр КФК-2. В осветителе используется галогеновая лампа КГМ 6.3, в нем создается частично поляризованный свет. В измерительном блоке фотоколориметра

монтируется основная часть установки, содержащая два поляроида: один – на выходе осветителя (поляризатор), второй – на входе блока индикации (анализатор), электроды, создающие постоянное электрическое поле (вертикального направления в плоскости чертежа). Между ними размещается стеклянная ячейка с исследуемой жидкостью. Поляризатор и анализатор находятся в скрещенном состоянии (плоскости поляризации взаимно перпендикулярны), плоскость поляризации света первого совпадает с направлением поля ВН, а второго – перпендикулярна ему. Исходная жидкость характеризовалась затуханием света и минимальным показанием индицирующего фотоэлемента, соответствующим темновому току.

С целью увеличения чувствительности была выбрана оптимальная длина световой волны $\lambda = 670$ нм. Для индикации изменения светопропускания к выходу прибора был подключен высокочувствительный мультиметр АРРА-109, имеющий одновременно цифровую и аналоговую индикацию с номинальной погрешностью 0.06%. Помимо высокой чувствительности и низкой погрешности, прибор позволяет определить максимальное, минимальное и среднее значения измеряемых величин в течение задаваемого интервала времени; прибор эксплуатировался в диапазоне измерения

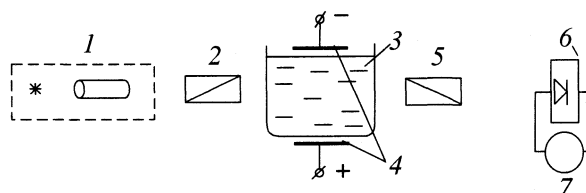


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – осветитель, 2 – поляризатор, 3 – ячейка с жидкостью, 4 – потенциалзадающие электроды, 5 – анализатор, 6 – индицирующее устройство (фотоэлемент), 7 – мультиметр АРРА-109.

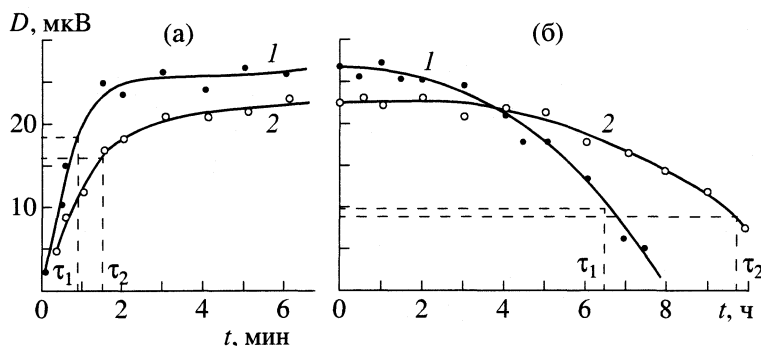


Рис. 2. Зависимости светопропускания D для $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (1) и $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (2) от времени t при действии поля (а) и после отключения поля (б); τ_1 и τ_2 – времена релаксации для этих жидкостей.

разности потенциалов порядка нескольких милливольт. Для предотвращения электрического пробоя в жидкости и корпусе фотоколориметра делалась дополнительная изоляция соответствующих компонентов установки.

Исследуемая жидкость заливалась в стандартную стеклянную ячейку длиной 30 мм, днище которой находилось на нижнем электроде, воздушный зазор между верхним электродом и уровнем жидкости составлял 5–6 мм. Питание на электроды подводилось от источника постоянного напряжения $U = 9.5$ кВ, верхний электрод имел знак “–”, нижний – “+”, температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Измерение действия поля осуществлялось в зависимости от времени с момента его включения. Фотоэлектроколориметр работал в непрерывном режиме при действии поля и периодически, по мере надобности отключался при изучении последствия, отличающегося существенно большей длительностью. Контроль стабильности работы установки осуществлялся по постоянству темнового тока КФК. Светопропускание жидкости характеризовалось по показаниям мультиметра (в мкВ).

Результат эксперимента представлен на рис. 2. При наблюдении объекта в скрещенных поляроидах характерно минимальное светопропускание в отсутствие внешнего воздействия (жидкость изотропна). Действие электрического поля на жидкость ведет к увеличению светопропускания, которое хоть и невелико, но возрастает до постоянного значения в течение нескольких минут (быстрее для коротких молекул C_6H_{14}). Отключение источника поля ведет к постепенному восстановлению исходного значения светопропускания изотропной жидкости, что происходит в течение нескольких часов (для $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ это время существенно больше).

В соответствии с теорией диэлектриков [6], времена релаксации τ_1 , τ_2 определяются в зависимости от предельного значения рассматриваемой величины, изменяющейся в e раз. Значения времен релаксации определены по графикам рис. 2:

$\tau_1 = 0.9$ мин и 6.5 ч для C_6H_{14} , $\tau_2 = 1.5$ мин и 9.6 ч для $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ соответственно в электрическом поле и после его отключения.

Экспериментально установленный эффект изменения оптической плотности жидкостей в результате воздействия внешнего постоянного электрического поля не может быть следствием деформационного (электронного) типа электрической поляризации, характерного для неполярных веществ и имеющего несоизмеримо малые времена релаксации (10^{-15} – 10^{-14} с) [6] по сравнению с установленными в опыте.

В соответствии с [5], можно предположить, что происходит вращение молекулярных фрагментов в пределах молекулы, когда из энергетически наиболее выгодных *транс*-изомеров (CH_2 -группы располагаются симметрично относительно оси) возникают *цис*-изомеры (с вынужденным нахождением этих групп по одну сторону оси). *Транс*-изомерия молекулы должна здесь сохраняться вследствие воздействия электрического поля по сравнению с энергией внутримолекулярного вращения [1]. Поэтому предположение об ориентации молекул за счет вращательного перераспределения внутри молекулы следует либо отвергнуть полностью, либо считать маловероятным.

Объяснение экспериментально установленного явления, по-видимому, следует искать в другом – в поведении электрических диполей CH_2 -групп ($\mu = 0.4$ D) в электрическом поле напряженностью E . Энергия W диполя μ в электрическом поле E составляет $W = -\mu E$ [1, 6]. Ориентация μ параллельно E даст минимум энергии – состояние устойчивого равновесия. Дипольные группы противоположного направления будут ориентированы противоположно E – максимум энергии W тоже отражает равновесие, хотя и неустойчивое. Любая другая ориентация дипольных CH_2 -групп будет невыгодна энергетически в рассматриваемом поле. Длина молекул, связанная с числом CH_2 -групп, определяет инерционность ориента-

ионного упорядочения в электрическом поле и после его отключения.

Предложенная модель поляризации неполярных углеводородных жидкостей с аномально большим временем релаксации является первым приближением, не претендующим на абсолютную однозначность. В частности, если ориентационно упорядоченные протяженные молекулы формируют ассоциативные образования, то необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия. Достоинством предложенного экспериментального метода является то, что при отсутствии электрического контакта электродов и жидкости исключаются все виды электропроводности (ток).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.
2. Мирошников М.М. Теоретические основы оптико-электронных приборов. Л.: Машиностроение, 1987.
3. Громов В.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1789.
4. Красиков Н.Н., Шуваева О.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1110.
5. Татевский В.М. Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1993.
6. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. С. 126.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.67

ВИСКОЗИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ
ВОСПРИИМЧИВОСТИ РАСТВОРОВ

© 2003 г. **В. П. Курбатов**, **Б. Д. Высоцкий**

Ростовский государственный университет

Поступила в редакцию 25.03.2002 г.

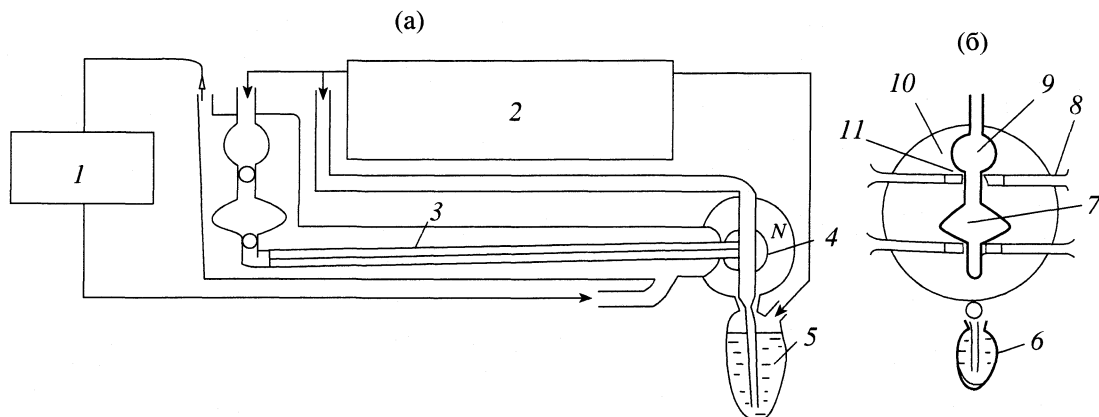
Изготовлен высокочувствительный вискозиметр для измерения удельной магнитной восприимчивости растворов с малой эффективной высотой рабочего столба жидкости, горизонтальным капилляром, автоматическим отсчетом времени, объемом исследуемого раствора 9 см³.

Удельная магнитная восприимчивость твердых веществ и растворов – важная характеристика соединений. Магнетохимические измерения обычно проводятся с помощью весов Фарадея или Гуи. Тем не менее, в работах [1, 2] было предложено измерение удельной магнитной восприимчивости растворов вискозиметрами с вертикальным капилляром. В [1] обсуждалась также возможность использования вискозиметра с малой высотой эффективного столба исследуемой жидкости и горизонтальным капилляром. Однако от такой конструкции авторы отказались, посчитав невозможным добиться достаточно высокой точности измерений.

Нами сконструирован и изготовлен высокочувствительный вискозиметр с горизонтальным капилляром диаметром 1.7 мм, длиной 360 мм, балластным объемом 2 см³, рабочим объемом 3.5 см³ и эффективной высотой рабочего столба жидкости 11 мм. Магниты вискозиметра работают в режи-

ме насыщения с магнитной индукцией 2.3 Тл. Датчиками для регистрации прохождения мениска вискозиметра служат инфракрасные фотодиоды АЛ107. Когда в вискозиметре находится жидкость, его трубки представляют собой короткофокусные линзы и перекрывают излучение; когда жидкость истекла, излучение проходит свободно к приемнику. Вискозиметр изображен на рисунке.

Вискозиметр работает при ~20°C с точностью ±0.03 с, а при ~60°C – ±0.1 с. Та же точность достигнута и для вискозиметра [1], однако, с использованием ручного секундомера. В работе [2] точность вискозиметра с автоматической регистрацией времени на порядок больше (±0.01 с). Однако она достигается в основном за счет работы только при одной температуре (20 ± 0.01°C). Для увеличения точности измерений авторы [1, 2] использовали также большие интервалы времени истечения жидкости (t = 300–400 с). В нашем вискозиметре это время не превышает 70 с. Разность



Вискозиметр для измерения удельной магнитной восприимчивости растворов; а – вид сбоку, б – вид сзади; 1 – термостат УТ-2/77 (Польша); 2 – устройство для работы в безкислородной среде, затыгивания исследуемого раствора в вискозиметр и свободного стекания раствора из вискозиметра; 3 – капилляр; 4 – полюсные наконечники магнитов; 5 – исследуемый раствор; 6 – сосуд для сбора исследуемой жидкости; 7 – рабочий объем вискозиметра; 8 – четыре трубочки для фотодиодов; 9 – балластный объем; 10 – термостатированная баня для вискозиметра; 11 – четыре фотодиода АЛ107.

времени истечения жидкости без поля и в поле (Δt) – основной параметр расчета удельной восприимчивости. В работе [2] $\Delta t = 3-4$ с, для нашего вискозиметра $\Delta t = 7-13$ с, что существенно повышает чувствительность прибора. Наш вискозиметр работает в атмосфере аргона, что исключает влияние атмосферного кислорода.

Сходимость результатов измерения удельной восприимчивости вискозиметрическим и весовыми методами Фарадея и Гуи составляет 99.3% (все три установки изготовлены в нашей лаборатории).

Следовательно, можно констатировать, что создан вискозиметр с горизонтальным капилляром и малой эффективной высотой столба исследуемой жидкости, разработан метод вискозиметрического определения удельной магнитной восприимчивос-

ти растворов, превосходящий зарубежные аналоги [1, 2]. Этот метод отличается высокой чувствительностью, позволяет измерять температурный ход магнитной восприимчивости в интервале температур 20–60°C.

Соавтор считает, что описанному вискозиметру следует присвоить имя профессора В.П. Курбатова, чьи идеи и творческие разработки воплощены в данном приборе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ikeda T., Yoshika H. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 13. P. 4392.
2. Sueoka K., Ikeda T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. № 8. P. 2124.

Сдано в набор 23.10.2002 г.

Подписано к печати 18.02.2003 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 9.0 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 368 экз.

Зак. 7120

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6