

ISSN 0044-4537

Том 78, Номер 6

Июнь 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 6 2004 Июнь

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

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, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторац,
А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*),
Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

© Российская академия наук, 2004 г.
© Редакция "Журнала физической химии" (составитель), 2004 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 6, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Энтальпии окисления биядерных комплексов молибдена(III) и молибдена(V) в водных растворах
А. А. Проявкин, И. А. Дементьев, А. О. Козин, Ю. В. Кондратьев, Д. В. Корольков 967
- Калориметрическое определение энтальпий смешения в тройной системе Ge–Mn–Y
Е. А. Белобородова, В. С. Судацкова, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова, В. Н. Дубина 974
- Термодинамические функции смешения и устойчивость твердых растворов в тройных системах на основе $A^{III}B^V$
Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, О. Н. Шумская 980
- Расчет концентрационной зависимости теплофизических свойств смесей вода–ацетон, ацетонитрил–бензол
И. А. Фахретдинов, Э. Р. Жданов 985
- Термодинамические параметры пересольватации ионов хлора и натрия в смесях вода–*n*-пропиловый спирт при 298.15 К
Т. И. Чанкина, С. А. Чуловская, В. И. Парфенюк 992
- Энтальпия образования и теплоемкость флогопита
Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, И. А. Киселева 997

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Закономерности переноса атома азота между комплексами марганца(V) и марганца(III) с порфиринами и тетраазапорфиринами
П. А. Стужин, Н. В. Решина, М. Е. Клюева, Е. В. Федотова 1002
- О влиянии взаимодействия частиц и формы поверхности на гетерогенное горение
Е. Р. Шукин 1009
- Жидкофазная гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле при низких температурах
М. А. Зуенко, М. П. Немцева, О. В. Лефедова, В. Н. Николаев 1015
- Исследование реакционной способности ионов Tc^+ и Tc_2^+ по отношению к углеводородам в газовой фазе методом ионно-циклотронного резонанса
В. Б. Гончаров 1021
- Моделирование реакции глутатиона с гидроксиметильным радикалом в воде комбинированными методами квантовой и молекулярной механики
А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, М. А. Князева 1028
- Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом
В. В. Азатян, Г. Г. Вагнер, Г. К. Ведешкин 1036

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Адиабатическая сжимаемость и некоторые особенности гидратации дипептидов в растворах
В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, В. В. Рябова 1045
- Расчет константы электролитической диссоциации фтористого водорода в расплавах NH_4F-HF переменного состава в интервале 360–420 К
В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, С. С. Суворов 1050
- Структурные параметры концентрированных водных растворов LiVg в экстремальных условиях
М. В. Федотова, А. А. Грибков, В. Н. Тростин 1053

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Расчет методом Монте-Карло энергетических и структурных характеристик водных растворов этанола

А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин 1062

Кластерное приближение и метод корреляционных функций для многоспиновых систем

С. И. Кубарев, И. С. Кубарева 1068

Механизм действия алюминийсодержащих активаторов в системах циглеровского типа

Л. Ю. Устынюк, Э. А. Фушман 1080

Колебательные спектры и поворотная изомерия молекулы β,β -диметилакролеина

В. И. Тюлин, Л. А. Королева, Л. Н. Баженова, С. В. Краснощеков, Л. С. Сурмина, В. В. Иванникова, Ю. А. Пентин 1088

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция желчных кислот на поверхности геминсодержащих кремнеземов

Л. А. Белякова, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, Д. Ю. Ляшенко, Л. Н. Бесараб, Н. В. Роик 1097

Хемосорбция ионов d -элементов желатин-иммобилизованным $Mn_2[Fe(CN)_6]$

О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева 1102

Динамика извлечения стронция из растворов сорбционно-реагентными материалами

А. П. Голиков, В. А. Авраменко, И. С. Бурков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, Т. А. Сокольницкая, А. А. Юхкам 1106

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Анализ динамики многокомпонентной сорбции солей металлов на слабоосновных анионитах с применением теории образования поверхностных комплексов

А. И. Калинин, В. Х. Хелль 1111

Хроматографическое удерживание и термодинамические характеристики адсорбции ряда органических соединений в области Генри на активном угле

И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин 1119

Системы ВЭЖХ и их использование в жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой

О. А. Шпигун, А. В. Пирогов, А. В. Иванов, Т. А. Марютина, С. Н. Игнатова 1124

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Теплоты взаимодействия D -мальтозы и сахарозы с ди- и трипептидами в водных растворах

И. Н. Межевой, В. Зеленкевич, М. Вшелака-Рылик, Е. В. Парфенюк, В. Г. Баделин 1130

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Физико-химические закономерности нуклеации частиц в безэмульгаторных эмульсионных процессах

А. В. Зуйков, Е. М. Морозова, О. П. Шапохина 1134

Изменение проводимости и спектра времен диэлектрической релаксации в процессе отверждения эпоксиаминной системы

Г. Ф. Новиков, И. А. Чернов, Т. Р. Дебердеев 1138

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Зависимость вязкости сжиженных инертных газов от температуры и давления

Е. Р. Лихачев 1142

Расчеты методом Монте-Карло структурных и температурных особенностей гидрофобной гидратации пропана <i>А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин</i>	1144
Новый метод модельного расчета предельных значений коэффициентов диффузии тетраалкиламмониевых ионов в тяжелой воде <i>Е. М. Кузнецова, М. В. Федяев</i>	1147
Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора азот–гелий <i>В. Г. Байдаков, А. М. Каверин</i>	1150

Contents

Vol. 78, No. 6, 2004

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Enthalpy of Oxidation of Molybdenum(III) and Molybdenum(V) Binuclear Complexes in Aqueous Solutions 967
A. A. Proyavkin, I. A. Dement'ev, A. O. Kozin, Yu. V. Kondrat'ev, and D. V. Korol'kov
- A Calorimetric Determination of the Enthalpies of Mixing in the Ge–Mn–Y Ternary System 974
E. A. Beloborodova, V. S. Sudavtsova, T. N. Zinevich, N. V. Kotova, and V. N. Dubina
- The Thermodynamic Functions of Mixing and Stability of Solid Solutions in Ternary Systems Based on A^{III}B^V 980
G. V. Semenova, T. P. Sushkova, and O. N. Shumskaya
- Calculations of the Thermophysical Properties of Water–Acetone and Acetonitrile–Benzene Mixtures 985
I. A. Fakhretdinov and E. R. Zhdanov
- The Thermodynamic Parameters of Resolution of Chlorine and Sodium Ions in Water–*n*-Propanol Mixtures at 298.15 K 992
T. I. Chankina, S. A. Chulovskaya, and V. I. Parfenyuk
- The Enthalpy of Formation and Heat Capacity of Phlogopite 997
L. V. Mel'chakova, L. P. Ogorodova, and I. A. Kiseleva
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Patterns of Nitrogen Atom Transfer between Manganese(V) and Manganese(III) Complexes with Porphyrins and Tetraazaporphyrins 1002
P. A. Stuzhin, N. V. Repina, M. E. Klyueva, and E. V. Fedotova
- On the Influence of Interparticle Interactions and the Shape of the Surface on Heterogeneous Burning 1009
E. R. Shchukin
- Liquid-Phase Hydrogenation of 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on Raney Nickel at Low Temperatures 1015
M. A. Zuenko, M. P. Nemtseva, O. V. Lefedova, and V. N. Nikolaev
- An Ion Cyclotron Resonance Study of the Reactivity of the Tc⁺ and Tc₂⁺ Ions Toward Hydrocarbons in the Gas Phase 1021
V. B. Goncharov
- A Simulation of the Reaction between Glutathion and the Hydroxymethyl Radical in Water by Combined Quantum and Molecular Mechanics Methods 1028
A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, and M. A. Knyazeva
- The Influence of Chemically Active Additives on Detonation in Mixtures of Hydrogen and Air 1036
V. V. Azatyan, G. G. Vagner, and G. K. Vedeshkin
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Adiabatic Compressibility and Some Special Features of the Hydration of Dipeptides in Solution 1045
V. N. Afanas'ev, E. Yu. Tyunina, and V. V. Ryabova
- Calculation of the Constant of the Electrolytic Dissociation of Hydrogen Fluoride in Compositionally Variable NH₄F–HF Melts over the Temperature Range from 360 to 420 K 1050
V. M. Vorotyntsev, G. M. Mochalov, and S. S. Suvorov

The Structural Parameters of Concentrated Aqueous Solutions
of LiBr under Extremal Conditions

M. V. Fedotova, A. A. Gribkov, and V. N. Trostin

1053

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Monte Carlo Calculations of the Energy and Structural Characteristics of Aqueous Ethanol

A. A. Atamas', N. A. Atamas', and L. A. Bulavin

1062

The Cluster Approximation and the Method of Correlation Functions for Multispin Systems

S. I. Kubarev and I. S. Kubareva

1068

The Mechanism of the Action of Aluminum-Containing Activators in Ziegler-Type Systems

L. Yu. Ustynyuk and E. A. Fushman

1080

The Vibrational Spectra and Rotational Isomerism of β,β -Dimethylacrolein

*V. I. Tyulin, L. A. Koroleva, L. N. Bazhenova, S. V. Krasnoshchekov,
L. S. Surmina, V. V. Ivannikova, and Yu. A. Pentin*

1088

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of Cholic Acids on the Surface of Hemin-Containing Silicas

*L. A. Belyakova, N. N. Vlasova, L. P. Golovkova,
D. Yu. Lyashenko, L. N. Besarab, and N. V. Roik*

1097

Chemisorption of *d*-Element Ions on Gelatin-Immobilized $Mn_2[Fe(CN)_6]$

O. V. Mikhailov and T. B. Tatarintseva

1102

Dynamics of Strontium Extraction from Solutions by Sorptive-Reactive Materials

*A. P. Golikov, V. A. Avramenko, I. S. Burkov, V. V. Zheleznov, E. V. Kaplun,
M. S. Palamarchuk, V. I. Sergienko, T. A. Sokol'nitskaya, and A. A. Yukhkam*

1106

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Analysis of the Dynamics of Multicomponent Sorption of Salts of Metals
on Weakly Basic Anionites within the Framework of the Surface Complexation Theory

A. I. Kalinichev and W. H. Hoell

1111

Chromatographic Retention and the Thermodynamic Characteristics of Adsorption
on an Active Carbon for a Number of Organic Compounds in the Henry Region

I. A. Bardina, N. V. Kovaleva, and Yu. S. Nikitin

1119

HPLC Systems and Their Use in Liquid Chromatography with Free Stationary Phase

O. A. Shpigun, A. V. Pirogov, A. V. Ivanov, T. A. Maryutina, and S. N. Ignatova

1124

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Heats of Interactions of D-Maltose and Saccharose
with Di- and Tripeptides in Aqueous Solutions

*I. N. Mezhevoi, V. Zelenkevich, M. Vshelaka-Rylik,
E. V. Parfenyuk, and V. G. Badelin*

1130

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Physicochemical Mechanisms of Nucleation in Emulsifier-Free Emulsion Polymerization

A. V. Zuikov, E. M. Morozova, and O. P. Shapokhina

1134

Changes in the Conductivity and Dielectric Relaxation
Time during the Curing of the Epoxyamine System

G. F. Novikov, I. A. Chernov, and T. R. Deberdeev

1138

SHORT COMMUNICATIONS

Dependence of the Viscosity of Liquefied Inert Gases on the Temperature and Pressure

E. R. Likhachev

1142

Monte Carlo Calculations of the Structural and Thermal Characteristics of the Hydrophobic Hydration of Propane	1144
<i>A. A. Atamas', N. A. Atamas', and L. A. Bulavin</i>	
A New Model for Calculating the Limiting Diffusion Coefficients for Tetraalkylammonium Ions in Heavy Water	1147
<i>E. M. Kuznetsova and M. V. Fedyaev</i>	
Capillary Constant and the Surface Tension for Nitrogen–Helium Solutions	1150
<i>V. G. Baidakov and A. M. Kaverin</i>	

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.77+541.115+546.77

**ЭНТАЛЬПИИ ОКИСЛЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
МОЛИБДЕНА(III) И МОЛИБДЕНА(V) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 2004 г. А. А. Проявкин, И. А. Дементьев, А. О. Козин, Ю. В. Кондратьев, Д. В. Корольков

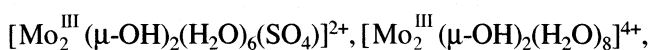
Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: koral@DK8181.spb.edu

Поступила в редакцию 20.02.2003 г.

На основе согласованных результатов измерения тепловых эффектов (методом калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта) многостадийных окислительно-восстановительных реакций в водных растворах и электронных спектров поглощения этих растворов установлены схемы последовательных превращений и определены энтальпии обменных и окислительно-восстановительных реакций с участием нескольких моно- и биядерных комплексов молибдена(III) и молибдена(V) с ацидолигандами. Экспериментально получена величина энергетической стабилизации биядерного комплекса молибдена(III) за счет образования связи металл–металл.

Моно- и полиядерные оксо- и гидроксикомплексы молибдена в различных степенях окисления с терминальными и мостиковыми лигандами (кислородными атомами и гидроксигруппами) являются главными фрагментами многих биологически активных соединений. Свойства таких соединений во многом определяются реакциями обмена лигандов, редокс-реакциями, реакциями деструкции кластерного ядра, в которых участвуют молибденовые комплексы. Ниже приведены результаты исследования многостадийных обменных и окислительно-восстановительных реакций биядерных комплексов молибдена(III) и (V)



$[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{ЭДТА})]^{2-}$, $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в кислых водных растворах. Для выявления последовательных стадий превращений этих комплексов в указанных средах изучены электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях с детальным анализом положения и интенсивностей полос и их изменений. Для прямого и надежного экспериментального определения энтальпийных характеристик обсуждаемых

реакций использован специально разработанный высокоинформативный метод – метод калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта; метод позволяет непосредственно следить за возникающими тепловыми эффектами при введении (в исследуемый раствор комплекса) реагента, взаимодействующего с исследуемым комплексом, и дает точную информацию о тепловых эффектах последовательных реакций, что делает его весьма эффективным применительно к изучению сложных равновесий в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация комплексов

Все исследованные соединения получены по известным методикам [1–3]. Содержание молибдена в комплексах проводили методом потенциометрического титрования [4], в качестве окислителя использовали бихромат калия. Содержание ЭДТА в комплексах определяли после окисления Mo(III) и Mo(V) титрованием раствором нитрата висмута [5] (табл. 1).

Таблица 1. Результаты химического анализа соединений молибдена

Соединение	M	Общее содержание Mo		[Mo ^V]	[Mo ^{III}]	[ЭДТА]	
		расчет	опыт			расчет	опыт
K ₃ MoCl ₆	425.95	22.52	22.48	–	22.44	–	–
Na ₂ [Mo ₂ O ₄ (ЭДТА)] · H ₂ O	608.17	31.05	31.01	30.98	–	46.61	46.41
K[Mo ₂ (OH) ₂ (CH ₃ COO)(ЭДТА)] · 2H ₂ O	647.98	30.46	30.41	–	30.33	45.72	45.63

Таблица 2. Спектральные характеристики водных растворов молибденовых комплексов

Комплекс	Растворитель	λ , нм	$\epsilon_{\text{теор}}$, л/(моль см)	$\epsilon_{\text{эксп}}$, л/(моль см)
$[\text{MoCl}_6]^{3-}$	12М HCl	525	34 [6]	32 ± 3
$[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1М H_2SO_4	400	18 [6]	20 ± 2
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{ЭДТА})]^{2-}$	H_2O	400	350 [1]	320 ± 20
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2.5М H_2SO_4	400	98 [1]	94 ± 6
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})]^-$	H_2O	620	94 [2]	97 ± 6
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1М H_2SO_4	651	86 [7]	89 ± 5

Электронные спектры поглощения комплексов

Спектральные исследования комплексов проводили на спектрофотометре СФ-14 в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Для приготовления растворов комплексов Mo(III) и Mo(V) растворители кипятили на воздухе с последующим охлаждением до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ в токе аргона. Полученные результаты и соответствующие литературные данные представлены в табл. 2.

Калориметрические измерения

Калориметрические измерения проводились на микрокалориметре Кальве, модифицированном Ю. В. Кондратьевым с сотр. [8]. Конструкция использованного в работе дифференциального диатермического калориметра позволяет проводить исследования в режиме как порционного, так и непрерывного ввода титранта в одну или две ячейки. В качестве подающего устройства использовали поршневой насос со скоростью перемещения поршня 1 см/ч. Подача титранта в ячейки осуществлялась из шприцев объемом 10 мл через стеклянный капилляр длиной 1 м. Рабочий объем ячейек 50 мл, все измерения проводили при температуре 25.2°C .

Работу калориметра характеризуют два основных теплофизических параметра: постоянная калориметра k (В/Вт), а также постоянная времени τ (с), характеризующая быстродействие прибора.

Измерение величины k (калибровку прибора) проводили в двух режимах: постоянного тепловыделения (k_1) и порционного тепловыделения (k_2). Измеренные данными способами значения совпали с хорошей точностью:

$$k_1 = (1.56 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ Дж/(В мин)},$$

$$k_2 = (1.55 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ Дж/(В мин)}.$$

Величина τ , рассчитанная из соотношения $\tau = t/\ln 2$, где t (с) – время полуотклонения пера самописца, не превышает 300 с.

Для определения скорости подачи титранта в калориметрическую ячейку насос, подающий раствор титранта, калибровали весовым методом. Для этого насос заполняли водой при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ (плотность воды определяли по таблице

[9]). Расчет ошибки производили на основании распределения Стьюдента (доверительная вероятность 0.99) [10]. Скорость подачи титранта: $v = 1.1362 \pm 0.0059$ мл/ч.

Для определения энтальпийных характеристик реакций использовали два метода: калориметрию растворения и дифференциальное калориметрическое титрование. При проведении калориметрического титрования навеску комплекса помещали в калориметрический стакан, после чего туда наливали пипеткой аликвоту деаэрированного растворителя. Стакан устанавливали в калориметр для термостатирования до установления теплового равновесия. Растворы комплексов дополнительно защищали слоем силиконового масла, которое наливали поверх раствора в калориметрический стакан. В это время соответствующим раствором титранта заполняли шприц насоса. По достижении теплового равновесия в ячейках включали электродвигатель редуктора, и после установлении равномерного вытекания раствора титранта из капилляра, последний опускался в калориметрический стакан через тонкую стеклянную трубку.

При проведении опытов по измерению энтальпий растворения навеску комплекса помещали в тефлоновую ампулу, которую затем герметизировали. Масса навески подбиралась таким образом, чтобы концентрация растворенного вещества в конечном растворе не превышала 0.01 моль/л. В калориметрический стакан помещали аликвоту деаэрированного растворителя, в крышку стакана ввинчивали приготовленную ампулу и устанавливали стакан в калориметр для термостатирования. По достижении теплового равновесия дно ампулы выбивали с помощью стеклянной трубки.

Расчет энтальпийных характеристик

При проведении калориметрического титрования величину энтальпии изучаемых реакций рассчитывали двумя методами: численным интегрированием дифференциальной кривой титрования, отнесенной к 1 молю комплекса, а также отнесением количества теплоты, выделившегося в единицу времени (тепловая мощность) к количеству поданного вещества.

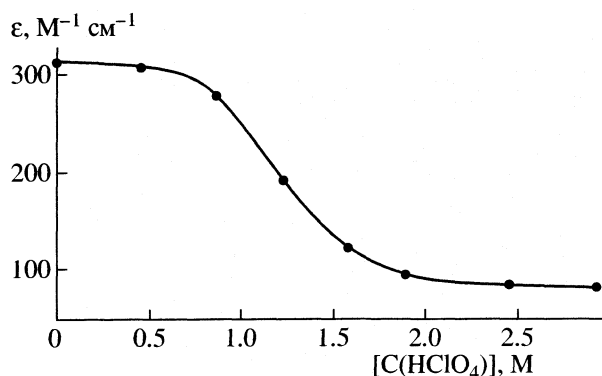


Рис. 1. Изменение молярного коэффициента экстинкции (при 400 нм) раствора $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{ЭДТА})]^{2-}$ при изменении концентрации хлорной кислоты; ϵ – молярный коэффициент экстинкции.

При измерении тепловых эффектов растворения величину энтальпии рассчитывали методом численного интегрирования дифференциальной кривой титрования, отнесенной к 1 молю комплекса. В условиях, когда концентрации растворенных веществ не превышают 0.01 моль/л, тепловые эффекты разбавления незначительны, что позволяет ими пренебречь.

Погрешности экспериментов определялись на основе общей теории ошибок косвенных измерений [10]. В общем виде связь между ошибками в определении прямых и косвенных величин принимает вид дифференциального уравнения

$$y \pm dy = f(x_1 \pm dx_1; x_2 \pm dx_2; \dots; x_n \pm dx_n).$$

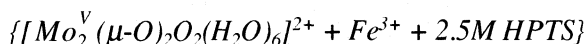
Обозначая абсолютные ошибки как δ_y и δ_x , можно записать:

$$\delta_y = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \delta_{x_1} \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \delta_{x_2} \right| + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \delta_{x_n} \right|,$$

где $|\partial f/\partial x_n|$ – частные производные функции нескольких переменных $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ по всем аргументам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система



Биядерный комплекс молибдена(V)

$[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с двумя мостиковыми и двумя терминальными атомами кислорода в дуюдерной кластерной группе $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2]$ образуется при растворении $\text{Na}_2[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{edta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2.5M растворе *n*-толуолсульфокислоты (HPTS). Сайкс с сотр. показали [1], что при увеличении концентрации кислоты (HClO_4 , H_2SO_4 , HPTS) в раство-

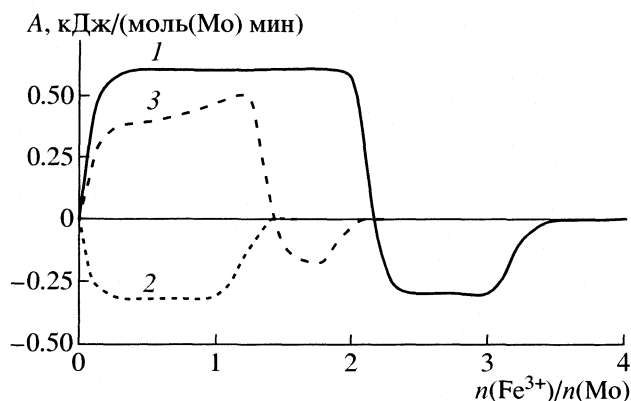
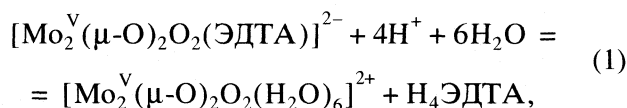


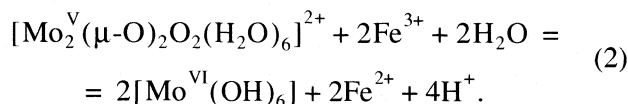
Рис. 2. Кривые калориметрического титрования комплексов молибдена раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. 1 – 0.007M $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ раствором 0.124M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2.5M H_2SO_4); 2 – 0.006M $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ раствором 0.098M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (1M H_2SO_4); 3 – 0.006M $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$ раствором 0.098M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (1M H_2SO_4); A – тепловая мощность.

ре происходит быстрая равновесная реакция отщепления $[\text{ЭДТА}]^{4-}$ с образованием соответствующего биядерного аквакатиона молибдена(V)



что подтверждается изменениями в видимом спектре раствора. Увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению молярного коэффициента экстинкции при $\lambda = 400$ нм с 320 ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л) до 100 л/(моль см) ($[\text{H}^+] = 2$ моль/л), рис. 1. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты в растворе изменения в спектре поглощения отсутствуют, что свидетельствует о полном протекании реакции протонирования анионов $[\text{ЭДТА}]^{4-}$. Энтальпия этого процесса составляет $\Delta H_{298}^{\circ}(1) = -19 \pm 1$ кДж.

При калориметрическом титровании раствора комплекса $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ раствором сульфата железа(III) в 2.5M HPTS наблюдается только один эндоеффект (рис.2), обусловленный протекающей реакцией окисления



Величины этого эндоеффекта, рассчитанные двумя способами (методом численного интегрирования и отнесением количества теплоты, выделившегося в единицу времени, к количеству поданного вещества) практически совпадают и да-

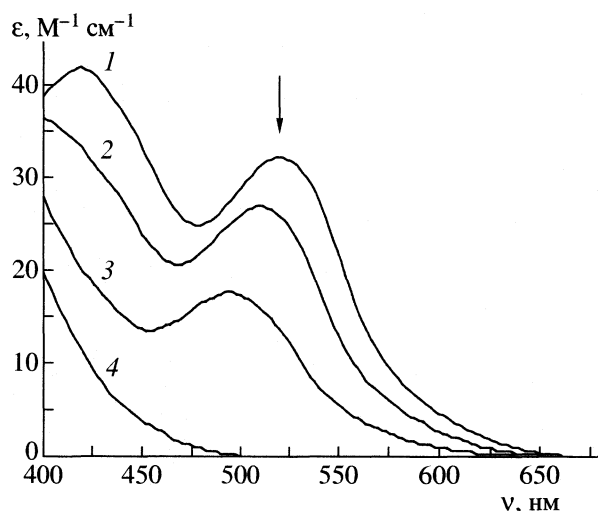


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ в 1М H_2SO_4 . Временной интервал с момента приготовления раствора (ч): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 4; 4 – 24; ν – длина волны, ϵ – молярный коэффициент экстинкции.

ют энтальпию этой реакции окисления $\Delta H_{298}^\circ (2) = +40 \pm 2$ кДж.

Система $\{[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 2.5 \text{ M HPTS}\}$

Раствор моноядерного комплекса молибдена(III) $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в 2.5 М НPTS образуется при растворении $\text{K}_3\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ в 2.5 М НPTS. В этих условиях комплексный анион $[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ ($\lg K_{\text{уст}} = 5.06$, [11]) разлагается по реакции



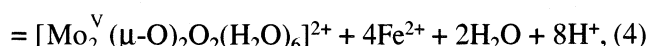
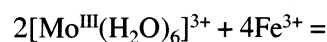
что подтверждается экспериментальной зависимостью видимого спектра поглощения раствора $\text{K}_3\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ в 2.5 М НPTS от времени (рис.3). В начальный момент (после приготовления раствора) спектральные характеристики раствора аналогичны имеющимся в литературе для комплексного аниона $[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ [6]. С течением времени наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при $\lambda = 420$ и $\lambda = 520$ нм, которые являются характерными для комплексного аниона $[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$. По истечении 24 ч спектральные изменения прекращаются, конечный спектр идентичен

Таблица 3. Спектральные характеристики растворов $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{MoCl}_6]^{3-}$

Комплексный ион	λ , нм	ϵ , л/(моль см) [6]	$\epsilon_{\text{эксп}}$, л/(моль см)
$[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	400	18	20
$[\text{MoCl}_6]^{3-}$	420.525	48.34	43.32

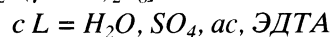
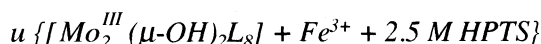
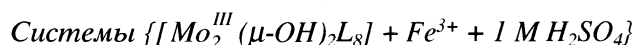
спектру $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; это и доказывает полноту протекания реакции гидратации (табл. 3).

При calorиметрическом титровании раствора $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 2.5 М НPTS установлено, что в этой системе протекают два последовательных процесса (рис.2). Первый процесс сопровождается экзоэффектом и заканчивается при добавлении в систему двух молей железа(III) в расчете на один моль молибденового комплекса. На основании литературных данных [12], а также результатов проведенного (одновременно с calorиметрическим) потенциометрического титрования, можно утверждать, что на первой стадии в растворе протекает реакция окисления моноядерного комплекса молибдена(III), приводящая к образованию биядерного комплекса молибдена(V)



$$\Delta H_{298}^\circ (4) = -144 \pm 4 \text{ кДж.}$$

При продолжении calorиметрического титрования происходит дальнейшее окисление молибдена: биядерный комплекс молибдена(V) окисляется до моноядерного комплекса молибдена(VI) по уже описанной выше реакции (2) с близкой энтальпией окисления ($\Delta H_{298}^\circ (2) = +38 \pm 2$ кДж).

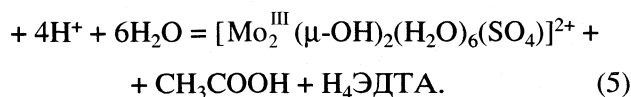


Биядерный комплекс молибдена(III) $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$ с двумя мостиковыми OH-группами и двумя мостиковыми атомами кислорода в двуядерной кластерной группе $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2]$ образуется при растворении $\text{K}[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 М серной кислоте. В [7, 13] показано, что при увеличении концентрации кислоты (HCl, H_2SO_4 , НPTS) во внутренней сфере исходного комплекса происходит замена ацетат- и ЭДТА-анионов на молекулы воды с образованием биядерного аквакатиона молибдена(III). В растворе серной кислоты продуктом гидратации исходного $\text{K}[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является монозамещенный аквакатион $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$:



Таблица 4. Спектральные характеристики растворов комплексов $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})]^-$ и $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$

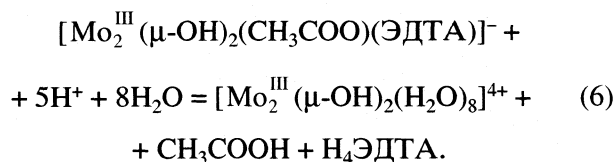
Комплексный ион	$\lambda_{\text{теор}}$, нм	$\lambda_{\text{эксп}}$, нм	$\epsilon_{\text{теор}}$, л/(моль см)	$\epsilon_{\text{эксп}}$, л/(моль см)
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})]^-$	620	622	94	97
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$	651	654	86	89



Спектр поглощения раствора $\text{K}[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})]$ в 1М H_2SO_4 идентичен описанному в литературе спектру $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$ [7], что свидетельствует о существовании в растворе только комплекса $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$, табл. 4.

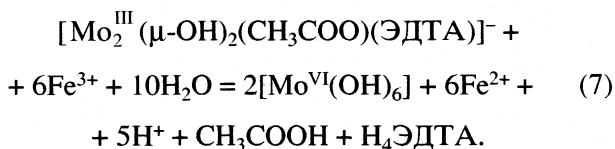
Кривая калориметрического титрования монозамещенного комплекса $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$ представлена на рис. 2.

В 2.5 М НРТС происходит полная гидратация исходного комплекса $\text{K}[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и образуется полностью замещенный аквакатион $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$



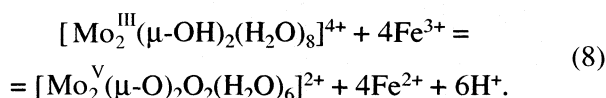
Энтальпия этого процесса составляет $\Delta H_{298}^\circ(6) = -31 \pm 1$ кДж.

В той же 2.5М НРТС исходный $\text{K}[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ окисляется сульфатом железа(III) до соединения молибдена(VI):



Энтальпия этого процесса окисления $\Delta H_{298}^\circ(7) = -60 \pm 1$ кДж.

В [14] доказано, что трехвалентное железо окисляет полностью замещенный комплекс $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ до $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



На основе анализа снятой кривой калориметрического титрования (рис.2) не удалось однозначно определить тепловой эффект этой реакции. Поэтому величина энтальпии реакции окисления (8) рассчитана из термохимического цикла (рис. 4), составленного, во-первых, из определенных выше энтальпий растворения $\text{K}[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ЭДТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{ЭДТА})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2.5М НРТС с образованием участвующих в реакции (8) биядерных комплексов $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ и $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ соответственно и, во-вторых, из энтальпий их окисления трехвалентным железом в тех же растворах. Такой термохимический цикл вполне корректен, поскольку окисление биядерных комплексов молибдена(III) и молибдена(V) в обоих случаях происходит с образованием только $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{OH})_6]$. Рассчитанная таким образом энталь-

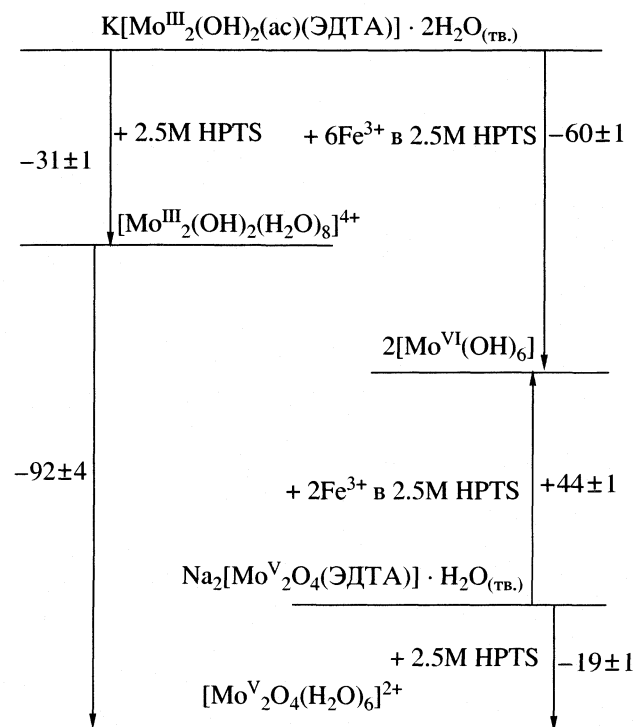


Рис. 4. Энтальпии растворения и окисления (кДж) биядерных комплексов молибдена(III) и молибдена (V) в 2.5М НРТС

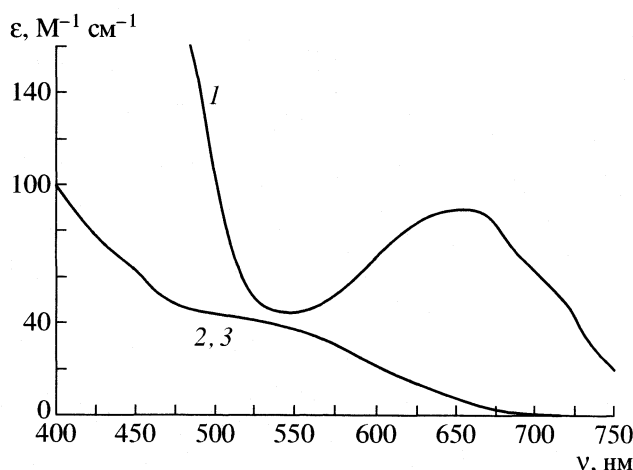
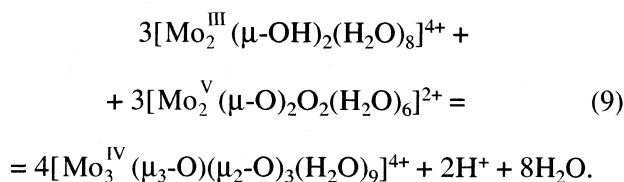


Рис. 5. Изменение электронного спектра поглощения $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$ при титровании сульфатом железа(III). Соотношение количеств реагирующих веществ (моль Fe^{3+} /моль Мо) равно: 1 – 0; 2 – 1.2; 3 – 2. Обозначения см. рис. 3.

пия реакции окисления (8) составляет $\Delta H_{298}^\circ(8) = -92 \pm 4$ кДж.

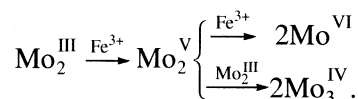
Анализ результатов калориметрического титрования биядерного комплекса молибдена(III) $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$ раствором сульфата железа(III) приводит к заключению о том, что в кислых водных растворах происходит также взаимодействие биядерных комплексов молибдена(III) и молибдена(V) с образованием “промежуточного” аквакомплекса молибдена(IV) $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, в структуре которого помимо трех дважды мостиковых кислородных атомов есть и трижды мостиковый атом кислорода [15]:



Образование такого комплекса молибдена(IV) подтверждается изменениями в спектре поглощения исходного раствора (рис.5). При добавлении к исходному раствору ≈ 1.2 моля трехвалентного железа в расчете на один моль молибдена происходит полное исчезновение полосы поглощения на длине волны 630 нм, характерной для комплекса $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$, и появляется полоса на длине волны 500 нм, характерная для трехядерного комплекса молибдена(IV) $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ [16]. При дальнейшем прибавлении раствора железа(III) спектральные

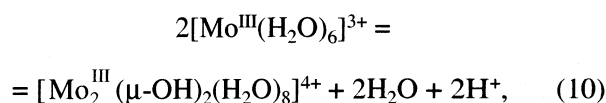
изменения не происходят, поскольку комплекс $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ устойчив по отношению к процессу окисления трехвалентным железом в кислом водном растворе [17]. В то же время образовавшийся первоначально комплекс молибдена(V) $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окисляется далее трехвалентным железом, как было показано выше, до $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{OH})_6]$.

В целом в исследуемых растворах одновременно протекают несколько последовательно-параллельных процессов, а именно: реакции (8), (2), (9); это можно отобразить следующей схемой:



Энтальпия димеризации комплекса $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

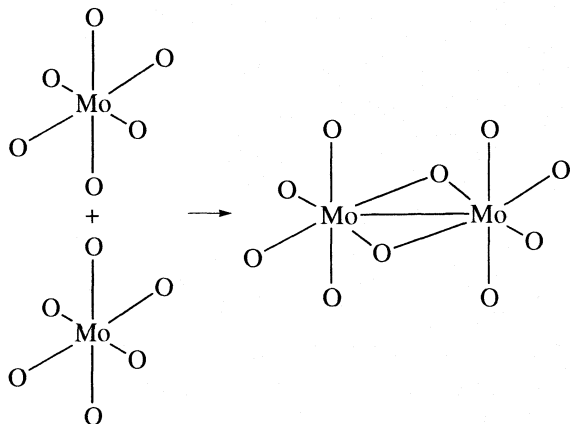
Экспериментально определенные величины энтальпий реакций окисления моноядерного комплекса молибдена(III) $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и его биядерного комплекса $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ сульфатом железа(III) в кислых растворах до одного и того же биядерного комплекса молибдена(V) $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (-144 ± 4 кДж для реакции (4) и -92 ± 4 кДж для реакции (8) соответственно) позволяют оценить нижний предел для величины энтальпии димеризации моноядерного комплекса молибдена(III) до соответствующего биядерного



$$\Delta H_{298}^\circ(10) = -52 \pm 8 \text{ кДж.}$$

Таким образом, образование димера молибдена(III) из двух мономерных молекул происходит с экзоэффектом. Это, безусловно, определяется прежде всего образованием кратной связи металл–металл [18] в электронной структуре биядерного (кластерного) комплекса $[\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$. Разумеется, величину этого экзоэффекта не следует относить лишь к энергии связей металл–металл в двуядерном кластере $[\text{Mo}_2^{\text{III}}]$, поскольку в молекулярном превращении (10) одновременно с образованием связей металл–металл происходят перестройки других связей, образуемых центральными атомами со своими терминальными и мостиковыми лигандами, а именно: вместо исчезающих 12-ти терминальных связей между атомами Мо и молекулами H_2O в двух мономерных молекулах в образующемся двуядерном кластере

возникают восемь аналогичных связей и четыре связи каждого из двух атомов Мо с двумя мостиковыми ОН-группами. Это наглядно видно из приведенной ниже структурной схемы.



Но, тем не менее, можно полагать, что энергия связей металл–металл в этом двухядерном кластере близка указанной величине энтальпии.

Итак, с использованием предварительно разработанной нами методики [19] калориметрического измерения тепловых эффектов многостадийных окислительно-восстановительных реакций в водных растворах при одновременном исследовании электронных спектров поглощения этих растворов установлены схемы последовательных превращений и определены энтальпии окислительно-восстановительных реакций с участием моно- и биядерных комплексов молибдена(III) и молибдена(V). Сопоставление энтальпий реакций окисления соответственных моноядерного и биядерного комплексов молибдена(III) позволило оценить энтальпию димеризации и тем самым получить прямое экспериментальное доказательство энергетической стабилизации биядерного комплекса молибдена(III) за счет образования связей металл–металл в его электронной структуре, что ранее было выявлено в качественной (скорее, в полуколичественной) форме на основании результатов квантовохимических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sasaki Y., Sykes A. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1473.
2. Shibahara T., Sykes A. G. // Ibid 1974. P. 1468.
3. Руководство по неорганическому синтезу: Т. 5/Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 360.
4. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. Москва: Изд. АН СССР. 1960. С. 300.
5. Сусленникова В. М., Киселева Е. К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. С. 240.
6. Kustin K., Toppen D. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P.2851.
7. Ardon M., Pernick A. // Ibid. 1974. V. 13. P.2275.
8. Голубев Б.А., Кондратьев Ю.В., Шейтельман Б.И. Дифференциальный микрокалориметр А. С. 1283553 № 3937336 от 07.08.1985. Оpubл. 15.10.1986.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1962. С. 288.
10. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. С. 168.
11. Чичирова Н. Д., Сальников Ю. И. // Изв. вузов, Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 4. С. 14.
12. Richens D. T., Harmer A. M., Sykes A. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 2099.
13. Козин А. О. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. СПбГУ. 2001. 16 с.
14. Harmer A. M., Sykes A. G. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 3963.
15. Souchay P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P.1307.
16. Ojo J. F., Sasaki Y., Taylor R. S., Sykes A. G. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 1006.
17. Harmer M. A., Richens D. T., Soares A. B., et al. // Ibid. 1981. V. 20. P. 4155.
18. Richens D. T., Sykes A. G. // Comments Inorg. Chem. 1981. V. 1. P.141.
19. Козин А. О., Дементьев И. А., Кондратьев Ю. В. // Вестн. Санкт-Петербургского университета. Сер. 4: Физика, химия. 2000. Вып. 2. С. 116.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ СМЕШЕНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ge–Mn–Y

© 2004 г. Е. А. Белобородова, В. С. Судацова, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова, В. Н. Дубина

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 18.03.2003 г.

С использованием высокотемпературного изопериболического калориметра измерены парциальные энтальпии смешения иттрия в тройной системе Ge–Mn–Y при 1774 К вдоль семи лучевых сечений с соотношением атомных долей германия и марганца, равным 0.85/0.15, 0.7/0.3, 0.6/0.4, 0.5/0.5, 0.4/0.6, 0.3/0.7 и 0.2/0.8 в интервале концентраций иттрия $0 < x_Y < 0.4–0.6$, а также парциальная энтальпия смешения марганца вдоль лучевого сечения с соотношением атомных долей германия и иттрия 0.65/0.35 до мольной доли марганца 0.5. Интегральные энтальпии смешения рассчитаны из парциальных для компонентов по методу Даркена. Показано, что с введением иттрия при переходе от двойной системы Ge–Mn к тройной Ge–Mn–Y экзотермические эффекты сплавообразования значительно возрастают. Установлено, что существенное влияние на термодинамические свойства тройных сплавов оказывает межатомное взаимодействие в двойных системах Ge–Y и Ge–Mn, причем в первой – определяющее.

Информация о термодинамических свойствах сплавов системы Ge–Mn–Y в настоящее время отсутствует. Имеются лишь сведения о структурных и магнитных параметрах антиферромагнитного соединения YMn_2Ge_2 ($T_\Theta = 385$ К, $T_N = 395$ К, $\mu_{эф} = 3.8 \mu_B/\text{моль}$) [1].

В данной работе впервые с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра исследованы теплоты смешения компонентов в системе Ge–Mn–Y при температуре 1774 К вдоль семи сечений с постоянным соотношением атомных долей германия и марганца $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.2/0.8, 0.3/0.7, 0.4/0.6, 0.5/0.5, 0.6/0.4, 0.7/0.3$ и 0.85/0.15 в интервале концентраций иттрия $0 < x_Y < 0.4–0.6$, а также вдоль лучевого сечения с соотношением германия и иттрия $x_{Ge}/x_Y = 0.65/0.35$ до $x_{Mn} = 0.5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструкция высокотемпературной калориметрической установки, созданной на кафедре физической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, и методика проведения эксперимента описаны в работах [2–5]. Экспериментально определяли парциальные энтальпии смешения переохлажденного жидкого иттрия $\Delta \bar{H}_Y$ с расплавами состава Ge_xMn_{1-x} и парциальную энтальпию смешения марганца $\Delta \bar{H}_{Mn}$ с расплавом состава $Ge_{0.65}Y_{0.35}$ при 1774 К.

Опыты проводили в атмосфере аргона высокой чистоты. Использовали германий марки ГПЗ-1 (99.999%), марганец электролитический (99.99%),

итрий марки “Дистиллат иттрия ИтМД-2” (99.999 %). Как эталонное вещество использовали вольфрам класса А-2 (99.96%). Методика проведения эксперимента заключалась в том, что после расплавления германия в алундовом тигле, профутованном оксидом иттрия (для предотвращения взаимодействия с редкоземельным металлом), и нагревания его в среде очищенного аргона до заданной температуры в тигель вводили восемь навесок германия из барабанного дозатора для калибрования калориметра. Затем постепенно вводили в расплав от шести до 13 навесок марганца до получения сплава с заданным соотношением атомных долей германия и марганца в соответствии с диаграммой состояния системы Ge–Mn [6]. Далее в исследуемый расплав постепенно вводили от 15 до 31 навески иттрия и восемь образцов вольфрама как эталонного вещества для окончательной калибровки калориметра. В барабанном дозаторе все образцы находились при комнатной температуре. Масса германия в тигле колебалась в зависимости от состава исходного двойного сплава от 0.4064 до 0.9246 г. Масса вводимых в расплав образцов менялась от 0.0154 до 0.0938 г (германий), от 0.0191 до 0.1495 г (марганец), от 0.0173 до 0.2230 г (итрий) и от 0.1809 до 0.2290 г (вольфрам). Навески компонентов были взяты с точностью ± 0.0001 г.

При введении каждого образца регистрировали соответствующие кривые теплообмена, по площадям полученных фигур рассчитывали: для образцов германия и вольфрама – константы калориметра, для образцов марганца и иттрия – парциальные энтальпии смешения компонентов.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений (2) и (3) системы Ge–Mn–Y при 1774 К для гомогенных тройных расплавов

$x_{\text{Ge}}/x_{\text{Mn}}$	a	b	c	d	a'	b'	c'	d'	e'
0.85/0.15	244.62	163.28	1933.97		5.25	244.62	81.64	644.66	
0.7/0.3	217.92	172.61	1179.42		13.59	217.92	86.30	393.14	
0.6/0.4	223.39	143.17	718.54		18.34	223.39	71.58	239.51	
0.5/0.5	237.27	-261.03	2869.26	5098.21	21.37	237.27	-130.51	956.42	1274.55
0.4/0.6	237.00	52.73	-1404.55		22.17	237.00	26.37	-468.18	
0.3/0.7	161.26	-502.47	6109.53	17404.64	20.48	161.26	-251.23	2036.51	4351.16
0.2/0.8	43.73	-307.58	569.14		16.22	43.73	-153.79	189.71	

Зависимость константы калориметра от массы расплава аппроксимировали линейной функцией по МНК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворение образцов иттрия в расплавах $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ при температуре 1774 К сопровождалось значительными экзотермическими эффектами в начале эксперимента и резким переходом к малым эндотермическим эффектам при окончании опыта.

Парциальную энтальпию смешения компонентов рассчитывали по уравнению:

$$\Delta \bar{H}_i = -\Delta H_{298}^T - \frac{k}{n_i} \int_0^{\tau_{\infty}} \Delta T dt, \quad (1)$$

где n_i – число молей вводимой добавки; ΔH_{298}^T – изменение энтальпии нагревания 1 моля добавки от стандартной температуры до температуры опыта; k – коэффициент теплообмена калориметра; τ_{∞} – время возвращения температуры расплава к равновесной, $\Delta T(t)$ – разность между температурой тигля в данный момент времени и равновесной температурой тигля, t – время. Необходимые данные для расчета высокотемпературных составляющих энтальпий компонентов брали из справочника [7].

Из найденных значений $\Delta \bar{H}_i$ рассчитывали значения a_i -функции для компонентов ($a_i = \Delta \bar{H}_i / (1 - x_i)^2$). Ее концентрационную зависимость вдоль каждого сечения аппроксимировали полиномом по МНК. Оптимальную степень полинома подбирали с помощью критерия Фишера [8]. Концентрационную зависимость $\Delta \bar{H}_Y$ описывали следующим полиномом

$$\Delta \bar{H}_Y, \text{ кДж/моль} = (1 - x_Y)^2 (-a - bx_Y - cx_Y^2 + dx_Y^3), \quad (2)$$

коэффициенты которого приведены в табл. 1.

Для $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$ концентрационная зависимость имеет вид

$$\Delta \bar{H}_{\text{Mn}} = (1 - x_{\text{Mn}})^2 (-20.24 - 170.83x_{\text{Mn}} + 446.75x_{\text{Mn}}^2)$$

Совокупность значений парциальных энтальпий смешения компонентов, экспериментально полученных и рассчитанных в области гомогенности расплавов по аппроксимирующим полиномам для округленного состава, показана на рис. 1.

Интегральные энтальпии смешения рассчитывали из парциальных по методу Даркена:

$$\Delta H = (1 - x_i) \left(\int_{x_i=0}^{x_i} \alpha_i dx_i + \Delta H_{x_i=0} \right),$$

где x_i – мольная доля компонента (иттрия или марганца); $\Delta H_{x_i=0}$ – интегральная энтальпия смешения граничной двойной системы $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ (или $\text{Ge}_x\text{Y}_{1-x}$) по данным работ [9, 11] соответственно.

Аппроксимирующий полином для интегральной энтальпии смешения ΔH в исследуемой системе для различных значений $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Mn}}$, имеет вид

$$\Delta H, \text{ кДж/моль} = (1 - x_Y) (-a' - b'x_Y - c'x_Y^2 - d'x_Y^3 + e'x_Y^4), \quad (3)$$

коэффициенты $a'-e'$ приведены в табл. 1. Для $x_{\text{Ge}}/x_Y = 0.65/0.35$

$$\Delta H = (1 - x_{\text{Mn}}) (-85.19 - 20.24x_{\text{Mn}} - 85.42x_{\text{Mn}}^2 + 148.92x_{\text{Mn}}^3).$$

Рассчитанные по полученным полиномам для округленного состава парциальные для иттрия и марганца и интегральные энтальпии смешения с доверительными интервалами, соответствующими двум среднеквадратичным отклонениям α_i -функции, представлены в табл. 2 и 3.

Как видно из рис. 1 (а-ж) и табл. 2, парциальные энтальпии смешения иттрия $\Delta \bar{H}_Y$ для всех ис-

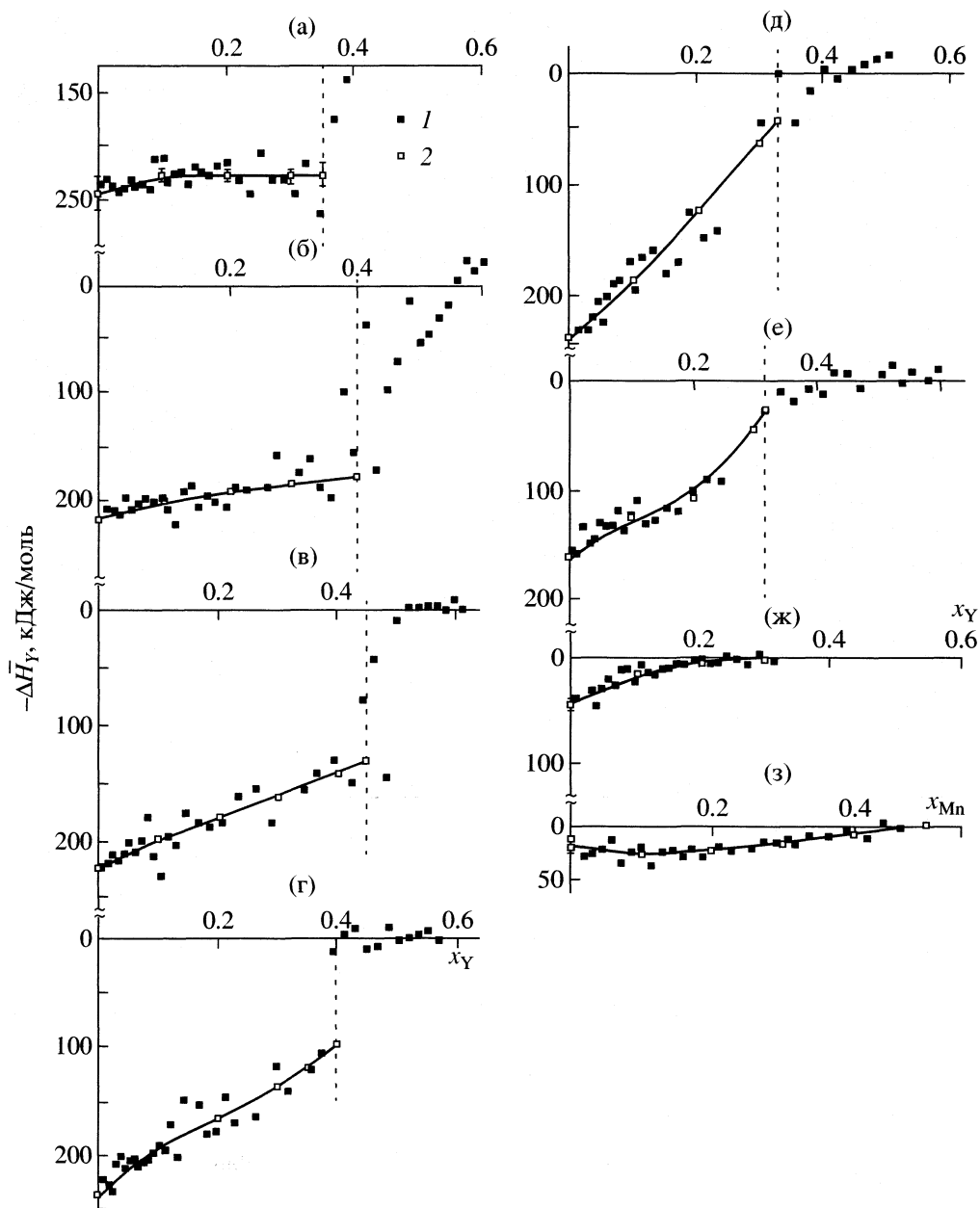


Рис. 1. Концентрационные зависимости парциальных энтальпий смешения иттрия $\Delta\bar{H}_Y$ в расплавах тройной системы Ge–Mn–Y при 1774 К вдоль лучевого сечения $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.85/0.15$ (а), $0.7/0.3$ (б), $0.6/0.4$ (в), $0.5/0.5$ (г), $0.4/0.6$ (д), $0.3/0.7$ (е); $0.2/0.8$ (ж); $-\Delta\bar{H}_{Mn}$ вдоль лучевого сечения $x_{Ge}/x_Y = 0.65/0.35$; 1 – эксперимент, 2 – расчет по аппроксимирующему полиному для округленного состава; слева от вертикальной пунктирной прямой – гомогенный расплав.

следованных сплавов отрицательны в исследуемой области концентраций и уменьшаются по абсолютной величине с ростом атомной доли иттрия. С увеличением содержания марганца в исходном двойном сплаве Ge_xMn_{1-x} экзотермические тепловые эффекты смешения иттрия постепенно уменьшаются по абсолютной величине, следует также отметить изменение угла наклона кривых $\Delta\bar{H}_Y$. Наибольшие экзотермические зна-

чения $\Delta\bar{H}_Y$ выявлены вдоль лучевого сечения с $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.85/0.15$. Практически на всех исследованных сечениях тройной системы Ge–Mn–Y с $x_{Ge}/x_{Mn} = \text{const}$ в области составов $x_Y = 0.3\text{--}0.4$ наблюдается резкое изменение хода концентрационных зависимостей парциальных для иттрия энтальпий смешения с уменьшением $\Delta\bar{H}_Y$ до нуля, что позволяет сделать вывод об изменении фазового состава расплавов исследованных сечений с

Таблица 2. Значения $\Delta\bar{H}_Y$ и ΔH (кДж/моль) в системе Ge–Mn–Y при 1774 К для сечений с различными отношениями x_{Ge}/x_{Mn} (стандартное состояние – переохлажденный жидкий иттрий) для гомогенных тройных расплавов

x_Y	$-\Delta\bar{H}_Y \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$	x_Y	$-\Delta\bar{H}_Y \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$
$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.85/0.15$			$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.5/0.5$		
0.0	244.62 ± 16.21	5.25 ± 0.47	0.2	165.79 ± 11.30	55.37 ± 4.44
0.1	227.03 ± 6.25	28.06 ± 1.12	0.3	136.98 ± 9.61	67.41 ± 5.64
0.2	226.97 ± 5.70	50.08 ± 1.82	0.4	8.14 ± 7.85	74.39 ± 6.69
0.3	229.15 ± 7.04	72.37 ± 3.39	$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.4/0.6$		
0.35	227.59 ± 10.60	83.53 ± 6.07	0.0	237.00 ± 28.45	22.17 ± 1.99
$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.7/0.3$			0.1	184.87 ± 12.43	41.10 ± 3.19
0.0	217.93 ± 32.99	13.59 ± 1.22	0.2	122.50 ± 13.18	53.50 ± 4.97
0.1	200.06 ± 8.11	32.98 ± 2.01	0.3	61.99 ± 10.40	58.11 ± 6.03
0.2	191.76 ± 7.24	51.02 ± 2.84	0.4	12.07 ± 6.82	54.75 ± 6.06
0.3	184.17 ± 7.54	68.15 ± 4.19	$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.3/0.7$		
0.4	171.24 ± 9.17	83.84 ± 4.81	0.0	161.26 ± 32.84	20.48 ± 1.84
$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.6/0.4$			0.1	125.31 ± 11.53	32.13 ± 2.96
0.0	223.39 ± 19.00	18.34 ± 1.65	0.2	106.18 ± 11.67	41.61 ± 4.46
0.1	198.36 ± 8.02	37.47 ± 2.39	0.3	44.32 ± 8.85	46.19 ± 5.25
0.2	179.69 ± 8.56	54.23 ± 3.53	0.32	25.79 ± 6.21	45.87 ± 5.54
0.3	162.19 ± 6.45	68.78 ± 4.07	$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.2/0.8$		
0.4	142.42 ± 7.74	80.68 ± 6.41	0.0	43.73 ± 8.45	16.22 ± 1.46
0.45	131.08 ± 9.83	85.35 ± 9.29	0.1	15.12 ± 2.84	17.32 ± 1.64
$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.5/0.5$			0.2	3.19 ± 2.49	16.27 ± 1.85
0.0	237.27 ± 30.56	21.37 ± 1.92	0.3	1.31 ± 3.52	14.44 ± 2.66
0.1	190.16 ± 11.24	40.16 ± 3.00			

$x_{Ge}/x_{Mn} = 0.85/0.15$ – $0.3/0.7$. Исключение составляет сечение 0.2/0.8, примыкающее к граничной двойной системе Mn–Y.

Парциальная энтальпия смешения марганца в расплаве тройной системы Ge–Mn–Y существенно менее экзотермична и характеризуется монотонным уменьшением величины $\Delta\bar{H}_{Mn}$ практически до нуля при $x_{Mn} = 0.5$.

Как видно из рис. 2 и табл. 2 и 3, интегральные энтальпии смешения ΔH в системе Ge–Mn–Y отрицательны во всей исследованной концентрационной области и по абсолютной величине растут при переходе от сечения с $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.2/0.8$ к сечению $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.85/0.15$ от $\Delta H_{max} = -17.32$ кДж/моль для сечения с $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.2/0.8$ до значений ~ -84 кДж/моль для сечений с $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.6/0.4$ – $0.85/0.15$. При увеличении содержания германия в исходном двойном сплаве экстремальные значения ΔH на лучевых сечениях тройной системы в исследованном концентрационном интервале смещаются в область сплавов, богатых иттрием.

На рис. 3 представлены изолинии интегральной энтальпии смешения в системе Ge–Mn–Y с шагом 10 кДж/моль, а также нанесены исследованные сечения. Наблюдается удовлетворительное согласие значений интегральной энтальпии

Таблица 3. Значения $\Delta\bar{H}_{Mn}$ и ΔH (кДж/моль) в системе Ge–Mn–Y при 1774 К для сечения с $x_{Ge}/x_Y = 0.65/0.35$ при 1774 К

x_{Mn}	$-\Delta\bar{H}_{Mn} \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$
0.0	20.24 ± 8.16	85.19 ± 4.53
0.1	26.62 ± 3.20	79.13 ± 4.48
0.2	23.39 ± 2.85	73.17 ± 4.52
0.3	15.33 ± 2.16	66.45 ± 4.50
0.4	6.16 ± 2.07	58.45 ± 4.82
0.5	-1.51 ± 3.15	49.03 ± 6.55

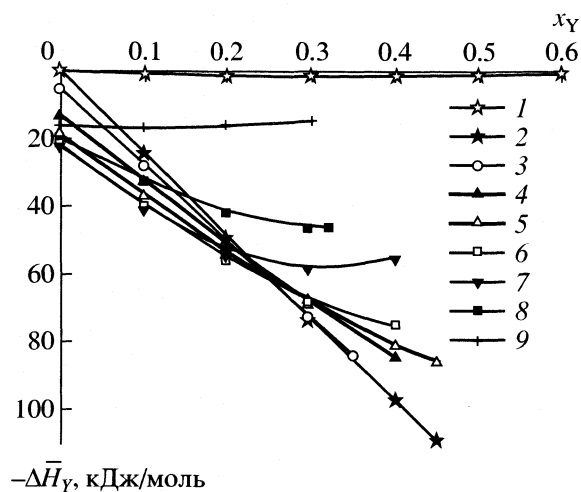


Рис. 2. Интегральная энтальпия смешения в расплавах систем: 1 – Ge–Y [11], 2 – Mn–Y [10] и Ge–Mn–Y ($x_{\text{Ge}}/x_{\text{Mn}} = 0.85/0.15$ (3), $0.7/0.3$ (4), $0.6/0.4$ (5), $0.5/0.5$ (6), $0.4/0.6$ (7), $0.3/0.7$ (8) и $0.2/0.8$ (9) при 1774 К.

смешения по сечениям, исходящим из различных базисных двойных систем (Ge–Mn и Ge–Y), что свидетельствует о достоверности полученных нами величин ΔH .

Все три граничные двойные системы, образующие указанную тройную, характеризуются отрицательными отклонениями от идеальных растворов. При этом наименьшие отклонения наблюдаются в системе Mn–Y ($\Delta H_{\text{экстр}} = -1.8 \pm 0.2$ кДж/моль при $x_Y = 0.32$) [11], а наибольшие – в системе Ge–Y ($\Delta H = -108$ кДж/моль при $x_Y = 0.4$) [10]. Как видно из рис. 3, значителен влияние на ход изолиний ΔH оказывает взаимодействие компонентов в граничной двойной системе Ge–Y. В этой системе в области $0.35 < x_Y < 0.65$ существуют соединения Y_5Ge_3 , плавящееся конгруэнтно при 2238 К, и четыре соединения: Y_5Ge_4 , $Y_{11}Ge_{10}$, YGe и Y_2Ge_3 , распадающиеся перитектически при 2218, 2173, 2003 и 1733 К соответственно [6].

В соответствии с таким поведением компонентов в граничных двойных системах наблюдается закономерное уменьшение отрицательных значений ΔH по мере уменьшения соотношения $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Mn}}$. Наибольшим взаимодействием компонентов характеризуются сплавы, относящиеся к сечениям $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Mn}} = 0.85/0.15$ – $0.6/0.4$ при x_Y от 0.3 до 0.4.

Из рис. 3 видно, что для сплавов, близких к германиевому углу системы Ge–Mn ($0 < x_{\text{Mn}} < 0.4$), введение иттрия приводит к быстрому увеличению экзотермических тепловых эффектов сплавообразования, тогда как замена атомов германия на атомы марганца приводит к постепенному ослаблению взаимодействия компонентов по сравнению с граничной системой Ge–Y. С добавлением

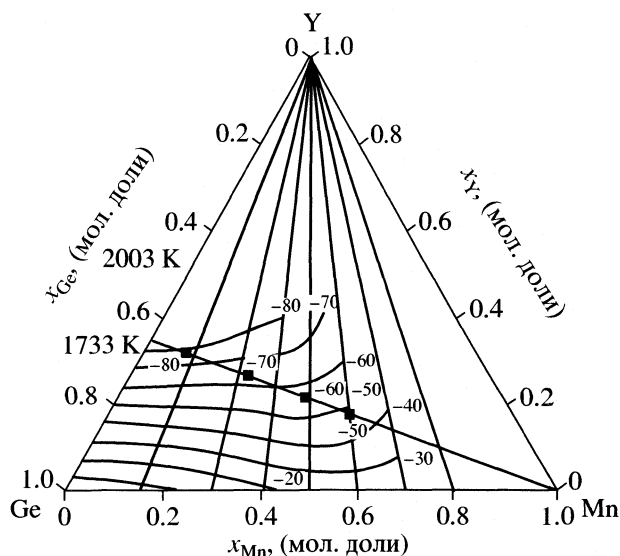


Рис. 3. Изолинии интегральной энтальпии смешения (кДж/моль) в жидких сплавах тройной системы Ge–Mn–Y при 1774 К.

иттрия при переходе от двойной системы Ge–Mn к тройной Ge–Mn–Y экзотермические тепловые эффекты постепенно увеличиваются. Это свидетельствует об усилении межатоминого взаимодействия в тройной системе Ge–Mn–Y по сравнению с взаимодействием компонентов в исходных двойных сплавах Ge_xMn_{1-x} .

Со стороны германия изолинии ΔH почти параллельны стороне Ge–Mn до сечения $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Mn}} = 0.6/0.4$, для сплавов, богатых марганцем, экспериментальные изолинии ΔH имеют вогнутую форму, обусловленную, по-видимому, изменением структуры жидких сплавов системы Ge–Mn в данной области концентраций (начиная с $x_{\text{Mn}} = 0.45$), о чем свидетельствует асимметричный характер кривой интегральной избыточной энтропии смешения в системе Ge–Mn. Интересно, что в этой области рентгеноструктурным и нейтронно-дифракционным методами при 80 и 293 К было обнаружено соединение YMn_2Ge_2 [1]. Тот факт, что установленная экспериментально максимальная интегральная энтальпия смешения тройной системы Ge–Mn–Y меньше, чем аналогичная величина в системе Ge–Y (-108 кДж/моль), свидетельствует об отсутствии тройных взаимодействий в системе Ge–Mn–Y при 1774 К в исследованной области концентраций.

Таким образом, установленный в данной работе калориметрическим методом концентрационный ход изменения интегральной энтальпии смешения ΔH в расплавах тройной системы Ge–Mn–Y при 1774 К свидетельствует о том, что на термодинамику сплавообразования в жидкой фазе в исследованной области концентраций значительное влияние оказывает характер взаимодействия

компонентов в двойных системах Ge–Y и Ge–Mn, причем в первой – определяющее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siek S., Szytula A.* // *Solid State Commun.* 1981. V. 39. № 7. P. 863.
2. *Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А.* // *Укр. хим. журн.* 1987. Т. 53. № 8. С. 795.
3. *Белобородова Е.А., Каниболоцкий Д.С., Зиневич Т.Н., Котова Н.В.* // *Порошк. металлургия.* 1999. № 7/8. С. 68.
4. *Белобородова Е.А., Каниболоцкий Д.С., Зиневич Т.Н. и др.* // *Расплавы.* 1999. № 4. С. 22.
5. *Дубина В.Н., Белобородова Е.А., Зиневич Т.Н., Котова Н.В.* // Там же. 2002. № 4. С. 63.
6. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Спр. в 3 т. под общ. ред. Н.П. Лякишева.* М.: Машиностроение, 1997.
7. *Худсон Д.* *Статистика для физиков.* М.: Мир, 1970. 296 с.
8. *Киреев В.А.* *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.* М.: Химия, 1975. 520 с.
9. *Шлапак А.Н., Белобородова Е.А., Баталин Г.И.* // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1978. Т. 14. № 6. С. 992.
10. *Белобородова Е.А.* *Взаимодействие компонентов бинарных жидких сплавов германия с p-, d- и f-металлами периодической системы: Автореф. дис. ... докт. хим. наук.* Киев, 1987.
11. *Валишев М.Г., Сидоров О.Ю., Колесников С.П. и др.* // *Расплавы.* 1990. № 6. С. 90.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 54–171:546.682

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ $A^{III}B^V$

© 2004 г. Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, О. Н. Шумская

Воронежский государственный университет

E-mail: galsemenova@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

По результатам расчета двумя независимыми методами установлены координаты скрытых областей распада твердых растворов в четырех квазибинарных системах на основе соединений $A^{III}B^V$. На основании результатов расчета термодинамических функций установлен определяющий вклад энтальпии упругих напряжений в избыточную энергию Гиббса этих систем.

Развитие современных электронных технологий обуславливает потребность в новых материалах с широким спектром специфических свойств. В связи с этим все большее применение находят многокомпонентные твердые растворы, в том числе на основе соединений типа $A^{III}B^V$. Однако известно, что при температурах ниже солидуса возможен нежелательный распад твердых растворов, приводящий к изменению эксплуатационных характеристик материала, в связи с чем актуальна оценка стабильности применяемых твердых растворов.

Известные трудности получения гомогенных кристаллов твердых растворов $A^{III}Sb_{1-x}As_x$ [1] и вид диаграмм состояния этих квазибинарных систем (наблюдаются так называемый “провисший солидус”, несимметричность линий ликвидуса и солидуса) [2] позволяют предположить возможность распада данных твердых растворов при субсолидусных температурах.

Цель настоящей работы – оценка стабильности тройных твердых растворов в системах $A^{III}B^V-C^V$ с участием мышьяка и сурьмы на основе двух независимых расчетных методов: с использованием модельных приближений теории растворов и в соответствии с так называемой “физической концепцией” твердых растворов [3], позволяющей учесть вклад упругих напряжений в энергию Гиббса кристалла.

Возможность распада непрерывных твердых растворов на две сосуществующие фазы различного состава можно прогнозировать по виду кривых концентрационной зависимости относительной интегральной молярной энергии Гиббса (G^M -кривых). Условия равновесия фаз α и β , на которые распадается квазибинарный твердый раствор, определяются системой уравнений

$$\partial G^{M(\alpha)}(x)/\partial x = 0, \quad \partial G^{M(\beta)}(x)/\partial x = 0, \quad (1)$$

где $G^M(x)$ – энергия Гиббса смешения твердой фазы:

$$G^M(x) = x(1-x)W_S(x, T) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (2)$$

$W_S(x, T)$ – энергия взаимодействия (параметр взаимодействия) в твердой фазе. Удовлетворительное описание твердой фазы в изучаемых системах может быть получено в приближении теории регулярных растворов [4].

После преобразований системы уравнений (1) с учетом (2) условия равновесия фаз можно записать следующим образом:

$$RT \ln x_\alpha + W_S x_\beta^2 = RT \ln x_\beta + W_S x_\alpha^2, \quad (3)$$

где x_α и x_β – содержание (мол. доли) второго бинарного соединения в фазах α и β , на которые распадается квазибинарный твердый раствор.

По уравнению (2) была рассчитана концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения твердой фазы для различных значений температуры (G^M - x -кривые твердых растворов InSb–InAs приведены для примера на рис. 1). Решение уравнения (3) дает положение координат купола распада – бинадаль. При расчете использовали следующие значения W_S (Дж/моль): 9418.5 (InSb–InAs); 16744 (GaSb–GaAs); 12600 (InAs–GaAs); 7980 (InSb–GaSb) [2]. Результаты расчета бинадальных кривых для четырех квазибинарных систем представлены на рис. 2.

При расчете концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения $G^M(x)$ с использованием соответствующего параметра взаимодействия в твердой фазе учитывается лишь “химический” вклад в энергетику образования твердого раствора. В то же время изменение энергии Гиббса за счет упругих напряжений при образовании твердого раствора может быть значительным. Кроме того, предположение об идеальности энтропии

смешения в соответствии с моделью регулярных растворов несколько завышает теоретические оценки G^M , и эти факторы необходимо учесть. Сделать это позволяет методика расчета [3], в соответствии с которой неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих не взаимодействующих подсистем: а) атомных полиэдров среднего размера при $T = 0$ К, образующих решетку идеального по периодичности кристалла; б) статистических смещений центров “реальных” атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; в) фононов; г) термически возбужденных электронов (“физическая концепция” твердого раствора). Выражение для энергии Гиббса твердого раствора в этом случае имеет вид

$$G(x, T) = H^0(x) + G_{\text{упр}}(x, T) + G_{\text{вибр}}(x, T) + G_{\text{эл}}(x, T) - TS_{\text{конф}}(x), \quad (4)$$

где $H^0(x)$ – энергия химической связи атомов в кристаллической решетке при 0 К. Все остальные компоненты энергии соответствуют перечисленным выше независимым подсистемам; формулы для их расчета приведены в [3, 5]. (В работе [5] по аналогичной методике рассчитаны термодинамические функции смешения твердых растворов $\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x$, полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными).

Так как электронная составляющая энергии Гиббса в полупроводниковых твердых растворах очень мала по сравнению с остальными слагаемыми формулы (4), она нами не учитывалась. Необходимые для расчета характеристики соединений (a – параметр решетки, Θ – температура Дебая, γ_r – константа Грюнайзена, α_L – линейный коэффициент термического расширения, E – модуль Юнга) представлены в табл. 1.

Для построения концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения квазибинарных твердых растворов необходимо предварительно рассчитать избыточную энтропию смешения и энтальпию смешения:

$$S^E(x, T) = S^{\text{изб}}(x, T) - [x_B S_B + x_A S_A], \quad (5)$$

$$H^E(x, T) = \Delta H^0(x) + H_{\text{вибр}}^E(x, T) + H_{\text{упр}}^E(x, T), \quad (6)$$

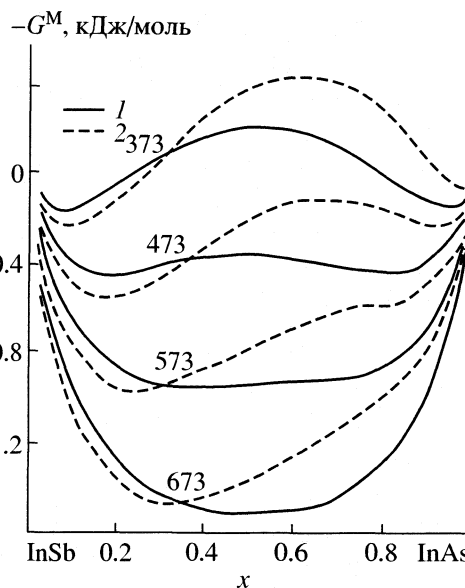


Рис. 1. Концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения сплавов $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ при различных температурах (К): 1 – расчет по теории регулярных растворов; 2 – расчет в соответствии с “физической концепцией” твердого раствора.

где S_A и S_B – энтропии бинарных соединений, образующих твердый раствор, при температуре T ; $S_{\text{изб}}(x, T)$ – избыточная энтропия твердого раствора:

$$S^{\text{изб}}(x, T) = S_{\text{вибр}}(x, T) + S_{\text{упр}}(x, T) = -\partial G_{\text{вибр}}/\partial T - \partial G_{\text{упр}}/\partial T, \quad (7)$$

$$H_{\text{вибр}}^E(x, T) = \partial(G_{\text{вибр}}/T)/\partial(1/T) - [x_B H_{\text{вибр}} + x_A H_{\text{вибр}}], \quad (8)$$

$$H_{\text{упр}}^E(x, T) = H_{\text{упр}}(x, T) = \partial(G_{\text{упр}}/T)/\partial(1/T). \quad (9)$$

Расчет по формулам (4)–(9) позволяет определить вклад различных составляющих энтропии и энтальпии в величину избыточной энергии Гиббса смешения фаз, построить G^M - x -кривые и по точкам перегиба на последних установить границы области расслоения в твердой фазе (рис. 2). Результаты расчета термодинамических функций представлены в табл. 2, 3.

Таблица 1. Характеристики бинарных соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

Параметр	InSb	InAs	GaSb	GaAs
Θ , К [2]	205 [6]	251	261	346
E , ГПа [7]	62	79.7	85.2	116
a , нм [2]	0.64794	0.60584	0.60959	0.56532
$\alpha_L \times 10^6$, К [6]	4.67	4.68	6.10	5.39
γ_r [8]	0.55	0.67	0.87	1.0

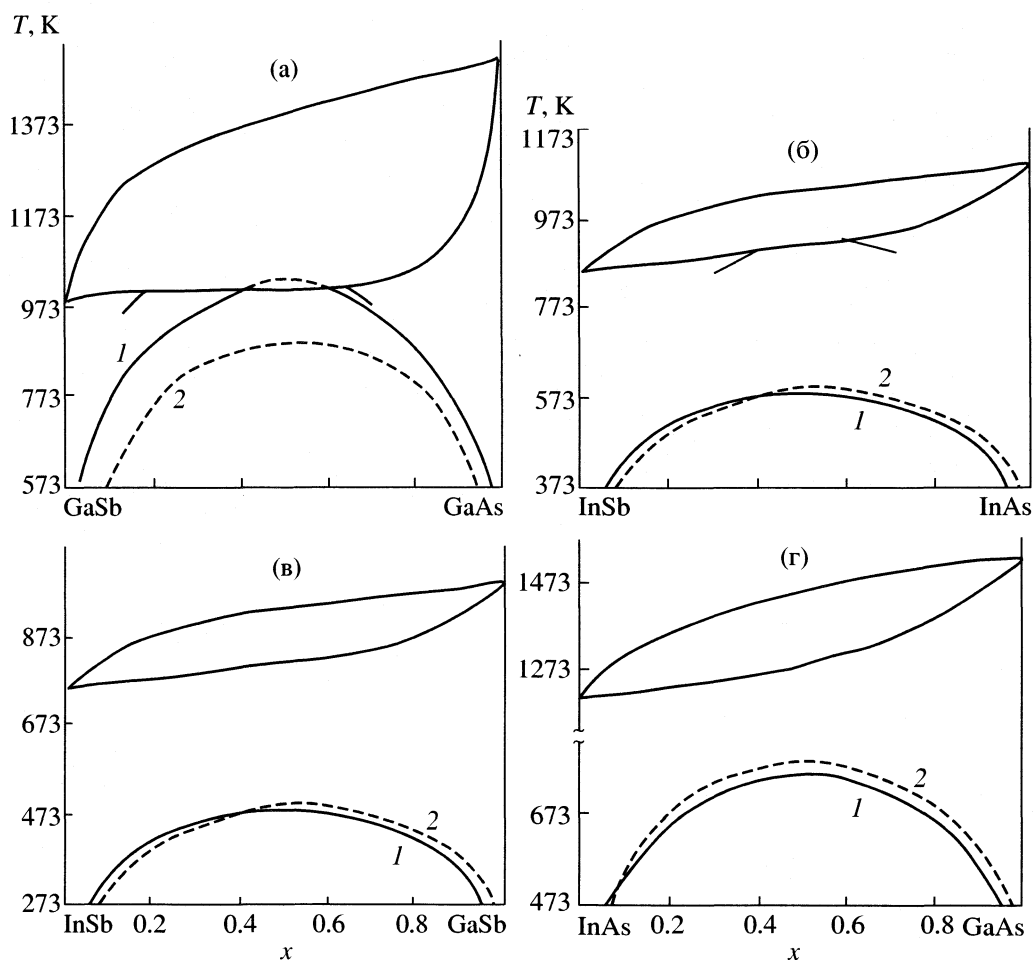


Рис. 2. Кривые распада твердых растворов $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ (а), $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ (б), $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ (в), $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (г); 1, 2 – см. рис. 1.

Результаты расчета двумя независимыми методами указывают на возможность распада твердых растворов при температурах ниже солидуса во всех рассмотренных системах. Наиболее ярко эта тенденция выражена в случае растворов с анионным замещением $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ и $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$, при этом температурный интервал стабильного существования гомогенных твердых растворов увеличивается при переходе от $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ к $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ (рис. 2, а, б). Критическая температура имеет следующие значения: в $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x \sim 870$ К, в $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x \sim 600$ К.

В системах с катионным замещением InSb-GaSb и InAs-GaAs купол распада твердых растворов расположен значительно ниже солидуса (рис. 2, в, г), что указывает на их большую стабильность. Для этих систем наблюдается очень хорошее соответствие результатов расчета по модели регулярных растворов и расчета с учетом упругих напряжений.

Бинодальные кривые, рассчитанные в соответствии с “физической концепцией” твердых

растворов, являются немного асимметричными, смещенными по составу в сторону компонента с меньшим периодом решетки, G^M -кривые, построенные с учетом упругих напряжений, также обладают асимметрией (рис. 1). Таким образом, твердый раствор, образующийся на основе соединения с большим периодом решетки, стабилен в большом концентрационном интервале.

Общим недостатком модельного описания твердых растворов является отсутствие учета различия молярных объемов компонентов, поскольку внимание уделяется лишь чисто “химическому” фактору – различию энергий взаимодействия атомов того или иного сорта. Второй подход, представленный в настоящей работе, позволил не только избежать этого недостатка, но и вскрыть влияние каждой составляющей избыточной энергии Гиббса, приводящей к отклонению от идеальности.

Результаты расчета концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций смешения твердых растворов (табл.2, 3) пока-

Таблица 2. Термодинамические функции (Дж/моль; S_i^E в Дж/(моль К)) твердых растворов в системе InSb–InAs (x , мол. доли InAs)

x	$-H_{\text{вibr}}^E \times 10^3$	$H_{\text{упр}}^E$	$-S_{\text{вibr}}^E$	$S_{\text{упр}}^E$	$-TS^E$	G^E	$-G^M$
$T = 373 \text{ K}$							
0.02	0.22	155.8	0.004	0.001	1.6	157	146
0.10	1.01	746.3	0.020	0.002	6.9	753	254
0.20	1.79	1394.5	0.036	0.003	12.0	1407	144
0.30	2.35	1918.0	0.046	0.005	15.3	1933	-40
0.40	2.68	2290.8	0.053	0.007	16.9	2308	-222
0.50	2.78	2487.6	0.054	0.009	17.0	2505	-356
0.60	2.66	2483.8	0.052	0.009	15.7	2499	-414
0.70	2.32	2255.9	0.045	0.009	13.2	2269	-376
0.80	1.77	1780.7	0.034	0.008	9.6	1790	-239
0.90	0.99	1035.9	0.019	0.005	5.2	1041	-33
0.98	0.21	231.5	0.004	0.001	1.1	233	71
$T = 773 \text{ K}$							
0.02	0.13	155.8	0.004	0.001	3.2	160	471
0.10	0.59	746.3	0.020	0.002	14.4	761	1337
0.20	1.05	1394.6	0.036	0.004	24.8	1429	1795
0.30	1.38	1918.2	0.046	0.006	31.6	1950	1974
0.40	1.58	2291.0	0.053	0.007	34.9	2326	1997
0.50	1.64	2487.7	0.054	0.009	35.0	2523	1930
0.60	1.57	2484.0	0.052	0.010	32.4	2516	1807
0.70	1.37	2256.1	0.045	0.010	27.2	2283	1641
0.80	1.04	1780.8	0.034	0.008	19.8	1801	1414
0.90	0.59	1036.0	0.019	0.005	10.6	1047	1042
0.98	0.13	231.5	0.004	0.001	2.2	234	396

зывают, что в изучаемых системах имеет место положительное отклонение от идеальности. Определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения G^E вносит положительная энтальпия смешения. При этом упругая составляющая $H_{\text{упр}}^E$ значительно превышает вибрационную составляющую $H_{\text{вibr}}^E$ избыточной энтальпии смешения. Наиболее сильно эти величины различаются в твердых растворах $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ (на 6 порядков), за счет того, что эта система характеризуется наименьшими значениями параметров Θ , $\alpha_{\text{л}}$, $\gamma_{\text{г}}$ (см. табл. 1), которые и определяют величину $H_{\text{вibr}}^E$. Упругие энтальпии смешения для всех рассматриваемых твердых растворов – величины одного порядка (~2–3 кДж/моль), так как различие периодов решетки компонентов в этих системах примерно одинаково (~0.04 нм).

Избыточная энтропия смешения определяется в основном величиной вибрационной составляющей,

которая определяет и температурную зависимость избыточной энергии Гиббса. Упругие составляющие как энтропии, так и энтальпии крайне незначительно изменяются с температурой.

Экспериментальное исследование устойчивости твердых растворов при субсолидусных температурах является чрезвычайно сложной задачей. При этом необходимо, чтобы система была максимально приближена к состоянию равновесия, что для твердых растворов с преимущественно ковалентным типом связи является существенной проблемой. Даже длительный отжиг при температурах, близких к температурам солидуса, не позволяет в полной мере протекать всем диффузионным процессам. Следовательно, нет уверенности, что сплав “реализовал” те возможности, которые предсказывает термодинамический анализ поведения компонентов данной системы. Таким образом, отсутствие экспериментально наблюдаемого распада твердых растворов в изучаемых системах в обычных условиях не гарантирует,

Таблица 3. Термодинамические функции (Дж/моль; S_i^E в Дж/(моль К)) твердых растворов в системе InSb–GaSb (x – мол. доли GaSb)

x	$-H_{\text{вибр}}^E$	$H_{\text{упр}}^E$	$-S_{\text{вибр}}^E$	$S_{\text{упр}}^E$	$-TS^E$	G^E	$-G^M$
$T = 373 \text{ K}$							
0.02	0.09	131.0	-0.007	0.006	-4.9	126	178
0.10	0.43	619.7	0.049	0.029	7.3	627	381
0.20	0.76	1141.8	0.103	0.055	17.8	1159	392
0.30	1.00	1550.6	0.141	0.077	23.6	1573	320
0.40	1.15	1830.7	0.162	0.094	25.6	1855	231
0.50	1.19	1967.3	0.169	0.103	24.4	1991	158
0.60	1.95	1945.8	0.161	0.105	20.8	1965	121
0.70	1.00	1752.0	0.140	0.097	15.8	1768	127
0.80	0.76	1372.0	0.105	0.078	10.0	1381	170
0.90	0.43	792.4	0.058	0.047	4.4	796	211
0.98	0.09	176.1	0.012	0.011	0.6	177	127
$T = 773 \text{ K}$							
0.02	0.41	131.0	-0.061	0.006	-51.5	79	551
0.10	1.89	619.5	0.002	0.029	-21.2	596	1492
0.20	3.37	1141.5	0.063	0.055	6.5	1144	2070
0.30	4.43	1550.1	0.107	0.076	24.0	1570	2354
0.40	5.06	1830.1	0.135	0.093	32.9	1858	2465
0.50	5.27	1966.6	0.147	0.102	35.0	1996	2456
0.60	5.07	1945.0	0.145	0.104	31.6	1972	2352
0.70	4.44	1751.2	0.128	0.096	24.5	1771	2153
0.80	3.38	1371.4	0.097	0.077	15.4	1383	1831
0.90	1.90	792.0	0.054	0.046	6.0	796	1292
0.98	0.41	176.0	0.010	0.010	-0.5	175	455

что такой распад не будет происходить при воздействии внешних факторов, например, магнитного поля [9]. Это необходимо учитывать при создании гетероструктур на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марина Л.И., Нашельский А.Я., Колесник Л.И. Полупроводниковые фосфиды $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и твердые растворы на их основе. М.: Металлургия, 1974. 232 с.
2. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. Соединения $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Справочник. М.: Металлургия, 1984. 144 с.
3. Удовский А.Л., Вамберский Ю.В., Иванов О.С. // Докл. АН СССР. 1973. Т.209. № 6. С. 1377.
4. Никитина Г.В., Романенко В.Н. // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 6. С. 156.
5. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1600.
6. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наук. думка, 1975. 704 с.
7. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1982. 286 с.
8. Андерсон О. Физическая акустика/Под ред. У. Мэзона. Т. 3. Ч. Б. Динамика решетки. М.: Мир, 1968. 391с.
9. Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып.19. С. 50.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ВОДА–АЦЕТОН,
АЦЕТОНИТРИЛ–БЕНЗОЛ

© 2004 г. И. А. Фахретдинов, Э. Р. Жданов

Бакирский государственный педагогический университет, Уфа

E-mail: fakhretdinov@bspu.ru, zhdanov@ufanet.ru

Поступила в редакцию 16.04.2003 г.

На основе теории возмущения в изотермически – изобарическом ансамбле получено выражение, позволяющее предсказать свойства смесей, если известны соответствующие свойства чистых компонентов. Полученная формула использована для расчетов таких свойств смесей, как молярный объем, коэффициент изотермической сжимаемости, коэффициент объемного расширения, сжимаемость смеси вода–ацетон и плотности смеси ацетонитрил–бензол при различных термодинамических условиях. Показано, что результаты приведенной процедуры расчета термодинамических свойств смесей достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Во многих технологических расчетах бывает необходимым знание основных теплофизических свойств смесей при различных концентрациях. Теоретическое определение этих свойств даже для смесей с простыми молекулами представляет достаточно сложную задачу. Не менее трудно определять физические параметры, характеризующие равновесные свойства смесей, экспериментально. Необходимо выражение, которое бы позволяло предсказать основные теплофизические свойства смесей на основе соответствующих свойств компонентов смеси.

Для этой цели воспользуемся методом теории возмущения в изотермически-изобарическом ансамбле [1].

Рассмотрим бинарную смесь, состоящую из N_1 частиц первого сорта и N_2 частиц второго сорта с потенциалами межмолекулярного взаимодействия $\varphi_{st}(r_{is} - r_{jt})$, где s и t означают виды частиц. Статистическая сумма такой системы в изотермически – изобарическом ансамбле имеет вид

$$Y(P, T, N_1, N_2) = AZ_1 Z_2 \int_0^\infty e^{-\beta PV} dV \int_\gamma e^{-P(U_1 + U_2 + U_{12})} d\Gamma_R, \quad (1)$$

где $A = (h^{3N} N_1! N_2!)^{-1}$; h – постоянная Планка; $\beta = 1/k_B T$, k_B – константа Больцмана; P , V , T – соответственно давление, объем, температура, опре-

деляющие состояние смеси; $Z_s = (2\pi m_s k_B T)^{\frac{2}{3}N}$; m_s – масса молекулы сорта s ($s = 1, 2$),

$$U_s = \sum_{1 \leq i < j \leq N_s} \varphi_{ss}(|r_i - r_j|),$$

$$U_{12} = \sum_{\substack{1 \leq i \leq N_1 \\ 1 \leq j \leq N_2}} \varphi_{12}(|r_{1i} - r_{2j}|),$$

$$d\Gamma_R = dr_1^1 dr_2^1 \dots dr_{N_1}^1 dr_1^2 dr_2^2 \dots dr_{N_2}^2,$$

где dr_i^s – объем, приходящийся на i -ю частицу сорта s .

Для построения теории возмущения введем функции

$$\Psi_{st}(|\mathbf{r}_{is} - \mathbf{r}_{jt}|) = \varphi_{st}(|\mathbf{r}_{is} - \mathbf{r}_{jt}|) - \varphi_{00}|r_1 - r_2|,$$

которые показывают отклонения межмолекулярных потенциалов молекул сортов s и t рассматриваемой бинарной смеси от потенциалов межмолекулярного взаимодействия базисной системы. Отметим, что в качестве базисной системы может рассматриваться один из компонентов смеси. Тогда через модифицированные майеровские функции $\tilde{f}_{st}(r_{ij}) = \exp(-\beta \Psi_{st}(r_{ij})) - 1$ выражение (1) можно представить следующим образом:

$$Y = AZ_1Z_2 \int e^{-\beta PV} dV \int e^{-\beta U_{00}} \prod_{1 \leq i < j \leq N_1} (1 + \tilde{\sigma}_{11}(r_{ij})) \times \quad (2)$$

где $U_{00} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{00}(r_{ij})$. Используя (2), можно определить термодинамический потенциал смеси $G(P, T, N_i)$

$$\times \prod_{1 \leq i < j \leq N_2} (1 + \tilde{\sigma}_{22}(r_{ij})) \prod_{\substack{1 \leq i \leq N_1 \\ 1 \leq j \leq N_2}} (1 + \tilde{\sigma}_{12}(r_{ij})) d\Gamma_R,$$

$$G(P, T, N_i) = -k_B T [\ln(AZ_1Z_2) + \ln \sum (1, 1, 1, P, T, N_1, N_2)], \quad (3)$$

где

$$\sum = \int_0^\infty e^{-\beta PV} Q_0(N, V, T) \left[\prod_{l=1}^2 \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + \varepsilon_{ll} \tilde{\sigma}_{ll}(r_{ij})) \right] \prod_{\substack{1 \leq i \leq N_1 \\ 1 \leq j \leq N_2}} (1 + \varepsilon_{12} \tilde{\sigma}_{12}(r_{ij})) dV, \quad (4)$$

$Q_0(V, T, N)$ – конфигурационная часть статистической суммы изотермически-изобарического ансамбля, параметры $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}$ введены для того,

чтобы при вычислении термодинамического потенциала (3) посредством разложения (4) применить метод обобщенных кумулятивных разложений [2].

Таблица 1. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) молярные объемы ($V \times 10^3, \text{м}^3/\text{кмоль}$) смесей вода (x_1)–ацетон (x_2)

P, бар	$x_1 = 1$	$x_1 = 0$	$x_1 = 0.925$	$x_1 = 0.900$		$x_1 = 0.800$		$x_1 = 0.700$		$x_1 = 0.300$	$x_1 = 0.600$		$x_1 = 0.500$		$x_1 = 0.100$	
				I	II	I	II	I	II		I	II	I	II		
$T = 298.15 \text{ K}$																
1	18.07	66.77	21.72	22.94	22.94	28.04	27.80	33.21	32.67	56.16	38.87	37.54	44.60	44.36	68.02	67.97
100	18.00	66.43	21.63	22.85	22.84	27.90	27.68	33.00	32.52	55.63	38.55	37.36	44.26	44.03	67.27	67.24
200	17.93	66.07	21.54	22.75	22.74	27.75	27.56	32.81	32.37	55.12	38.28	37.18	43.92	43.71	66.55	66.53
400	17.79	65.44	21.36	22.56	22.55	27.49	27.31	32.45	32.07	54.24	37.81	36.84	43.32	43.13	65.34	65.35
600	17.67	64.85	21.21	22.38	22.39	27.26	27.11	32.14	31.83	53.49	37.43	36.55	42.81	42.64	64.31	64.34
1000	17.42	63.90	20.90	22.07	22.06	26.84	26.70	31.60	31.35	52.28	36.73	35.99	41.96	41.82	62.66	62.74
$T = 308.15 \text{ K}$																
1	18.05	68.45	21.83	23.10	23.09	28.30	28.13	33.80	33.17	56.94	39.40	38.21	45.17	45.00	69.01	68.88
100	17.97	68.05	21.72	23.00	22.97	28.14	27.97	33.59	32.98	56.36	39.11	37.98	44.78	44.64	68.19	68.09
200	17.91	67.65	21.65	22.90	22.90	27.99	27.88	33.37	32.86	55.83	38.83	37.84	44.42	44.29	67.45	67.37
400	17.78	66.94	21.47	22.71	22.70	27.72	27.62	33.00	32.54	54.88	38.33	37.45	43.80	43.68	66.16	66.09
600	17.64	66.36	21.29	22.52	22.51	27.47	27.37	32.68	32.24	54.11	37.91	37.11	43.26	43.12	65.18	65.09
1000	17.40	65.22	20.99	22.19	22.19	27.03	26.97	32.06	31.76	52.75	37.13	36.54	42.30	42.21	63.30	63.28
$T = 323.15 \text{ K}$																
1	18.15	70.27	22.06	23.37	23.36	28.76	28.58	34.40	33.79	58.23	40.20	39.00	46.10	45.94	70.66	70.52
100	18.08	69.78	21.96	23.25	23.25	28.60	28.43	34.15	33.60	57.55	39.86	38.77	45.66	45.53	69.68	69.58
200	18.01	69.30	21.86	23.15	23.14	28.43	28.28	33.92	33.41	56.94	39.54	38.54	45.24	45.14	68.81	68.73
400	17.87	68.47	21.67	22.97	22.94	28.13	28.00	33.50	33.07	55.88	39.00	38.13	44.54	44.46	67.34	67.29
600	17.74	67.75	21.49	22.75	22.74	27.85	27.74	33.14	32.74	54.96	38.52	37.74	43.94	43.85	66.18	66.07
1000	17.50	66.50	21.18	22.41	22.41	27.39	27.31	32.48	32.22	53.55	37.69	37.12	42.88	42.85	64.26	64.25

В приближении, которое учитывает только первые степени ϵ_{st} , термодинамический потенциал G сводится к виду

$$G = G_0 + \frac{k_B T}{2N} (N_1^2 \Phi_{11} + N_2^2 \Phi_{22} + 2N_1 N_2 \Phi_{12}), \quad (5)$$

где

$$\Phi_{ts} = \int_{\langle V(P, T, N) \rangle_0} dr_{ij} g_0(r_{ij}, T, \langle V(P, T, N) \rangle_0) \times \tilde{f}_{ts}(r_{ij}) \vartheta_0^{-1}(P, T),$$

ϑ_0^{-1} – объем, приходящийся на одну частицу, $g_0(r_{ij}, T, \langle V(P, T, N) \rangle_0)$ – радиальная функция распределе-

ния. Введя концентрацию $x_i = N_i/N$, выражение (5) можно переписать в виде

$$G = G_0 + \frac{k_B T N}{2} (x_1^2 \Phi_{11} + x_2^2 \Phi_{22} + 2x_1 x_2 \Phi_{12}). \quad (6)$$

Дифференцируя уравнение (6) для термодинамического потенциала по различным переменным или взяв производные второго и высшего порядка по набору термодинамических величин, можно получить следующую формулу для расчета различных теплофизических характеристик M бинарной смеси:

$$M = M_0 + (x_1^2 \Lambda_{11} + x_2^2 \Lambda_{22} + x_1 x_2 \Lambda_{12}). \quad (7)$$

В частности, если формулу (6) продифференцировать по отношению к давлению, то получим

Таблица 2. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) коэффициенты изотермической сжимаемости ($\beta_T \times 10^{-5}$, бар⁻¹) смеси вода–ацетон

P, бар	$x_1 = 1$	$x_1 = 0$	$x_1 = 0.925$	$x_1 = 0.900$		$x_1 = 0.800$		$x_1 = 0.700$		$x_1 = 0.300$	$x_1 = 0.600$		$x_1 = 0.500$		$x_1 = 0.100$	
				I	II	I	II	I	II		I	II	I	II		
$T = 298.15 \text{ K}$																
1	4.51	12.57	4.42	4.44	4.42	5.38	5.42	6.39	6.43	10.24	7.34	7.33	8.27	8.24	11.79	11.80
100	4.40	11.53	4.30	4.37	4.29	5.16	5.26	6.06	6.02	9.48	6.90	7.06	7.78	7.87	10.90	10.86
200	4.30	10.56	4.18	4.29	4.16	4.95	4.89	5.75	5.69	8.76	6.48	6.46	7.30	7.32	10.06	9.97
400	4.10	8.90	3.95	4.09	3.92	4.55	3.88	5.17	5.10	7.49	5.74	5.66	6.42	6.54	8.56	8.43
600	3.91	7.65	3.73	3.84	3.69	4.19	4.20	4.66	4.64	6.45	5.12	5.01	5.65	5.69	7.34	7.24
1000	3.57	6.54	3.33	3.22	3.27	3.59	3.40	3.86	3.86	5.19	4.28	4.16	4.47	4.51	5.86	6.05
$T = 308.15 \text{ K}$																
1	4.47	14.23	4.44	4.67	4.46	5.79	5.66	7.08	7.09	10.91	8.11	7.94	9.11	8.88	13.11	13.09
100	4.35	12.62	4.32	4.53	4.33	5.50	5.50	6.52	6.66	9.97	7.45	7.41	8.36	8.28	11.68	11.72
200	4.23	11.18	4.21	4.40	4.22	5.22	5.27	6.02	6.08	9.12	6.87	6.74	7.68	7.73	10.41	10.50
400	4.02	8.94	3.99	4.13	3.99	4.73	4.78	5.25	5.29	7.72	5.94	5.61	6.59	6.78	8.44	8.56
600	3.83	7.61	3.79	3.88	3.79	4.33	4.40	4.80	4.98	6.77	5.36	5.22	5.87	6.07	7.30	7.36
1000	3.53	8.02	3.46	3.43	3.45	3.80	3.69	4.92	5.05	6.33	5.31	5.12	5.64	5.37	7.77	7.42
$T = 323.15 \text{ K}$																
1	4.41	16.08	4.60	4.90	4.69	6.12	6.16	7.80	7.84	12.08	9.08	8.91	10.39	9.65	14.91	14.70
100	4.30	14.25	4.55	4.77	4.65	5.85	5.85	7.17	7.28	11.18	8.32	8.56	9.45	9.17	13.37	13.22
200	4.19	12.58	4.48	4.64	4.59	5.59	5.49	6.60	6.68	10.33	7.63	7.37	8.60	8.70	11.96	11.86
400	3.99	9.88	4.28	4.35	4.38	5.09	4.92	5.72	5.60	8.79	6.50	6.52	7.24	7.74	9.62	9.58
600	3.80	8.12	4.02	4.06	4.10	4.63	4.42	5.16	5.18	7.49	5.75	5.70	6.36	6.75	8.00	7.97
1000	3.49	7.82	3.26	3.43	3.20	3.88	3.88	5.12	5.11	5.77	5.42	5.36	6.18	5.96	7.24	7.07

Таблица 3. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) коэффициенты сжимаемости (k) смеси вода-ацетон

P, бар	$x_1 = 1$	$x_1 = 0$	$x_1 = 0.925$		$x_1 = 0.900$		$x_1 = 0.800$		$x_1 = 0.700$		$x_1 = 0.600$		$x_1 = 0.500$		$x_1 = 0.100$	
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$T = 298.15 \text{ K}$																
50	0.0022	0.0056	0.0021	0.0021	0.0021	0.00241	0.00232	0.00278	0.00288	0.0046	0.00351	0.0038	0.0039	0.0525	0.0053	
100	0.0044	0.0116	0.0042	0.0043	0.0041	0.00507	0.00475	0.00594	0.00571	0.0095	0.00701	0.0078	0.0081	0.0111	0.0109	
200	0.0087	0.0226	0.0084	0.0086	0.0083	0.01017	0.00934	0.01191	0.01074	0.0186	0.01363	0.0153	0.0159	0.0215	0.0213	
400	0.0170	0.0414	0.0166	0.0169	0.0166	0.01953	0.01873	0.02264	0.02156	0.0344	0.02560	0.0287	0.0296	0.0392	0.0391	
600	0.0249	0.0569	0.0239	0.0247	0.0237	0.02798	0.02656	0.03206	0.03235	0.0476	0.03610	0.0403	0.0413	0.0545	0.0538	
1000	0.0393	0.0828	0.0377	0.0384	0.0373	0.04299	0.03967	0.04837	0.04747	0.0692	0.05388	0.0606	0.0605	0.0787	0.0782	
$T = 308.15 \text{ K}$																
50	0.0022	0.0064	0.0020	0.0021	0.0020	0.00251	0.00234	0.00286	0.00272	0.0052	0.00350	0.0042	0.0044	0.0060	0.0060	
100	0.0044	0.0129	0.0045	0.0046	0.0045	0.00544	0.00541	0.00634	0.00628	0.0102	0.00741	0.0085	0.0084	0.0119	0.0120	
200	0.0086	0.0247	0.0087	0.0091	0.0088	0.01086	0.00991	0.01275	0.01213	0.0196	0.01463	0.0165	0.0163	0.0226	0.0230	
400	0.0168	0.0441	0.0164	0.0172	0.0164	0.02054	0.02073	0.02380	0.02174	0.0361	0.02715	0.0303	0.0307	0.0414	0.0414	
600	0.0244	0.0594	0.0244	0.0253	0.0245	0.02938	0.02833	0.03330	0.03292	0.0497	0.03787	0.0422	0.0428	0.0556	0.0562	
1000	0.0387	0.0872	0.0383	0.0393	0.0383	0.04492	0.04395	0.05358	0.05113	0.0737	0.05780	0.0635	0.0642	0.0827	0.0828	
$T = 323.15 \text{ K}$																
50	0.0022	0.0078	0.0022	0.0024	0.0023	0.00269	0.00249	0.00354	0.00341	0.0058	0.00409	0.0048	0.0046	0.0071	0.0071	
100	0.0043	0.0152	0.0045	0.0047	0.0046	0.00585	0.00576	0.00716	0.00771	0.0115	0.00840	0.0096	0.0093	0.0139	0.0139	
200	0.0085	0.0282	0.0090	0.0094	0.0092	0.01162	0.01114	0.01405	0.01339	0.0221	0.01636	0.0186	0.0182	0.0263	0.0261	
400	0.0166	0.0494	0.0177	0.0184	0.0181	0.02186	0.01993	0.02623	0.02620	0.0404	0.03012	0.0340	0.0340	0.0470	0.0464	
600	0.0242	0.0665	0.0258	0.0265	0.0264	0.03147	0.02995	0.03647	0.03501	0.0560	0.04177	0.0468	0.0480	0.0635	0.0632	
1000	0.0383	0.0943	0.0400	0.0410	0.0406	0.04771	0.04758	0.05571	0.05572	0.0803	0.06247	0.0688	0.0696	0.0906	0.0899	

выражение вида (7) для удельного объема бинарной смеси. Величины Λ_{st} определяются производными Φ_{st} по соответствующим переменным. В общем случае в широком интервале изменения термодинамических переменных, расчет Λ_{st} представляет собой невыполнимую задачу.

Для вычисления Λ_{st} можно пользоваться методом, согласно которому сначала находят Λ_{11} , используя формулу (7) при $x_i = 1$. Тогда $\Lambda_{11} = M_1(P, T) - M_0(P, T)$, где $M_i(P, T)$ – интересуемое свойство чистого компонента, которое считается известным, $M_0(P, T)$ – соответствующее свойство базисной (стандартной) системы. Для определения Λ_{12} необходимо знать величину интересуемого параметра $M_y(P, T, y_1, y_2)$ бинарной смеси при каком-то фиксированном значении одной концентрации ($x_1 = y_1, x_2 = y_1, y_1 + y_2 = 1$). Тогда

$$\Lambda_{12} = [M_y(y_1, y_2) - M_0 - (M_1 - M_0)y_1^2 - (M_2 - M_0)y_2^2] / 2y_1y_2. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), получим значение термодинамической величины M , характеризующее би-

нарную смесь при данных значениях P и T и любых концентрациях x_1 и x_2 ($x_1 + x_2 = 1$)

$$M(P, T, N) = M_0(P, T, N) + \sum_{i=1}^2 x_i^2 (M_i(P, T, N) - M_0(P, T, N)) + \frac{x_1x_2}{y_1y_2} [M_y(P, T, y_1, y_2) - M_0(P, T, N)(1 - y_1^2 - y_2^2) - M_1(P, T, N)y_1^2 - M_2(P, T, N)y_2^2]. \quad (9)$$

Таким образом, для расчета какой-либо термодинамической характеристики бинарной смеси при различных концентрациях необходимо знать эту характеристику для чистых компонентов смеси, а также ее значение при какой-либо одной фиксированной концентрации.

Одна из важных проблем при расчете термодинамических свойств бинарной смеси при различных концентрациях по формуле (9) – выбор ее базисного значения $M_0(P, T, N)$. В качестве базис-

Таблица 4. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) коэффициенты объемного расширения смеси вода–ацетон ($2 \times 10^{-3}, K^{-1}$)

P, бар	$x_1 = 1$	$x_1 = 0$	$x_1 = 0.925$	$x_1 = 0.900$		$x_1 = 0.800$		$x_1 = 0.700$		$x_1 = 0.300$	$x_1 = 0.600$		$x_1 = 0.500$		$x_1 = 0.100$	
				I	II	I	II	I	II		I	II	I	II		
$T = 298.15 \text{ K}$																
1	0.26	1.40	0.37	0.64	0.61	0.85	0.84	2.03	2.08	1.33	1.55	1.58	1.20	1.19	1.41	1.40
100	0.27	1.26	0.33	0.61	0.65	0.81	0.81	2.00	2.02	1.27	1.52	1.52	1.13	1.13	1.35	1.32
200	0.27	1.18	0.33	0.59	0.55	0.77	0.73	1.95	2.00	1.26	1.46	1.46	1.09	1.05	1.35	1.34
400	0.30	1.16	0.43	0.63	0.57	0.74	0.72	1.93	1.96	1.20	1.41	1.37	1.07	1.08	1.24	1.20
600	0.32	1.22	0.33	0.59	0.54	0.70	0.67	1.94	1.92	1.21	1.40	1.41	1.04	1.08	1.48	1.40
1000	0.35	0.93	0.32	0.55	0.51	0.64	0.60	1.67	1.70	0.85	1.10	1.13	0.76	0.75	1.02	0.99
$T = 308.15 \text{ K}$																
1	0.34	1.52	0.56	0.71	0.73	0.98	0.95	1.52	1.49	1.42	1.43	1.43	1.30	1.28	1.51	1.51
100	0.35	1.38	0.55	0.69	0.61	0.95	0.89	1.47	1.53	1.34	1.38	1.39	1.23	1.21	1.40	1.39
200	0.35	1.29	0.54	0.67	0.60	0.92	0.88	1.43	1.39	1.29	1.32	1.31	1.17	1.16	1.34	1.32
400	0.36	1.20	0.54	0.66	0.60	0.87	0.83	1.38	1.37	1.19	1.25	1.21	1.10	1.07	1.21	1.22
600	0.38	1.15	0.50	0.63	0.64	0.84	0.78	1.35	1.38	1.11	1.21	1.19	1.05	0.99	1.20	1.15
1000	0.39	1.02	0.48	0.60	0.59	0.78	0.68	1.20	1.19	0.94	1.05	1.09	0.85	0.83	1.01	1.00
$T = 323.15 \text{ K}$																
1	0.46	1.68	0.84	0.80	0.76	1.17	1.37	0.84	0.70	1.54	1.26	1.25	1.43	1.44	1.64	1.65
100	0.46	1.52	0.84	0.79	0.76	1.15	1.37	0.78	0.69	1.44	1.18	1.22	1.35	1.37	1.47	1.52
200	0.46	1.44	0.82	0.78	0.73	1.13	1.32	0.75	0.62	1.33	1.14	1.14	1.27	1.27	1.31	1.32
400	0.46	1.26	0.70	0.69	0.67	1.08	1.04	0.65	0.64	1.18	1.03	1.09	1.13	1.15	1.17	1.20
600	0.46	1.06	0.72	0.70	0.70	1.02	1.08	0.57	0.59	0.97	0.94	1.00	1.05	1.07	0.84	1.04
1000	0.45	1.13	0.70	0.67	0.68	0.98	1.04	0.57	0.56	1.07	0.97	0.99	0.98	0.96	1.00	1.02

ных можно брать значения соответствующих величин для одного из чистых компонентов смеси. К этому вопросу можно подойти и другим способом. Выражение (7) для бинарной смеси с фиксированными концентрациями компонентов y_1 и y_2 можно записать в виде

$$M_y(P, T, y_1, y_2) = M_0(P, T) + y_1^2(M_1(P, T) - M_0(P, T)) - y_2^2(M_2(P, T) - M_0(P, T)) + 2y_1y_2\lambda_{12}.$$

Положим $\lambda_{12} = 0$, тогда базисное значение $M'_0(P, T)$ определится выражением

$$M'_0(P, T) = [M_y(P, T, y_1, y_2) - y_1^2M_1(P, T) - y_2^2M_2(P, T)] / (1 - y_1^2 - y_2^2). \quad (10)$$

При таком выборе базисной системы интересные нас свойства бинарной смеси можно будет определить по формуле

$$M(P, T, x_1, x_2) = M'_0(P, T) + x_1^2(M_1(P, T) - M'_0(P, T)) + x_2^2(M_2(P, T) - M'_0(P, T)). \quad (11)$$

С целью проверки формул (9) и (11), полученными методами статистической физики, были рассчитаны такие характеристики бинарной смеси как коэффициент сжимаемости ($k = (V_{p_0} - V_p)/V_{p_0}$, где V_{p_0} и V_p – удельные объемы смеси соответственно при атмосферном давлении и давлении p), коэффициент изотермической сжимаемости $\beta_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T,x}$, мольный объем V_m , коэффициент

объемного расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{p,x}$ для смеси

вода–ацетон. Выбор объекта исследования связан с тем, что в работах [3–5] были опубликованы результаты экспериментального исследования P – V_m – T – x свойств смеси вода–ацетон в интервале температур 298–323 К и давлений 1–1000 бар.

При использовании формулы (9) в качестве базисной системы сначала была принята вода, затем расчеты повторялись для случая, когда за базисную систему брался ацетон. Аналогичные свойства смеси вода–ацетон рассчитывались по

Таблица 5. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) плотности (ρ , кг/м³) смеси ацетонитрил (x_1)–бензол (x_2)

P, МПа	$x_1 = 1$	$x_1 = 0$	A	$x_1 = 0.22439$	$x_1 = 0.30296$		$x_1 = 0.48345$		$x_1 = 0.81607$	
					I	II	I	II	I	II
$T = 298.15$ К										
1.347	779.00	874.80	852.17	862.10	856.67	856.45	841.49	841.11	804.72	804.21
10.731	786.30	882.20	859.70	869.54	863.70	863.90	848.80	848.55	812.20	811.58
20.656	793.70	889.96	865.79	876.70	871.08	870.92	855.85	855.39	819.23	818.60
35.787	804.35	899.80	875.28	886.46	881.29	880.68	865.40	865.25	829.30	828.87
$T = 308.15$ К										
1.393	767.80	864.20	841.83	851.56	845.49	845.90	830.40	830.50	793.77	793.29
10.602	775.90	871.70	849.93	859.30	853.26	853.71	838.14	838.44	801.68	801.37
16.525	780.74	876.60	854.53	864.09	857.92	858.48	842.63	843.17	806.47	806.13
$T = 318.15$ К										
1.603	757.41	853.80	832.03	841.37	835.46	835.76	820.33	820.40	783.24	783.07
10.081	764.95	861.40	839.27	848.84	842.96	843.20	827.83	827.80	791.39	790.52
20.046	773.54	869.70	847.10	856.99	850.88	851.33	835.98	835.94	799.51	798.87
30.824	781.98	877.80	855.23	865.12	859.10	859.47	844.01	844.13	807.90	807.21
37.399	786.72	882.50	859.81	869.78	863.85	864.13	848.60	848.78	812.66	811.90
$T = 328.15$ К										
1.139	746.36	843.10	819.98	830.18	825.19	824.45	809.85	808.94	772.61	771.73
10.145	755.11	851.40	828.64	838.63	833.53	832.95	818.00	817.53	781.21	780.44
25.927	768.79	864.70	841.46	851.78	846.69	846.08	831.46	830.67	794.75	793.85
38.230	778.48	873.90	850.67	861.01	855.90	855.33	840.73	840.00	804.05	803.38

Примечание. Свойства базисной системы (A) определялись по формуле (10) для фиксированных значений концентраций $y_1 = 0.22439$, $y_2 = 0.77561$.

формуле (11). В этом случае свойства базисной системы определялись по формуле (10).

Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости мольного объема, коэффициента изотермической сжимаемости, коэффициента сжимаемости, коэффициента объемного расширения смеси вода–ацетон по формуле (9) при различных термодинамических условиях приведены в табл. 1–4. Там же для сравнения приведены экспериментальные значения этих параметров, полученные в работах [3–5]. Расчеты проводились для различных базисных систем. В качестве базисных систем использовались вода, ацетон и базисная система, свойства которой определялись по формуле (10). Было показано, что с точностью до четвертого знака после запятой, результаты расчетов различных термодинамических характеристик смесей в зависимости от концентрации по формуле (9) практически не зависят от выбора базисной системы. Для смесей при малых концентрациях ацетона в качестве смеси с фиксированной концентрацией взята также смесь с малой концентрацией ацетона. Относительная погрешность теоретических результатов в этом случае лежит в пределах 0.01–0.6%. Однако с увеличением концентрации ацетона ($x_2 = 0.4–0.9$) эта погрешность растет и достигает 2.5–8%. В этом случае в качестве смеси с фиксированной концентрацией и известными свойствами следует брать смесь при высокой концентрации ацетона и относительная погрешность существенно уменьшается (0.01–3%).

Для дальнейшей проверки формулы (9) были рассчитаны плотности смеси ацетонитрил–бензол при различных концентрациях. Результаты этих расчетов и экспериментальные значения плотности смеси ацетонитрил–бензол, определенные в [6], приведены в табл. 5. Из анализа табл. 5 следует, что формула (9) позволяет предсказать с точностью 0.01–0.2% концентрационную зависимость плотности такой сложной смеси полярных и неполярных молекул как ацетонитрил–бензол.

Формула (9) легко может быть обобщена на случай трехкомпонентных смесей. Полученная при этом формула позволит при известных значениях свойств чистых компонентов и бинарных смесей, составленных из компонентов этой смеси при трех фиксированных концентрациях, рассчитывать различные характеристики трехкомпонентной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адаменко И.И., Самойленко Л.П., Сысоев В.М., Фахретдинов И.А. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 4 с.673.
2. Kubo R. // J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. № 7. P. 1100.
3. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 17.
4. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 2. С. 216.
5. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 5. с.783.
6. Colin A.C., Cancho S., Rubio R.G., Compostizo A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 41. P. 10796.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.135

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ
ХЛОРА И НАТРИЯ В СМЕСЯХ ВОДА–*n*-ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ
ПРИ 298.15 К

© 2004 г. Т. И. Чанкина, С. А. Чуловская, В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vip@ISC-RAS.RU

Поступила в редакцию 13.05.2003 г.

На основании значений компенсирующих напряжений вольта-цепей при 298.15 К определены реальный первичный эффект среды ионов хлора и натрия и реальная энергия Гиббса переноса данных ионов из воды в смешанный растворитель вода–*n*-пропиловый спирт. Получена величина поверхностного потенциала на границе раздела растворитель/газовая фаза для *n*-пропанола, равная – 0.268 В. С учетом этой величины рассчитаны химические термодинамические характеристики исследуемых ионов. Проведены сопоставление и анализ полученных термодинамических характеристик пересольватации ионов хлора с аналогичными ранее полученными значениями для ионов брома и иода в исследуемых смесях.

В данной работе представлены результаты по термодинамическим характеристикам сольватации ионов при их переносе из воды в смешанный растворитель. Ранее нами было проведено электрохимическое исследование состояния ионов натрия, хлора, брома и иода в растворах хлорида, бромиды и иодида натрия в смесях воды с органическими растворителями различных классов [1–4]. Настоящая работа является продолжением этих исследований. Представлены результаты по термодинамическим характеристикам переноса ионов натрия и хлора из воды в смешанный растворитель вода–*n*-пропиловый спирт.

Для изучения поведения отдельных ионов нами использован метод вольтовых разностей потенциалов. Важной особенностью данного метода является возможность определения реальных термодинамических функций индивидуальных ионов непосредственно из экспериментальных данных (первичный эффект среды ионов $\lg \gamma_{0i}^p$ и реальные энергии Гиббса переноса ионов из воды в смешанный растворитель $\Delta_{tr} G_{0i}^p$). Впервые строгое разграничение между реальной и химической энергией сольватации провели Ланге и Мищенко [5].

Другой не менее важной особенностью метода вольтовых разностей потенциалов является возможность расчета поверхностного потенциала на границе раздела фаз раствор/газ ($\Delta\chi$). Эта величина представляет собой разность электрических потенциалов между точками, расположенными по разные стороны двойного электрического слоя, составляющего поверхность фазы [6]. Учет межфазных потенциалов лежит в основе концепции реальных термодинамических свойств инди-

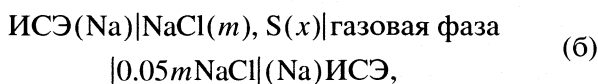
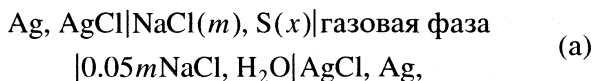
видуальных ионов, предложенной в работе [7]. Зная величину поверхностного потенциала, можно перейти от реальных термодинамических характеристик индивидуальных ионов к химическим $\lg \gamma_{0i}^{хим}$ и $\Delta_{tr} G_{0i}^{хим}$.

Для исследования растворов электролитов с целью получения термодинамических характеристик отдельных ионов в данной работе применен метод вертикальной струи, предложенный Кенриком [8]. В дальнейшем эта методика неоднократно совершенствовалась и модифицировалась [9]. Современная схема экспериментальной установки методом вольтовых разностей потенциалов и методика проведения эксперимента приведены в [10].

Измерение вольтовой разности потенциалов происходит между двумя движущимися поверхностями жидкостей. В основе измерений значений компенсирующих напряжений вольта-цепей данным методом заложена способность струи проводящей жидкости, вытекающей из изолированного сосуда, принимать потенциал той точки пространства, вблизи которой струя самопроизвольно разбивается на капли. Основное достоинство метода вертикальной струи как усовершенствованной версии метода Кенрика заключается в том, что поверхности сравниваемых растворов непрерывно обновляются (в отличие от методов радиоактивного зонда [11] и конденсаторного [12]). В связи с этим они не успевают адсорбировать поверхностно-активные примеси [13], что положительно сказывается на надежности и воспроизводимости результатов эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе методом вертикальной струи (методом Кенрика) измерены значения компенсирующих напряжений вольта-цепей (ΔV , В) в растворах хлорида натрия в смесях воды с *n*-пропиловым спиртом (*n*-PrOH):



где Ag, AgCl – хлорсеребряный электрод; ИСЭ (Na) – ион-селективный натриевый стеклянный электрод; *m* – моляльная концентрация электролита в интервале 2.5×10^{-3} – 5×10^{-2} моль/кг растворителя; S – смешанный растворитель вода – *n*-PrOH; *x* – молярная доля спирта в смеси, *x* = 0.0–0.7 мол. доли. За раствор сравнения взят раствор NaCl в воде с концентрацией 0.05 *m*.

В качестве электрода, обратимого к ионам хлора, использовался хлорсеребряный электрод намазного типа, обладающий достаточной устойчивостью и хорошей воспроизводимостью потенциала в водно-органических средах. Приготовление этих электродов осуществлялось термоэлектролитическим способом по методике [6]. Использовался также стеклянный электрод с натриевой функцией марки ЭСЛ-51-07. Все электроды перед работой в смешанных растворителях выдерживались в течение суток в рабочих растворах [14].

В качестве исследуемого электролита использовался натрий хлористый марки “ос.ч. – который подвергался дополнительной осушке в вакуумном сушильном шкафу при 393 К. Исходный *n*-пропанол квалификации “х.ч.” дополнительно очищали, поскольку он содержит в виде примеси аллиловый спирт. Примеси удаляли путем добавления 1.5 мл Br₂ на 1 л спирта [15].

Принципиальная схема экспериментальной установки, с помощью которой измерялись компенсирующие напряжения вольта-цепей (а) и (б), приведена в [10]. Сила тока, возникающая в цепи измерительного прибора, очень мала и по расчетам Рэндлса [16] составляет от 10^{-11} до 10^{-12} А. Для измерения таких малых токов в наших исследованиях использовался электромметр ИТН-7, выполненный на базе динамического конденсатора, что гарантировало высокое входное сопротивление прибора (10^{17} Ом). Измерение значений ΔV проводилось в воздушном термостате с тщательным заземлением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в ходе проведения эксперимента компенсирующие напряжения соответствующих

вольта-цепей были математически обработаны и рассчитан реальный первичный эффект ионов хлора и натрия $\lg \gamma_{0i}^p$ в смесях вода–*n*-пропанол.

Разность компенсирующих напряжений цепей (а) и (б) в воде и неводном растворителе может быть связана с активностью исследуемых ионов хлора и натрия в неводном растворителе и воде соотношением

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) = E_0^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{S}} + \theta \lg \frac{a_i^p(\text{H}_2\text{O})}{a_i^p(\text{S})} \pm \Delta \chi, \quad (1)$$

где $E_0^{\text{H}_2\text{O}}$ и E_0^{S} – стандартные потенциалы электродов в воде и неводном растворителе; $\Delta \chi$ – разность поверхностных потенциалов на границе раздела раствор/газовая фаза.

Обозначим

$$E_0^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{S}} \pm \Delta \chi(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}) = \Delta_i, \quad (2)$$

тогда

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) = \Delta_i + \theta \lg \frac{a_i^p(\text{H}_2\text{O})}{a_i^p(\text{S})}. \quad (3)$$

Величины Δ_i определены графически как расстояние между прямыми $\Delta V = f(-\lg m)$ при $\lg m = 0$. В этом случае делалось допущение, что выражение $\lg \frac{a_i^p(\text{H}_2\text{O})}{a_i^p(\text{S})} = 0$, и тогда

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) = \Delta_i. \quad (4)$$

Значения Δ_i использованы для расчета реальных первичных эффектов среды исследуемых индивидуальных ионов

$$\lg \gamma_{0i}^p = \Delta_i / \theta, \quad (5)$$

где $\theta = 2.303RT/zF$.

Метод расчета химических первичных эффектов среды индивидуальных ионов $\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$ основан на использовании значений реальных первичных эффектов среды индивидуальных ионов и величины изменения поверхностного потенциала на границе раздела фаз – $\Delta \chi$. Известно, что реальный первичный эффект среды связан с химическим соотношением

$$\lg \gamma_{0i}^p = \lg \gamma_{0i}^{\text{хим}} \pm \frac{\Delta \chi}{\theta}, \quad (6)$$

При определении химических характеристик отдельных ионов в растворе $\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$ основным моментом является степень точности определения

Таблица 1. Значения реального $\lg \gamma_{0i}^p$ и химического $\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$ первичного эффекта среды ионов хлора и натрия в смесях вода–*n*-пропанол при 298.15 К

<i>x</i> , мол. доли <i>n</i> -PrOH	$\lg \gamma_{0\text{Cl}^-}^p$	$-\lg \gamma_{0\text{Na}^+}^p$	$\lg \gamma_{0\text{Cl}^-}^{\text{хим}}$	$\lg \gamma_{0\text{Na}^+}^{\text{хим}}$
вода	0	0	0	0
0.05	6.25	6.20	0.01	0.21
0.08	6.33	6.22	0.03	0.19
0.1	6.41	5.98	0.04	0.43
0.2	6.52	4.91	0.11	1.50
0.3	6.73	4.28	0.32	2.13
0.4	6.98	4.20	0.57	2.21
0.5	7.33	4.15	0.92	2.26
0.6	7.42	4.01	1.01	2.40
0.7	7.55	3.96	1.14	2.45

Таблица 2. Реальные $\Delta_{\text{tr}} G_{0i}^p$ и химические $\Delta_{\text{tr}} G_{0i}^{\text{хим}}$ энергии Гиббса переноса ионов хлора и натрия из воды в смешанный растворитель вода–*n*-пропанол при 298.15 К

<i>x</i> , м.д. <i>n</i> -PrOH	$\Delta_{\text{tr}} G_{0\text{Cl}^-}^p$	$-\Delta_{\text{tr}} G_{0\text{Na}^+}^p$	$\Delta_{\text{tr}} G_{0\text{Cl}^-}^{\text{хим}}$	$\Delta_{\text{tr}} G_{0\text{Na}^+}^{\text{хим}}$
вода	0	0	0	0
0.05	35.4	35.7	0.1	1.2
0.08	35.5	35.8	0.2	1.1
0.1	36.6	34.1	0.3	2.5
0.2	37.2	28.0	0.6	8.6
0.3	38.4	24.4	1.8	12.2
0.4	39.8	23.9	3.2	12.6
0.5	41.8	23.7	5.2	12.9
0.6	42.3	22.9	5.7	13.7
0.7	43.1	22.6	6.5	14.0

поверхностного потенциала на границе раздела фаз $\Delta\chi$. Подробно расчет этой величины приведен в нашей ранней работе [17]. В данном случае предполагается постоянство $\Delta\chi$, начиная с концентрации *n*-пропанола ~0.1 мол. доли. Подтверждением этому является исследование характера зависимости поверхностного натяжения от состава смешанного растворителя [18]. Рассчитанное значение поверхностного потенциала *n*-пропилового спирта оказалась равным –0.267 В при величине погрешности 0.003 В.

В табл. 1 представлены вычисленные непосредственно из экспериментальных данных по ΔV реальные $\lg \gamma_{0i}^p$ и химические $\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$ первичные эффекты среды ионов хлора и натрия. Как следу-

ет из приведенных в табл. 1 данных, величины $\lg \gamma_{0i}^p$ для ионов хлора положительны, а для ионов натрия отрицательны по всему составу смешанного растворителя. В случае катиона с ростом концентрации спирта $\lg \gamma_{0\text{Na}^+}^p$ сначала сильно уменьшаются, а затем растут. В случае аниона в области малых добавок спирта наблюдается резкое увеличение $\lg \gamma_{0\text{Cl}^-}^p$, а затем – монотонное. Изменение значений $\lg \gamma_{0i}^p$ зависит от двух факторов: поверхностного и объемного. В области малых добавок органического компонента изменение $\lg \gamma_{0i}^p$ происходит за счет поверхностного фактора, а в области больших добавок – за счет объемного. Начиная с концентрации $x_{n\text{-PrOH}} = 0.1$ мол. доли, изменение поверхностного потенциала раствора на границе раствор/газовая фаза становится постоянным, и темп роста значений $\lg \gamma_{0i}^p$ значительно уменьшается.

Различие в знаках величины $\lg \gamma_{0i}^p$ для катиона и аниона объясняется тем, что при добавлении к воде *n*-пропанола происходит значительное изменение структуры поверхностного слоя на границе раствор/газовая фаза. Поверхностно-активные молекулы спирта, адсорбируясь на поверхности воды, сообщают газовой фазе более отрицательный потенциал. Благодаря этому образовавшийся двойной слой адсорбированных молекул неводного растворителя препятствует выходу ионов хлора из раствора в газовую фазу через границу раздела фаз и, наоборот, способствует выходу ионов натрия.

Значения химических первичных эффектов среды ионов хлора и натрия $\lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}$ положительны и увеличиваются с ростом концентрации *n*-пропанола. Этот факт свидетельствуют о том, что и катионы и анионы лучше сольватированы водой, чем водноспиртовым растворителем. Это связано с уменьшением диэлектрической проницаемости смесей по сравнению с водой и уменьшением специфического взаимодействия аниона с неводным компонентом смеси [19, 20].

Изменение реальных $\Delta_{\text{tr}} G_{0i}^p$ и химических $\Delta_{\text{tr}} G_{0i}^{\text{хим}}$ энергий Гиббса переноса ионов хлора и натрия из воды в смешанный растворитель рассчитывали по следующим уравнениям (данные приведены в табл. 2)

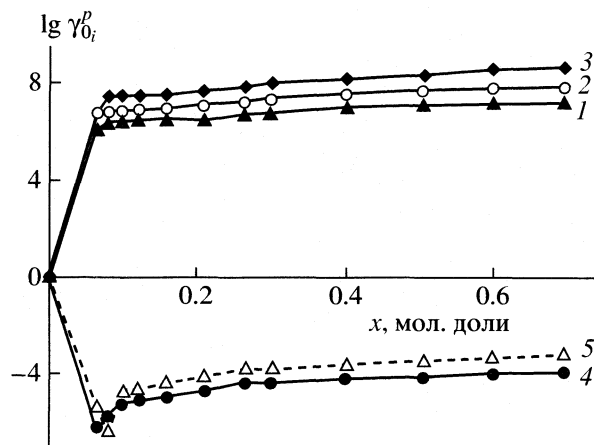
$$\Delta_{\text{tr}} G_{0i}^p = 2.303 RT \lg \gamma_{0i}^p, \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{tr}} G_{0i}^{\text{хим}} = 2.303 RT \lg \gamma_{0i}^{\text{хим}}. \quad (8)$$

Значения $\Delta_{\text{tr}} G_{0i}^{\text{хим}}$ дают более объективную картину влияния растворителя на сольватацию ионов. Данные величины для катиона и аниона положительны и растут с увеличением содержания спирта, что свидетельствует об ослаблении сольватации ионов в водно-спиртовом растворителе по сравнению с водой. В богатой водой области ионы преимущественно гидратированы, поскольку спирты обладают меньшей сольватирующей способностью по сравнению с водой.

С увеличением содержания спирта в смешанном растворителе происходит процесс пересольватации, т.е. замена в сольватной оболочке иона молекул воды на молекулы спирта. При этом состав первой сольватной оболочки иона не совпадает с составом смешанного растворителя, т.е. имеет место селективная сольватация (преобладает тот компонент, в котором изменение энергии Гиббса при сольватации имеет более отрицательное значение). Гетероселективная сольватация выражается в том, что ионы хлора в водно-спиртовом растворителе преимущественно гидратированы, а ионы натрия – сольватированы. Это свидетельствует о выгодности замены молекул воды в сольватной оболочке катиона на молекулы спирта, для аниона имеет место обратная картина. В области содержания *n*-пропанола 0.7 мол. доли $\Delta_{\text{tr}} G_{0\text{Cl}^-}^{\text{хим}} = 13.9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{tr}} G_{0\text{Na}^+}^{\text{хим}} = 6.5$ кДж/моль. Это доказывает, что основной вклад в общую энергию пересольватации хлорида натрия вносит ион натрия. В случае ионов хлора вытеснение молекул воды молекулами *n*-пропанола происходит не так интенсивно. Вероятно, гидратация анионов имеет свою специфику: между анионами и водой возникают связи по типу водородных. Сольватные оболочки анионов почти полностью состоят из воды. Это является подтверждением ранее выдвинутой идеи, что анионы в протондонорных растворителях образуют связи анион-вода по типу водородных. Данные [21] подтверждают, что эти связи соответствуют по величине и по силе Н-связям в воде.

На рисунке представлены данные по реальным первичным эффектам среды ионов хлора $\lg \gamma_{0\text{Cl}^-}^p$ в сравнении с ранее полученными нами результатами для ионов брома и иода [4]. Наблюдается более резкое изменение зависимостей $\lg \gamma_{0i}^p = f(x)$ при переходе от ионов хлора к ионам брома и иода, что отчасти, может быть связано с различной величиной вклада ионов хлора, брома и иода в величину поверхностного потенциала раствора. Нами произведена оценка вклада иона: $\Delta \chi_{\text{Cl}^-} = -0.011$ В, $\Delta \chi_{\text{Br}^-} = -0.026$ В, $\Delta \chi_{\text{I}^-} = 0.069$ В [17]. Вклад иона в величину поверхностного потенциала на границе



Зависимости реальных первичных эффектов среды $\lg \gamma_{0i}^p$ ионов хлора (1), брома (2), иода (3) и натрия (4, 5 [22]) от состава смешанного растворителя вода-*n*-пропиловый спирт при 298.15 К.

раздела раствор/газовая фаза увеличивается также от хлора к иоду, поэтому правомочно предположить, что это в свою очередь оказывает влияние на энергетическое состояние индивидуальных ионов в растворе.

Данные по $\lg \gamma_{0\text{Na}^+}^p$ приведены в сравнении с полученными нами ранее в [22], рассчитанные по соотношению

$$\lg \gamma_{0\text{Na}^+}^p = 2 \lg \gamma_{0\pm} - \lg \gamma_{0\text{Cl}^-}^p, \quad (9)$$

где $\lg \gamma_{0\pm}$ – первичный эффект среды стехиометрической смеси ионов, полученный методом ЭДС цепи без переноса. Значения $\lg \gamma_{0\text{Na}^+}^p$, полученные двумя различными путями, находятся в удовлетворительном согласии (в пределах погрешности, равной 0.02), что говорит в пользу метода вольтовых разностей потенциалов.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что метод вольтовых разностей потенциалов является достаточно эффективным для исследования состояния индивидуальных ионов в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парфенюк В.И., Парамонов Ю.А., Чанкина Т.И. и др. // Докл. АН СССР. 1988. № 3. С. 637.
2. Парфенюк В.И., Парамонов Ю.А., Чанкина Т.И. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. Вып. 6. С. 1493.
3. Парфенюк В.И., Чанкина Т.И. // Там же, 1996. Т. 70. С. 1330.
4. Парфенюк В.И., Чанкина Т.И. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 993.

5. *Lange E., Miscenko K.P.* // *Z. phys. Chem.* 1930. Bd A149. № 1/2. S. 1.
6. *Бейтс Р.* Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 158 с.
7. *Парфенюк В.И.* Термодинамика сольватации индивидуальных ионов и свойства на границе раздела фаз. Дис. ... док. хим. наук. Иваново. 2002. 189 с.
8. *Kenrik F.B.* // *Z. phys. Chem.* 1896. Bd 19. S.625.
9. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
10. *Парфенюк В.И.* // *Коллоидный журнал.* 2002. Т. 64. С. 651.
11. *Фрумкин А.Н.* // *Тр. физ.-хим. института им. Карпова.* 1925. Т. 75. Вып.4. С. 75.
12. *Zisman W.A.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1932. V. 3. P.367.
13. *Рабинович В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1964. Т. 38. С. 1331.
14. *Шульц М.М.* // *Учен. зап. ЛГУ. Сер. хим. наук.* 1953. С. 80.
15. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
16. *Randles J.E.B.* // *Disc. Faraday Soc.* 1957. V. 10. P.194.
17. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. С. 547.
18. *Семенченко В.К., Израилов В.У.* // Там же. 1974. Т. 8. С. 3082.
19. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 179 с.
20. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Циблина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
21. *Абросимов В.К.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 97.
22. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* // *Электрохимия.* 1992. Т. 28. Вып. 3. С. 8.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЛОГОПИТА

© 2004 г. Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, И. А. Киселева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Геологический факультет

E-mail: emelchak@geol.msn.ru

Поступила в редакцию 02.07.03 г.

На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве проведено термодинамическое исследование двух образцов природного флогопита: $(\text{K}_{0.86}\text{Na}_{0.08}\text{Ca}_{0.06})_{1.00}(\text{Mg}_{2.59}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Fe}_{0.20}^{3+})_{3.04}(\text{Si}_{2.64}\text{Al}_{1.30}\text{Ti}_{0.05})_{3.99}\text{O}_{10}[(\text{OH})_{1.13}\text{F}_{0.08}\text{O}_{0.40}]_{1.61}$ (I) и $(\text{K}_{0.92}\text{Na}_{0.06}\text{Ca}_{0.08})_{1.06}(\text{Mg}_{2.74}\text{Fe}_{0.15}^{2+}\text{Fe}_{0.02}^{3+}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.05})_{2.99}(\text{Si}_{2.75}\text{Al}_{1.25})_{4.00}\text{O}_{10}[(\text{OH})_{1.16}\text{F}_{0.84}]_{2.00}$ (II). Методом калориметрии растворения в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ при 973 К определены энтальпии их образования из элементов $\Delta_f H_{\text{el}}^\circ$ (298.15 К), равные -5951.5 ± 14.5 (I) и -6221.1 ± 11.4 (II) кДж/моль. На основании полученных экспериментальных и имеющихся в литературе данных проведена оценка термодинамических свойств флогопитов теоретического состава: $\Delta_f H_{\text{el}}^\circ$ (298.15 К) = -6128.4 ± 14.3 (гидроксилфлогопит $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), -6331.6 ± 11.2 (фторфлогопит $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) и -6217.2 ± 11.3 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.2}\text{F}_{0.8}$) и $C_p^\circ = 378.37 + 164.88 \times 10^{-3}T - 64.78 \times 10^5 T^{-2}$ Дж/(К моль) (ошибка аппроксимации $\pm 1.6\%$) для гидроксилфлогопита.

Флогопит $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ – одна из наиболее важных породообразующих триоктаэдрических слюд. Флогопит широко распространен и является важным компонентом различных типов пород, таких, как метаморфизованные магнезиальные известняки и кимберлиты (не менее 30% от породы). Он находит широкое применение в электро-, радио- и электронно-технической промышленности.

Термохимические исследования природного флогопита были начаты одним из авторов данной работы с измерения высокотемпературных составляющих энтальпии в интервале 400–1100 К на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве. Были получены уравнения температурных зависимостей приращения энтальпии и теплоемкости флогопита состава $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ для температурного интервала 298.15–1100 К [1]. Позднее в [2] были измерены низко- и высокотемпературная теплоемкости природного флогопита методами криогенно-адиабатической (5–380 К) и дифференциальной сканирующей (350–1000 К) калориметрии. При этом получены значения стандартной теплоемкости C_p° (298.15 К), изменения энтропии $S^\circ(298.15 \text{ К}) - S^\circ(0 \text{ К})$, а также уравнение для $C_p^\circ(T)$ флогопита в интервале 298.15–1000 К.

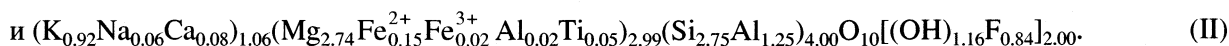
Значения энтальпии и энергии Гиббса образования флогопита состава $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (гидроксилфлогопита) из элементов рассчитаны в работе [2] на основании результатов изучения p – T -равновесий с участием флогопита по данным [3, 4]. Прямые калориметрические определения энтальпии образования гидроксилфлогопита в литературе отсутствуют. Термодинамические свойства синтетической фторфлогопитовой слюды $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ были экспериментально получены в [5]: низкотемпературная теплоемкость методом адиабатической калориметрии и энтальпия образования – методом кислотной калориметрии. Энтальпия образования из оксидов и элементов фторфлогопита была также определена авторами [6] методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения. Полученная ими величина $\Delta_f H_{\text{el}}^\circ$ (298.15 К) = -6353.4 ± 7.0 кДж/моль отличается на ~40 кДж/моль от результатов кислотной калориметрии [5] (-6392.9 ± 3.7 кДж/моль).

В данной работе проведено термохимическое исследование природного флогопита методами высокотемпературной микрокалориметрии Кальве: измерены высокотемпературные приращения энтальпии, определена энтальпия образования из элементов и рассчитана энергия образования Гиббса, проведена оценка термодинамических характеристик флогопитов теоретического состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для калориметрических исследований были выбраны образцы природных флогопитов (Якутия, Россия), близкие по составам к гидроксилфлогопиту (I) и фторфлогопиту (II). Результаты

химического анализа, выполненного традиционным методом “мокрой химии” (образец I в ИГЕМ РАН, образец II во МГРИ) представлены в табл. 1. Кристаллохимические формулы, рассчитанные на 22 заряда, имеют вид:



Термохимическое исследование флогопитов проводили на высокотемпературном (1000°C) теплопроводящем микрокалориметре Кальве (“Setaram”, Франция), описанном в [7]. Энтальпии образования определяли методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения. Растворение осуществляли методом “сброса”, позволяющим измерять суммарный тепловой эффект, включающий теплосодержание образца и энтальпию его растворения: $\Delta H^\circ = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(973 \text{ K})]$. С этой целью термостатированный при комнатной температуре образец массой 3–10 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали в расплав-растворитель состава $2PbO \cdot B_2O_3$, находящийся в калориметре при 973 К. Приращения энтальпии флогопита $[H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})]$ при $T = 474, 670$ и 943 K измеряли методом “сброса”

образцов массой 3–10 мг в калориметр, не содержащий расплава. Калибровку прибора проводили также методом “сброса” эталонных веществ: платины (в экспериментах по растворению) и корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (при измерении теплосодержаний), необходимые термохимические данные для них заимствованы из [8].

Полученные экспериментальные данные по энтальпиям растворения для образцов I и II приведены в табл. 2. В табл. 3 представлены полученные в данной работе приращения энтальпии для образца флогопита (I) и полученные тем же методом “сброса” на микрокалориметре Кальве одним из авторов ранее значения приращений энтальпии для образца флогопита (II) [1]. В табл. 4 помещены необходимые для расчетов энтальпии образования флогопита величины энтальпий растворения и теплосодержаний составляющих его оксидов и фторида алюминия.

Таблица 1. Химический состав исследованных природных флогопитов I и II

Компонент	I	II
SiO ₂	37.10	38.33
TiO ₂	0.86	1.04
Al ₂ O ₃	15.48	15.06
Fe ₂ O ₃	3.69	0.36
FeO	4.12	2.54
MnO	сл.	сл.
MgO	24.38	25.62
CaO	0.84	1.01
K ₂ O	9.49	10.02
Na ₂ O	0.56	0.40
H ₂ O ⁺	2.37	2.42
H ₂ O ⁻	–	–
F	0.35	3.72
Σ	99.09	98.96

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпия образования природного флогопита. С использованием экспериментальных данных (табл. 2, 4) и справочных значений энтальпий образования составляющих соединений (оксидов и фторида алюминия) из элементов [8] были рассчитаны величины стандартных энтальпий образования изученных флогопитов из оксидов и элементов. Расчет проводился по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{el}^\circ(298.15 \text{ K})_{\text{флогопита}} = & \\ = \sum v_i [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + & \\ + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(973 \text{ K})]_i + [H^\circ(973 \text{ K}) - & \\ - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(973 \text{ K})]_{\text{флогопита}} + & \\ + \sum v_i \Delta_f H_{el}^\circ(298.15 \text{ K})_i, & \end{aligned} \quad (1)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции образования флогопита из оксидов i и AlF_3 . При этом авторами было принято, что все имеющееся во флогопите в незначительном количестве железо является трехвалентным. Полученные значения энтальпий образования природных флогопитов из элементов равны: -5951.5 ± 14.5 (I) и -6221.1 ± 11.4 (II) кДж/моль (табл. 2).

Таблица 2. Термохимические данные для природных флогопитов I и II (кДж/моль)

Флогопит	<i>M</i>	ΔH°	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$
I	424.700	520.6 ± 14.1 (7)	5951.5 ± 14.5
II	426.225	533.0 ± 10.7 (5)	6221.1 ± 11.4

Примечание. Величина $\Delta H^\circ = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})]$. Ошибки выражены 95%-ным доверительным интервалом, в скобках приведено количество проведенных определений, *M* – молекулярная масса (г/моль).

Термодинамические свойства флогопита теоретического состава. На основании полученных калориметрических данных для природных флогопитов были оценены термодинамические параметры флогопитов теоретического состава.

Для этого экспериментальные данные по энтальпиям растворения природных минералов были пересчитаны на молекулярные массы гидроксилфлогопита $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ($M = 417.26$), фторфлогопита $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ($M = 421.24$) и флогопита промежуточного состава $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.2}\text{F}_{0.8}$ ($M = 418.85$). Рассчитанные по уравнению (1) значения энтальпий образования флогопитов из элементов равны -6128.4 ± 14.3 (гидроксилфлогопит), -6331.6 ± 11.2 (фторфлогопит) и -6217.2 ± 11.3 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.2}\text{F}_{0.8}$) кДж/моль. Полученная величина для фторфлогопита близка к имеющимся калориметрическим данным [6] для синтетического аналога (-6353.35 ± 7.01 кДж/моль).

В экспериментальные данные по приращению энтальпии природных флогопитов были введены поправки на отличие состава минералов от теоретического, оцененные исходя из соответствующих термохимических данных для составляющих его оксидов, они составили $\sim +1.5\%$ для I и -3.0% для II. Пересчитанные на теоретический состав величины приращений энтальпии гидро-

Таблица 3. Приращения энтальпии [$H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K})$] природных флогопитов и гидроксилфлогопита теоретического состава

<i>T</i> , K	Природный флогопит		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Дж/г	кДж/моль	кДж/моль
400 [1]	93.72 ± 1.78 (10)	39.9 ± 0.8	38.7 ± 0.8
474	159.82 ± 3.67 (6)	67.9 ± 1.6	68.9 ± 1.6
500 [1]	195.39 ± 4.88 (8)	83.3 ± 2.1	80.7 ± 2.1
600 [1]	306.27 ± 5.82 (13)	130.5 ± 2.5	126.6 ± 2.5
670	365.47 ± 4.65 (5)	155.2 ± 2.2	157.5 ± 2.2
700 [1]	416.73 ± 3.75 (13)	177.6 ± 1.6	172.3 ± 1.6
800 [1]	542.25 ± 4.88 (11)	231.1 ± 3.9	224.2 ± 3.9
900 [1]	663.16 ± 11.27 (10)	282.7 ± 3.4	274.2 ± 3.4
943	689.52 ± 8.25 (5)	292.8 ± 3.5	297.2 ± 3.5
1000 [1]	779.06 ± 11.69 (8)	332.1 ± 5.0	322.1 ± 5.0
1100 [1]	899.56 ± 24.29 (5)	383.4 ± 10.4	371.9 ± 10.4

Примечание. Приведены данные [1] для флогопита (II) и наши данные для флогопита (I). Погрешности выражены 95%-ным доверительным интервалом, в скобках приведено количество проведенных измерений. Величины для гидроксилфлогопита рассчитаны с введением поправки на отклонение реального состава флогопитов от идеального: $+1.5\%$ для флогопита (I) и -3.0% для флогопита (II).

Таблица 4. Калориметрические данные, используемые в расчетах энтальпии образования флогопита (кДж/моль)

Вещество	ΔH°
Na ₂ O (к)	-111.8 ± 0.8 [9]
K ₂ O (к)	-193.7 ± 1.1 [9]
MgO (к)	36.38 ± 0.59 [10]
CaO (к)	-21.78 ± 0.29 [7]
Fe ₂ O ₃ (к)	171.6 ± 1.9 [11]
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59 [12]
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21 [7]
TiO ₂ (рутил)	54.36 ± 1.47 [13]
AlF ₃ (к)	80.38 ± 0.75 [6]
H ₂ O (ж)	40.9 ± 2.5 [14]

Примечание. Величины $\Delta H^\circ = [H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})]$ для Na₂O и K₂O приведены по данным [9], для остальных веществ рассчитаны с использованием справочных данных по $[H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К})]$ [8] и экспериментальных данных по $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})$ из указанных работ.

ксилфлогопита KMg₃AlSi₃O₁₀(OH)₂ были совместно обработаны с имеющимися в литературе данными по C_p° (298.15 К) и $S^\circ(298.15 \text{ К})$ [2] и получены следующие уравнения:

$$C_p^\circ, \text{ Дж}/(\text{К моль}) = 378.37 + 164.88 \times 10^{-3} T - 64.78 \times 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

(ошибка аппроксимации ±1.6%);

$$\begin{aligned} H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ Дж}/\text{моль} = \\ = 378.37 T + 82.44 \times 10^{-3} T^2 + \\ + 64.78 \times 10^5 T^{-1} - 141867. \end{aligned} \quad (3)$$

Рассчитанные на основании этих данных термодинамические функции гидроксилфлогопита в интервале 298.15–1100 К приведены в табл.5.

Полученные термодинамические данные позволят расширить возможности применения термодинамического моделирования основных генетических типов геологических образований, в которых слюды являются характерными породообразующими минералами, а также процессов синтеза как гидроксильных, так и фтористых форм флогопита, имеющих большое практическое значение.

Таблица 5. Термодинамические функции гидроксилфлогопита KMg₃AlSi₃O₁₀(OH)₂

T, К	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К}),$ кДж/моль	C_p°	S°	$-[G^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})]/T$
				Дж/(моль К)
298.15	0	354.65	315.90	315.90
400	39.42	413.07	429.22	330.67
500	82.54	447.19	525.31	360.22
600	128.57	472.32	609.15	394.87
700	176.87	493.21	683.56	430.90
800	227.13	511.84	750.66	466.74
900	279.19	529.15	811.95	501.74
1000	332.94	545.65	868.56	535.63
1100	388.30	561.61	921.32	568.32

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-05-64283).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельчакова Л.В., Топор Н.Д. // Вестн. МГУ. Сер. геология. 1973. № 1. С. 102.
2. Robie R.A., Hemingway B.S. // Am. Miner. 1984. V. 69. P. 858.
3. Wones D.R., Dodge F.C.W. / Ed. by D.G. Fraser. Thermodynamics in Geology. Reidel Dordrecht, Holland, 1977. P. 229.
4. Wood D.R. // Progress in Experimental Petrology, Natural Environment Research Council, publication series D. 1976. № 6. P. 17.
5. Kelley K.K., Barney R., King E.G., Christensen A.V. // U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 1959. № 5436. 16 p.
6. Westrich H. R., Navrotsky A. // Am. J. Sci. 1981. V. 281. October. P. 1091.
7. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чугарева О.Г. // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
8. Robie R.A., Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull., 1995. № 2131. 462 p.
9. Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. // Am. Miner. 2001. V. 86. P. 448.
10. Navrotsky A., Coons W.J. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1281.
11. Киселева И.А. // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
12. Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. P. 251.
13. Xirouchakis D., Fritsch S., Putnam R.L., Navrotsky A., Lindsley D.H. // Am. Miner. 1997. V. 82. P. 754.
14. Киселева И.А., Огородова Л.П. // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 547.979.733

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНОСА АТОМА АЗОТА МЕЖДУ
КОМПЛЕКСАМИ МАРГАНЦА(V) И МАРГАНЦА(III)
С ПОРФИРИНАМИ И ТЕТРААЗАПОРФИРИНАМИ**

© 2004 г. П. А. Стужин*, Н. В. Репина**, М. Е. Клюева***, Е. В. Федотова*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,

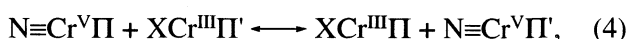
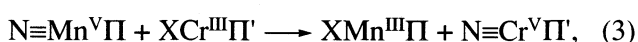
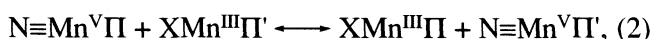
**Ивановский государственный университет,

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 04.01.2003 г.

Исследована кинетика реакции межметалльного переноса нитридного атома азота между комплексами марганца(V) и марганца(III) с тетрафенилпорфином и октафенилтетраазапорфином. Показано, что взаимодействие нитридомарганец(V) тетрафенилпорфирина с комплексами Mn(III)-октафенилтетраазапорфина является необратимым двухэлектронным процессом, не осложненным побочными реакциями; его необратимый характер определяется сильными π-акцепторными свойствами тетраазазамещенного порфиринового макроцикла, а скорость существенно зависит от природы аксиального лиганда в составе комплекса марганца(III).

Нитридные комплексы металлопорфиринов $N\equiv M^V\Pi$ ($M = Cr, Mn, Fe$) могут выполнять роль своеобразных доноров атома азота. Известны их реакции с органическими субстратами, например, окислительное аминирование циклооктена [1] и иминирование фосфинов [2]. В работах [3–9] были изучены процессы межметалльного переноса нитридного атома азота от порфириновых комплексов нитридомарганца(V) и нитридохрома(V) к комплексам Mn(II), Mn(III) и Cr(III)

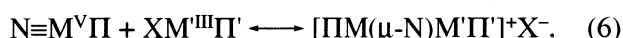
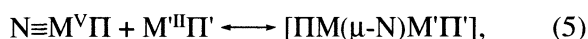


где Π^{2-} , Π'^{2-} – порфириновые макроциклические лиганды, а X^- – аксиальный ацидо-лиганд.

В [7] эти процессы предложено рассматривать как полную передачу атома азота, сопровождающуюся переносом трех (1) или двух (2)–(4) электронов. Было установлено, что реакции переноса атома азота между одинаковыми металлами Mn^V/Mn^{II} (1), Mn^V/Mn^{III} (2), Cr^V/Cr^{III} (4) являются обратимыми, а между различными Mn^V/Cr^{III} (3) необратимыми. Кинетические и термодинамические параметры реакций (1)–(4) определяются нуклеофильными свойствами нитридного атома азота в $N\equiv M^V\Pi$ и электрофильными свойствами атома металла в $M^{II}\Pi'$ или $XM^{III}\Pi'$ и, следовательно, зависят от строения порфириновых лигандов Π^{2-} , Π'^{2-} и свойств аксиального ацидо-лиганда X^- . В работах [3–6, 8, 9] был изучен перенос атома азота по реакциям (1)–(4) между комплексами октаэ-

тилпорфина ($N\equiv M^V O\text{ЭП}$ или $M^{III} O\text{ЭП}$, $XM^{III} O\text{ЭП}$) и замещенными мезо-тетрафенилпорфиринами ($XMn^{III} T\text{ФП}(R)_4$ или $N\equiv Mn^V T\text{ФП}(R)_4$). Оказалось, что атом азота в нитридных комплексах октаэтилпорфина проявляет наибольшие нуклеофильные свойства, и комплексы $N\equiv M^V O\text{ЭП}$ являются лучшими донорами атома азота по сравнению с нитридными комплексами мезо-тетрафенилпорфиринов $N\equiv Mn^V T\text{ФП}(R)_4$, причем для последних наблюдалась корреляция с σ -константами Гаммета-Тафта с $\rho = -0.40$ (3) [8]. Напротив, комплексы мезо-тетрафенилпорфиринов $XM^{III} T\text{ФП}(R)_4$ обладают лучшими электрофильными свойствами ($\rho = 0.17$ для реакции (3) [8] и $\rho = 0.72$ для реакции (4) [9]) и являются лучшими акцепторами атома азота по сравнению с комплексами октаэтилпорфина $XM^{III} O\text{ЭП}$.

Исследование влияния растворителя, природы и избытка аксиального лиганда на кинетические и термодинамические параметры реакций (1)–(4) позволило авторам работ [6, 8, 9] сделать вывод, что во всех случаях реакция переноса атома азота проходит через образование мостиковых μ -нитридных интермедиатов типа $[PM(\mu-N)M'\Pi']^{0/+}$, что можно рассматривать как процесс неполной передачи атома азота



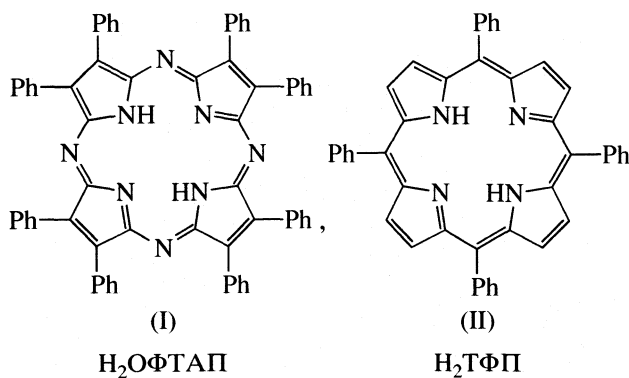
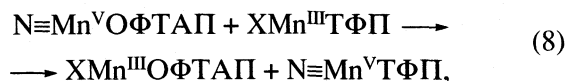
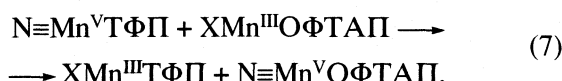
В (2)–(4) стадии образования μ -нитридного интермедиата предшествует стадия диссоциации аксиального лиганда в $XM^{III}\Pi'$. Образование этих мостиковых интермедиатов в (1)–(4) не зафиксировано непосредственно, однако, получены и выделены подобные гетеробиметаллические μ -нит-

Таблица 1. Электронные спектры поглощения комплексов марганца в хлороформе

Комплекс	λ , нм (lg ϵ)
N≡MnTФП	418.5 (5.50), 534.5 (4.54)
AcOMnTФП	403 (3.61), 427 (3.48), 480 (4.98), 527 (3.70), 584 (3.94), 618 (3.97)
ClMnTФП	402 (4.64), 478 (4.98), 524 (8.81), 582 (4.00), 616 (3.03)
HSO ₄ MnTФП	406 (4.71), 417 (4.71), 479 (5.01), 522 (3.92), 581 (4.10), 620 (4.06)
N≡MnOФТАП	361 (4.65), 447 (4.22), 577 (4.12), 629 (4.91)
AcOMnOФТАП	409 (4.61), 478 (4.46), 666 (4.75)
ClMnOФТАП	413 (4.40), 475 (4.12), 665 (4.43)
HSO ₄ MnOФТАП	417, 577, 666

ридо комплексы [OЭПRe(μ -N)CrTФП]⁺ [10] и [OФТАПMn(μ -N)FeOФТАП] [11].

С целью изучения влияния модификации порфиринового макроцикла путем мезо-аза-замещения на реакцию переноса атома азота в настоящей работе исследована возможность протекания реакций комплексов нитридомарганца(V) с комплексами Mn(III), содержащими октафенилтетраазапорфин (I) или мезо-тетрафенилпорфин (II) в качестве макроциклического лиганда и аксиальные лиганды (X = AcO, Cl, H₂SO₄)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы октафенилтетраазапорфина (AcO)Mn^{III}OФТАП, ClMn^{III}OФТАП и N≡Mn^VOФТАП синтезированы по методикам [11, 12]; (HSO₄)Mn^{III}OФТАП получали замещением акцидолиганда в хлоридном экстракомплексе ClMn^{III}OФТАП путем растворения последнего в смеси ацетон-метанол в присутствии KOH и последующего фильтрования полученного раствора гидрокомплекса [(HO)₂Mn^{III}OФТАП]⁻ в 15% раствор H₂SO₄. Выпавший осадок (HSO₄)Mn^{III}OФТАП тщательно промывали водой

и высушивали (получено – 72.23% C, 5.21% Mn; вычислено – 71.63% C, 5.12% Mn. Комплекс N≡Mn^VTФП синтезировали из ClMn^{III}TФП окислительным методом, использованным в [11, 13] для получения нитридных комплексов металлфталоцианинов и марганецтетраазапорфиринов. Охлажденный до –20°C раствор ClMnTФП в хлороформе насыщали газообразным аммиаком, а затем в течение 10 минут пропускали хлор. Раствор фильтровали, фильтрат хроматографировали на колонке с нейтральным Al₂O₃, используя дихлорметан в качестве элюента. Выход комплекса N≡Mn^VTФП 76% (получено – 76.80% C, 7.84% Mn; вычислено – 77.58% C, 8.06% Mn. Комплексы марганца(III) с тетрафенилпорфином получали согласно [14]. Все комплексы очищались хроматографией на Al₂O₃ и их чистоту контролировали спектроскопически (определенные молярные коэффициенты погашения соответствовали литературным данным). Электронные спектры поглощения (ЭСП) исследованных марганецпорфиринов представлены в табл. 1.

Хлороформ (медицинский) сушили над CaCl₂ и перегоняли непосредственно перед использованием. Хлорид тетраэтиламмония очищали перекристаллизацией из ацетона и высушивали в эксикаторе над KOH.

ЭСП растворов порфиринов регистрировали на спектрофотометрах Hitachi U-2000 и СФ-26, снабженных термостатируемыми кюветными камерами. Температуру в ходе эксперимента поддерживали с точностью ± 0.1 К. Для проведения кинетических измерений предварительно термостатированные растворы исходных комплексов смешивали в спектрофотометрической кювете и ход реакции контролировали по изменению оптической плотности раствора. Расчет кинетических параметров (7) проводили на основании уравнения для константы скорости необратимой реакции второго порядка

$$-d[A]/d\tau = -d[B]/d\tau = k[A][B], \quad (9)$$

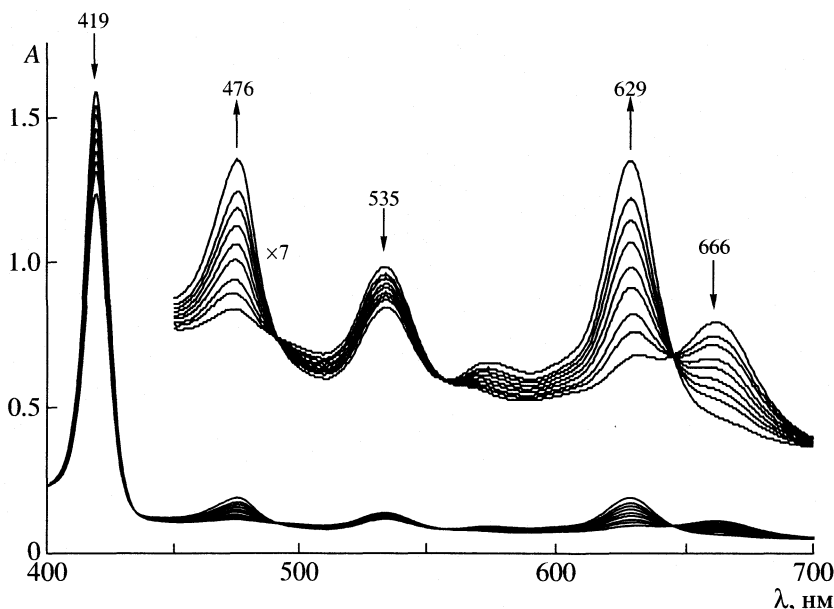


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения смеси $N\equiv Mn^V$ ТФП (4.25×10^{-6} М) и $AcOMn^{III}$ ОФТАП (1.28×10^{-6} М) в хлороформе при $25^\circ C$. Спектральные кривые соответствуют 2, 10, 18, 34, 50, 74, 105, 150 и 375 мин протекания реакции

которое в интегральной форме имеет вид [10]:

$$Q = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} = k\tau \quad (10)$$

или

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} = \frac{Q}{\tau}, \quad (11)$$

где $[A]_0$ и $[B]_0$ – начальные, а $[A]$ и $[B]$ – текущие концентрации исходных комплексов $N\equiv Mn^V$ ТФП (А) и XMn^{III} ОФТАП (В).

Параметр Q , характеризующий изменение концентраций реагентов в ходе реакции, определяли на основании изменения оптической плотности D_λ реакционной смеси на аналитической длине волны λ по уравнениям

$$Q = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{D_\lambda^0 - D_\lambda^\infty}{D_\lambda - D_\lambda^\infty} - \frac{[A]_0 D_\lambda^0 - D_\lambda}{[B]_0 D_\lambda - D_\lambda^\infty} \right), \quad (12)$$

если $[A]_0 < [B]_0$,

$$Q = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \times \ln \left(\frac{[A]_0 (D_\lambda - D_\lambda^\infty)}{[A]_0 (D_\lambda^0 - D_\lambda^\infty) - [B]_0 (D_\lambda^0 - D_\lambda)} \right), \quad (13)$$

если $[A]_0 > [B]_0$,

где D_λ^0 , D_λ^∞ , D_λ – начальная, конечная и текущая оптические плотности на длине волны λ .

Энергию и энтропию активации определяли посредством оптимизации линейной зависимости $\lg k - 1/T$ по методу НК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры поглощения комплексов марганца сильно зависят как от строения макроциклического лиганда, так и от окислительного состояния центрального атома металла [11, 12]. Поэтому реакцию переноса атома азота (7), (8) удобно исследовать, контролируя изменение во времени ЭСП смеси соответствующих исходных комплексов.

Смешение хлороформных растворов $N\equiv Mn^V$ ТФП и $AcOMn^{III}$ ОФТАП при $25^\circ C$ приводит к постепенной длящейся несколько часов эволюции ЭСП (рис. 1), характер которой свидетельствует о прохождении процесса переноса атома азота (7). При этом уменьшается интенсивность полос поглощения $N\equiv Mn^V$ ТФП при 419 и 535 нм и $AcOMn^{III}$ ОФТАП при 666 нм и появляются новые полосы поглощения при 476 и 629 нм, которые являются, соответственно, наиболее интенсивными в ЭСП образующихся комплексов $AcOMn^{III}$ ТФП и $N\equiv Mn^V$ ОФТАП. Анализ ЭСП после завершения реакции показал наличие в растворе эквимольных количеств $AcOMn^{III}$ ТФП и $N\equiv Mn^V$ ОФТАП, а также того из исходных комплексов $N\equiv Mn^V$ ТФП или $AcOMn^{III}$ ОФТАП, который на-

ходился в избытке. Аналогично, но быстрее, проходит взаимодействие между $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ и $XMn^{III} O\Phi T A\Pi$ при $X = Cl$ или HSO_4 . Для проверки обратимости (7) были смешаны растворы $N\equiv Mn^V O\Phi T A\Pi$ и $XMn^{III} T\Phi\Pi$ ($X = AcO, Cl, HSO_4$). При этом ЭСП раствора смеси содержал только полосы поглощения исходных комплексов, и не наблюдалось его изменения во времени ни при 25°C, ни при продолжительном нагревании при 90°C. Таким образом, реакция (8) не идет, и перенос атома азота от $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ к $XMn^{III} O\Phi T A\Pi$ является необратимым процессом. Это отличает (7) от аналогичной реакции (2) между соответствующими марганцевыми комплексами собственно порфиринов ($\Pi^{2-}, \Pi^{2-} = T\Phi\Pi(p-Me)_4, OЭП$) [5, 6]. Так, реакция $N\equiv Mn^V OЭП$ с $XMn^{III} T\Phi\Pi(p-Me)_4$ является обратимой, и в $CDCl_3$ для $X = Cl^-$ при 22°C константа равновесия $K^{22} = 23.5$, а для $X = AcO^-$ при 50°C величина $K^{50} = 15.4$ [6].

Кинетика реакции $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ с $XMn^{III} O\Phi T A\Pi$ ($X = AcO, Cl, HSO_4$) в хлороформе была изучена при различных соотношениях концентраций $[N\equiv Mn^V T\Phi\Pi]/[XMn^{III} O\Phi T A\Pi]$. В большинстве случаев реагенты брали в сравнимых концентрациях или имелся лишь относительно небольшой (до десятикратного) избыток одного из них. Поэтому константы скорости второго порядка (k) рассчитаны на основании уравнений (11)–(13). В табл. 2 и 3 приведены значения констант скорости, полученные при измерении оптической плотности раствора на длине волны образующегося $XMn^{III} T\Phi\Pi$ с использованием спектрофотометра СФ-26. В этом случае в процессе кинетических измерений образец непрерывно облучается монохроматическим светом с $\lambda = 475\text{--}480$ нм. Вместе с тем необходимо отметить достаточно большой разброс полученных констант в зависимости от условий кинетических измерений. Так, если в камере спектрофотометра СФ-26 при указанных условиях реакция $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ с $AcOMn^{III} O\Phi T A\Pi$ при полуторном избытке нитридного комплекса проходит при 20°C в течение 1 ч на 40%, то в темноте – на 20%. При проведении кинетических измерений с использованием пишущего спектрофотометра Hitachi U-2000, имеющего большую мощность источника облучения, значения констант скорости при измерении на максимумах поглощения образующихся ацетатного $(AcO)Mn^{III} T\Phi\Pi$ ($\lambda_{анал} = 478$ нм) или нитридного комплексов $N\equiv Mn^V O\Phi T A\Pi$ ($\lambda_{анал} = 629.5$ нм) получаются на порядок выше, чем на спектрофотометре СФ-26 ($\lambda_{анал} = 475$ нм). Вместе с тем при измерении на максимуме поглощения исходного нитридного комплекса $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ ($\lambda_{анал} = 418$ нм) скорость реакции снижается вдвое, а при измерениях на максимуме $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода исходного ацетатного комплекса $(AcO)Mn^{III} O\Phi T A\Pi$ ($\lambda_{анал} = 666$ нм) увеличивается в 1.5 раза (табл. 4). Константы скорости реакции $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ с хлоридным ком-

Таблица 2. Константы скорости реакции переноса нитридного атома азота в хлороформе при различных соотношениях концентраций реагентов

$c_B^0 \times 10^5$	Δc^0	k , моль ⁻¹ л с ⁻¹		
		288 К	298 К	308 К
$X = AcO, c_A^0 = 0.46 \times 10^{-5}$				
1.77	0.26	16 ± 4	26 ± 3	–
1.18	0.39	16 ± 3	–	–
0.98	0.47	15 ± 2	24 ± 1	39 ± 3
0.77	0.59	–	–	34 ± 2
0.69	0.67	16 ± 2	25 ± 2	–
0.61	0.76	16 ± 2	–	–
0.49	0.94	16 ± 2	–	–
0.44	1.06	–	25 ± 2	–
0.40	1.15	–	21 ± 2	–
0.18	2.6	16 ± 2	19 ± 2	–
0.049	9.4	–	22 ± 9	–
0.044	10.5	16 ± 2	23 ± 3	37 ± 6
$X = Cl, c_A^0 = 0.69 \times 10^{-5}$				
1.73	0.39	21 ± 2	39 ± 11	–
1.30	0.53	–	40 ± 5	67 ± 6
$X = Cl, c_A^0 = 1.023 \times 10^{-5}$				
1.30	0.79	23 ± 3	49 ± 1	72 ± 7
0.87	1.19	26 ± 4	49 ± 4	69 ± 4
$X = Cl, c_A^0 = 1.37 \times 10^{-5}$				
0.87	1.58	–	–	72 ± 6
$X = HSO_4, c_A^0 = 0.34 \times 10^{-5}$				
0.81	0.4	121 ± 12	277 ± 16	521 ± 28
0.55	0.6	115 ± 10	215 ± 30	470 ± 55
0.385	0.9	112 ± 17	–	–
0.34	1.0	112 ± 6	193 ± 28	511 ± 16
0.086	4.0	118 ± 7	–	–
0.043	8.0	–	241 ± 21	–
0.036	9.5	–	–	520 ± 33

Обозначения: A = $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$, B = $XMn^{III} O\Phi T A\Pi$, $\Delta c^0 = c_A^0 / c_B^0$; $c_{A, B}^0$, моль/л.

плексом $ClMn^{III} O\Phi T A\Pi$, рассчитанные по величинам оптической плотности, полученным при периодической записи спектральных кривых в широком диапазоне длин волн (Hitachi U-2000), т.е. когда облучение образцов производится монохроматическим излучением с изменяющейся длиной волны, представлены в табл. 5. Полученные

Таблица 3. Кинетические параметры реакции (7) в хлороформе (СФ-26)

ацидолиганд	λ , нм	k , моль ⁻¹ л с ⁻¹			E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
		288К	298К	308К		
AcO	475	16 ± 2	23 ± 3	37 ± 6	31 ± 5	142 ± 18
Cl	478	23 ± 3	44 ± 5	70 ± 6	41 ± 5	83 ± 18
HSO ₄	477	116 ± 10	232 ± 24	506 ± 33	54 ± 5	25 ± 18

по этой методике измерений константы скорости реакции $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ с хлоридным комплексом $ClMn^{III}O\Phi T\Delta\Pi$ при 25°C лежат в пределах (k^{25}) от 38 до 95 М⁻¹ с⁻¹, т.е. близки к полученной на спектрофотометре СФ-26 ($\lambda_{анал} = 478$ нм, $k^{25} = 44 \pm 5$ М⁻¹ с⁻¹, см. табл. 2). Однако следует иметь в виду, что в этом случае в отличие от измерений на фиксированной длине волны, облучение образца было непостоянным, и периоды сканирования, в ходе которых изменялась длина волны монохроматического излучения, чередовались с “темновыми” паузами (t) между измерениями. Сужение диапазона сканирования и увеличение “темнового” периода приводит к уменьшению величины рассчитанной константы скорости реакции.

Природа аксиального лиганда X^- оказывает существенное влияние на кинетические параметры процесса переноса нитридного атома азота в системе $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi/XMn^{III}O\Phi T\Delta\Pi$ (табл. 2, 3). Скорость (7) увеличивается в ряду $AcO < Cl < HSO_4$, что можно связать с возрастанием ионного характера связи $Mn-X$. При этом наблюдается кинетический компенсационный эффект (рис. 2). Скорость переноса атома азота между комплексами собственно порфиринов $N\equiv Mn^V O\Phi\Pi/XMn^{III}T\Phi\Pi(p-Me)_4$ при замене AcO^- на Cl^- увеличивалась в 21 раз [6]. Комплексы октафенилтетразапорфина

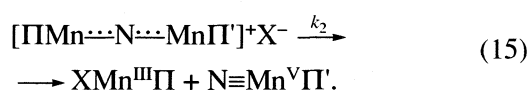
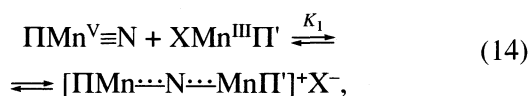
Таблица 4. Константы скорости реакции взаимодействия $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi$ и $AcOMnO\Phi T\Delta\Pi$ в хлороформе при 298 К (Hitachi U-2000, измерения на аналитической длине волны λ , нм)

$c_A^0 \times 10^5$	$c_B^0 \times 10^5$	Δc^0	λ	k^{298} , моль ⁻¹ л с ⁻¹
0.99	0.98	1.01	478	160 ± 10
0.77	0.98	0.79	478	260 ± 10
0.77	0.98	0.79	478	211 ± 8
0.51	0.98	0.52	478	230 ± 20
0.77	1.47	0.52	478	250 ± 20
0.51	1.47	0.35	478	230 ± 8
0.77	1.47	0.52	666	334 ± 7
0.77	1.47	0.52	629.5	220 ± 20
0.258	0.246	1.05	418	110 ± 10

Обозначения см. табл. 2.

$XMn^{III}O\Phi T\Delta\Pi$ оказались гораздо более эффективными акцепторами нитридного атома азота, чем комплексы собственно порфиринов, например, октаэтилпорфина $XMn^{III}O\Phi\Pi$. Наблюдаемые скорости обменной реакции в системе $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi/XMn^{III}O\Phi T\Delta\Pi$ в хлороформе в 3300–4400 раз выше, чем в системе $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi(p-Me)_4/XMn^{III}O\Phi\Pi$ в $CDCl_3$ [6] (введение $p-Me$ группы в $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi(R)_4$ оказывает, согласно [8], незначительный ускоряющий эффект в переносе атома азота). Ускорение реакции при участии $XMn^{III}O\Phi T\Delta\Pi$ (7) объясняется тем, что мезо-азазамещение в порфириновом макроцикле, приводя к усилению его π -акцепторных свойств, увеличивает электрофильность металла-комплексообразователя. Более сильные π -акцепторные свойства порфиразинового макроцикла по сравнению с порфириновым приводят к ослаблению нуклеофильных свойств атома азота в образующемся комплексе нитридомарганца(V), поэтому перенос атома азота в системе $N\equiv Mn^V T\Phi\Pi/XMn^{III}O\Phi T\Delta\Pi$ оказывается необратимым, в отличие от случая комплексов собственно порфиринов.

Реакцию (7) формально можно рассматривать как обменную (N^{3-}/X^-) окислительно-восстановительную реакцию. Диссоциация комплекса нитридомарганца(V) и образование на промежуточных стадиях свободных ионов N^{3-} или атомов азота, имеющих высокую энергию, термодинамически явно невыгодны. Поэтому возможные механизмы процесса переноса атома азота в (7), как и в случае ранее исследованных реакций (1) – (4) на комплексах собственно порфиринов, наиболее вероятно включают в себя стадию образования мостикового μ -нитридного интермедиата. Комплекс нитридомарганца(V) может взаимодействовать непосредственно с ацидокомплексом $Mn(III)$ в реакции S_N2 -типа:



Альтернативно на первой обратимой стадии процесса происходит диссоциация ацидокомплекса $Mn(III)$ и образуется обладающий повышенной

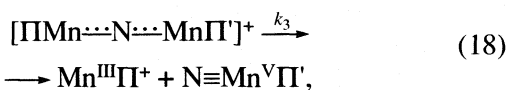
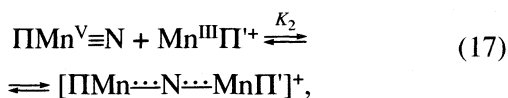
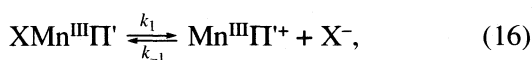
Таблица 5. Константы скорости (моль⁻¹ л с⁻¹) реакции взаимодействия N≡Mn^{III}ТФП и ClMn^{III}ОФТАП в хлороформе при 298 К (Hitachi U-2000, при сканировании в различных диапазонах длин волн)

$c_A^0 \times 10^5$	$c_B^0 \times 10^5$	Δc^0	λ , нм	t , с	k^{298} , моль ⁻¹ л с ⁻¹
1.12	0.65	1.72	400–700	94	95 ± 5
1.12	0.65	1.72	450–700	98	46 ± 1
1.12	0.65	1.72	500–700	102	38 ± 2
0.53	1.13	0.47	400–700	94	55 ± 3
0.53	1.13	0.47	400–700	94	41 ± 2 ^a
0.53	1.13	0.47	400–700	94	13 ± 2 ^b

^a С добавкой ТЭАСI 6.6 × 10⁻⁵ моль/л.

^b С добавкой ТЭАСI 0.017 моль/л. Обозначения см. табл. 2.

электрофильностью катион, который и взаимодействует с комплексом нитридомарганца(V)



При протекании реакции переноса атома азота в соответствии со схемой (14)–(15) должно соблюдаться кинетическое уравнение (9) при $k = K_1k_2$ (K_1 – константа равновесия образования интермедиата (14), а k_2 – константа скорости его распада (15)). Если же реакция проходит в соответствии со схемой (16)–(19), то величина k в (9) будет включать в себя концентрации диссоциированного лиганда X^- и комплекса нитридомарганца(V), что при избытке X^- дает

$$k = \frac{k_1 K_2 k_3}{k_{-1} [X^-] + K_2 k_3 [A]}, \quad (20)$$

где k_1 и k_{-1} – константы скорости реакции диссоциации ацидолиганда (16), K_2 – константа равновесия образования μ -нитридного интермедиата (17), а k_3 – константа скорости его распада в соответствии с (18).

Механизмы (14)–(15) и (16)–(19) могут быть конкурирующими и их соотношение должно зависеть от условия проведения реакции. Идентичность ЭСП XМn^{III}ОФТАП в некоординирующих растворителях и в пиридине свидетельствует в пользу высокой прочности связывания ацидолиганда (в отличие, например, от соответствующих комплексов железа(III) XFe^{III}ОФТАП). Сильные π -акцепторные свойства тетраазазамещенного порфиринового макроцикла, увеличивают элект-

рофильные свойства Mn(III), что не только укрепляет связь с ацидолигандом, но и благоприятствует взаимодействию с нуклеофильным нитридным атомом азота даже неионизированной формы комплекса. Поэтому можно предположить преимущественное протекание реакции по ассоциативному механизму (14)–(15), особенно в случае более прочных ацетатных комплексов. Протеканию реакции по диссоциативному механизму (16)–(19) должны способствовать факторы, благоприятствующие ионизации ацидокомплекса. Процесс отрыва экстралиганда в случае металлопорфиринов и металлфталоцианинов может инициироваться фотохимически [15, 16]. Наблюдаемая зависимость констант скорости от условий спектрофотометрических измерений позволяет предположить, что ускорение процесса переноса нитридного атома азота при увеличении интенсивности и времени облучения раствора в кювете спектрофотометра, особенно на максимуме $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода исходного ацидокомплекс-

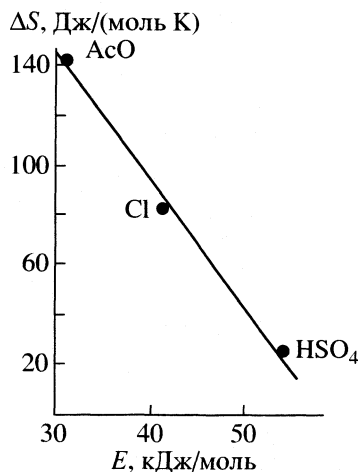


Рис. 2. Кинетический компенсационный эффект взаимодействия N≡Mn^VТФП и XМn^{III}ОФТАП в хлороформе. Величина достоверности аппроксимации прямой $R^2 = 0.99$.

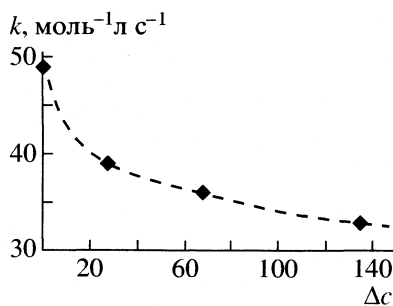


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции $N\equiv Mn^V$ ТФП с $ClMn^{III}$ ОФТАП в хлороформе при 25°C от добавок хлорида тетраэтиламмония; $\Delta c = c_{TЭАСЕ}/c_{ClMn^{III}ОФТАП}$.

цепторными свойствами макроцикла в марганец-октафенилтетраазапорфине по сравнению с марганецтетрафенилпорфином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groves J. T., Takahashi T. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. №7. P. 2073.
2. Buchler J. W., Dreher C., Lay K.-L. // Chem. Ber. 1984. B. 117. S. 2261.
3. Woo L. K., Goll J. G. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. №10. P. 3755.
4. Bottomley L. A., Neely F. L. // Ibid. 1989. V. 111. №15. P. 5955.
5. Woo L. K., Chapla D. J., Goll J. G. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. №20. P. 3915.
6. Woo L. K., Goll J. G., Czapl D. J., Hays J. A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. №22. P. 8478.
7. Woo K. L. // Chem. Rev. 1993. V. 93. №3. P. 1125.
8. Bottomley L. A., Neely F. L. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. №24 P. 5435.
9. Neely F. L., Bottomley L. A. // Ibid. 1997. V. 36. №24 P. 5432.
10. Tong C., Bottomley L. A. // Ibid. 1996. V. 35. №18. P. 5108.
11. Stuzhin P. A., Hamdush M., Homborg H. // Mendeleev Commun. 1997. №5. P. 196.
12. Ключева М. Е., Стужин П. А., Березин Б. Д. // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 3. С. 201.
13. Grunewald H., Homborg H. // Z. Naturforsch. 1990. B. 45b. № 4. S. 483.
14. Ломова Т. Н., Волкова Н. И., Березин Б. Д. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 935.
15. Wilkins R. G. Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes. Weinheim: VCH, 1991. P. 10.
16. Handrickson D. N., Kinnaird M. G., Suslick K. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1243.

са $Mn(III)$ происходит за счет увеличения вклада диссоциативного механизма (16)–(19).

Характерным признаком диссоциативного механизма в соответствии с (20) должен являться сильный ингибирующий эффект избытка хлорид-аниона. В присутствии добавок хлорида тетраэтиламмония на самом деле происходит уменьшение констант скорости взаимодействия $N\equiv Mn^V$ ТФП и $ClMn^{III}$ ОФТАП (рис. 3, табл. 5), однако даже при большом избытке хлорид-иона процесс не ингибируется полностью, как это наблюдалось в случае комплексов порфиринов [6]. Этот факт также свидетельствует о протекании реакции переноса нитридного атома азота от марганец(V)порфирина к марганец(III)тетраазапорфину по двум параллельным маршрутам: (14)–(15) и (16)–(19).

Таким образом, обнаружена и исследована необратимая реакция обмена ацидолигандами между комплексами порфириновой структуры с одним и тем же металлом (марганцем) в различных степенях окисления. Необратимый характер процесса обусловлен значительно большими π -ак-

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 533.72

О ВЛИЯНИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ И ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ГЕТЕРОГЕННОЕ ГОРЕНИЕ

© 2004 г. Е. Р. Щукин

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 08.04.2003 г.

Получены формулы, позволяющие в квазистационарном приближении при больших перепадах температуры оценивать скорость гетерогенного горения одиночных и небольших конечных ансамблей взаимодействующих частиц при быстром протекании химической реакции на их поверхности. Установлено, что свободное установившееся горение небольших конечных ансамблей частиц с числом Кнудсена $Kn \ll 1$ протекает при одинаковой температуре частиц, не зависящей ни от формы частиц, ни от расстояния между ними, ни от размеров частиц; при одинаковых объемах заметно быстрее сгорают только сильно вытянутые и сплюснутые частицы, сближение частиц может значительно увеличивать время сгорания меньшей частицы.

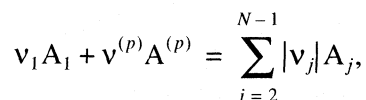
В состав реально встречающихся на практике аэродисперсных систем, наряду с химически инертными, входят частицы, способные при определенных условиях воспламениться и сгорать [1–8]. К способным гореть частицам относятся, например, частицы сажи, графита, органических соединений. Это необходимо учитывать при описании процессов тепло- и массопереноса в высокотемпературных аэродисперсных средах, при изучении особенностей прохождения лазерного излучения через горючие аэрозоли [3–7], зондирования промышленных дымов и туманов [4, 5], разработки МГД-генераторов на продуктах сгорания мелкой угольной пыли [8].

Если молекулы газообразной среды вступают в химическую реакцию с молекулами твердой частицы на ее поверхности, то такое горение называют гетерогенным. Частицы, входящие в состав горящих аэродисперсных систем, могут иметь произвольную форму поверхности. Площадь поверхности несферических частиц может быть значительно больше площади поверхности сферических частиц с той же массой. В связи с этим и скорости горения несферических и сферических частиц могут существенно отличаться.

Как правило среднее расстояние между частицами аэродисперсных систем много больше характерных размеров частиц. Но и в этом случае некоторые частицы могут находиться друг от друга на расстояниях, сравнимых с их размерами. Скорость сгорания частиц, входящих в такие небольшие конечные ансамбли частиц, может уже существенно отличаться от скорости горения одиночных частиц [6, 9].

Рассмотрим сначала свободное установившееся горение одиночной неподвижной несферической частицы с числом $Kn \ll 1$. Свободное горение

происходит в тех случаях, когда внутри частицы не выделяется тепловая энергия, и можно пренебречь влиянием лучистого теплообмена на процесс горения. Горение частицы с произвольной формой поверхности происходит в N -компонентной газовой смеси¹. В химическую реакцию на поверхности вступают молекулы первого сорта газа в соответствии со схемой:



где A_1 и $A^{(p)}$ – молекулы окислителя и частицы; $v_1 > 0$, $v^{(p)} > 0$, $v_{j \geq 2} < 0$. По указанной схеме окисляются, например, атомы углеродной частицы при температуре ее поверхности, превышающей 2200 К [1]. Химическая реакция протекает достаточно быстро, чтобы концентрацию молекул окислителя у поверхности частицы можно было считать равной нулю. При этом форма поверхности в наибольшей степени влияет на скорость сгорания частиц. Перепады температуры в окрестности частицы могут быть значительными. Характерные размеры частицы достаточно малы, чтобы можно было пренебречь влиянием гравитационной конвекции на процесс тепло- и массообмена. Горение частицы протекает в квазистационарном режиме. В ее окрестности $\sum_{j=1}^{N-1} c_j \ll 1$, где $c_j = n_j/n$, $n = \sum_{j=1}^N n_j$; n_j – концентрации молекул газообразных компонентов. При этом основные механизмы переноса молекул в окрестности

¹ Использованный при решении задач математический метод был разработан автором в 1979 г и впервые применен им при решении задачи об испарении при больших перепадах температуры двух взаимодействующих капель [10].

частицы – молекулярная диффузия и термодиффузия [11].

При рассмотренных ограничениях в системе частица – газообразная среда распределения c_j и температур газа T_e и частицы T_i описываются следующей граничной задачей:

$$\operatorname{div} \mathbf{q}_T^{(e)} = 0, \operatorname{div} \mathbf{q}_T^{(i)} = 0, \operatorname{div} \mathbf{q}_j = 0, \quad (1)$$

$$T_e|_s = T_i|_s, \quad c_1|_s = 0, \quad \mathbf{q}_{j\perp}|_s = \frac{v_j}{v_1} \mathbf{q}_{1\perp}|_s,$$

$$\left[\left(\mathbf{q}_{T\perp}^{(e)} - \sum_{j=1}^{N-1} G_j \mathbf{q}_{j\perp} \right) + L_1 m_1 \mathbf{q}_{1\perp} \right] \Big|_s = \mathbf{q}_{T\perp}^{(i)}|_s, \quad (2)$$

$$T_e|_\infty = T_{e\infty}, \quad c_j|_\infty = c_{j\infty}, \quad (3)$$

где плотности потоков тепла $\mathbf{q}_T^{(e)}$, $\mathbf{q}_T^{(i)}$ и молекул \mathbf{q}_j соответственно равны [11]:

$$\mathbf{q}_T^{(e)} = \left(\sum_{j=1}^{N-1} G_j \mathbf{q}_j - \chi_e \nabla T_e \right),$$

$$\mathbf{q}_T^{(i)} = -\chi_i \nabla T_i, \quad \mathbf{q}_j = -n D_{jN} \left(\nabla c_j + K_{T,j} \frac{1}{T_e} \nabla T_e \right);$$

$c_j = n_j/n$, $n = \sum_{j=1}^N n_j$; m_j , n_j и h_j – масса, концентрация и энтальпия молекул j -го сорта; $G_j = m_j h_j + V_j (K_{T,j}/c_j)$; D_{jN} – бинарные коэффициенты диффузии; $n = p_\infty/kT_e$, p_∞ – давление газа; $K_{T,j} = \alpha_j c_j$ – термодиффузионное отношение; L_1 – тепло химической реакции; χ_e и χ_i – соответственно коэффициенты теплопроводности газа и вещества частицы; нижним индексом “ \perp ” обозначены нормальные к поверхности s частицы проекции векторов.

Плотность потока тепла $\mathbf{q}_T^{(e)}$ записана с учетом эффекта Дюфура (член с коэффициентом V_j). Коэффициенты D_{jN} , χ_e , χ_i , α_j и функции G_j зависят от температуры. Граничная задача (1)–(3) имеет аналитическое решение, переходящее в решение сферически симметричной задачи [6, 7], когда температура T_i распределена по объему частицы однородно, а относительные концентрации c_j являются функциями только температуры газа T_e . При этом граничная задача (1)–(3) переходит в две следующие задачи [9]:

$$\operatorname{div}(\Omega_j \nabla T_e) = 0, \quad (4)$$

$$c_1|_{T_e=T_i} = 0, \quad \Omega_j|_{T_e=T_i} = \frac{v_j}{v_1} \Omega_1|_{T_e=T_i}, \quad (5)$$

$$(\chi_e + L_1 m_1 \Omega_1)|_{T_e=T_i} = 0, \quad c_j|_{T_e=T_{e\infty}} = c_{j\infty};$$

$$\operatorname{div}(\Omega_T \nabla T_e) = 0, \quad (6)$$

$$T_e|_s = T_i, \quad T_e|_\infty = T_{e\infty}, \quad (7)$$

где зависящие от температуры T_e коэффициенты Ω_T и Ω_j равны:

$$\Omega_j = n D_{jN} \left(\frac{dc_j}{dT_e} + \frac{\alpha_j c_j}{T_e} \right), \quad \Omega_T = \chi_e + \sum_{j=1}^{N-1} G_j \Omega_j. \quad (8)$$

В уравнения (4) и (6) переходят соответственно третье и первое уравнения системы (1). Проведем сначала решение граничной задачи (4), (5), которая не зависит от граничной задачи (6), (7). Уравнение (4) представим в виде:

$$\operatorname{div}[(\Omega_j/\Omega_T)(\Omega_T \nabla T_e)] = 0. \quad (9)$$

В уравнении (9) частное (Ω_j/Ω_T) зависит только от T_e . Учитывая это обстоятельство и уравнение (6), уравнение (9) можно привести к виду:

$$(\nabla T_e \nabla T_e) \frac{d(\Omega_j/\Omega_T)}{dT_e} = 0. \quad (10)$$

В связи с тем, что $(\nabla T_e \nabla T_e) \neq 0$, уравнение (10) эквивалентно уравнению

$$\frac{d}{dT_e} \left(\frac{\Omega_j}{\Omega_T} \right) = 0. \quad (11)$$

Из (11) следует, что

$$\Omega_j = B_j \Omega_T, \quad (12)$$

где B_j – постоянная интегрирования. При этом из (12) вытекает, что

$$\Omega_j = (B_j/B_1) \Omega_1. \quad (13)$$

Сравнивая (13) со вторым условием из (5), получаем

$$B_j/B_1 = v_j/v_1. \quad (14)$$

С помощью соотношений (13) и (14) систему уравнений (12), описывающую зависимость относительных концентраций c_j от T_e , можно привести к виду:

$$\frac{dc_j}{dT_e} + \alpha_j \frac{c_j}{T_e} = \frac{v_j}{v_1} B_1 \frac{\chi_e}{(1 - B_1 A_e) n D_{jN}}. \quad (15)$$

При выводе (15) было учтено, что коэффициент Ω_T при выполнении условий (13) и (14) равен: $\Omega_T = \chi_e/(1 - A_e B_1)$, где $A_e = \sum_{j=1}^{N-1} G_j v_j/v_1$. Систему уравнений (15) следует решать совместно с граничными условиями:

$$c_1|_{T_e=T_i} = 0,$$

$$\left(1 + L_1 m_1 B_1 \frac{1}{(1 - A_e B_1)} \right) \Big|_{T_e=T_i} = 0; \quad c_j|_{T_e=T_{e\infty}} = c_{j\infty}. \quad (16)$$

Решая граничную задачу (15), (16), приходим к следующим зависимостям c_j от T_e :

$$c_j = [c_{j\infty} + B_1 (v_j/v_1) \Psi_j^{(1)}(T_e)] \exp(-\Psi_j^{(2)}(T_e)), \quad (17)$$

где

$$\Psi_j^{(1)}(T_e) = \int_{T_{\infty}}^{T_e} \left[\frac{\Omega_T}{nD_{jN}} \exp \Psi_j^{(2)}(T_e) \right] dT_e,$$

$$\Psi_j^{(2)}(T_e) = \int_{T_{\infty}}^{T_e} \left(\alpha_j \frac{1}{T_e} \right) dT_e.$$

При этом температура поверхности частицы и коэффициент B_1 находятся в процессе решения следующей системы уравнений, в которую переходят граничные условия (16):

$$\begin{aligned} [B_1(L_1 m_1 - A_e) + 1] |_{T_e = T_i} &= 0, \\ B_1 &= -c_{1\infty} / \Psi_1^{(1)}(T_i). \end{aligned} \quad (18)$$

Система уравнений (18) от пространственных координат, а следовательно, и формы поверхности частицы не зависит. Поэтому установившееся свободное горение частиц с $Kn \ll 1$ протекает при температуре T_i , не зависящей ни от формы частиц, ни от их размеров. Зная зависимость c_j от T_e можно провести решение граничной задачи (6), (7). Коэффициент Ω_T зависит только от T_e . Поэтому произведение $\Omega_T \nabla T_e$ можно представить в виде:

$$\Omega_T \nabla T_e = \nabla \Psi^{(3)}(T_e), \quad \Psi^{(3)}(T_e) = \int_{T_{\infty}}^{T_e} \Omega_T dT_e. \quad (19)$$

С учетом (19) граничная задач (6), (7) переходит в граничную задачу (20), зависящую только от пространственных координат x, y, z :

$$\begin{aligned} \Delta \Psi^{(3)}(T_e) &= 0, \quad \Psi^{(3)}(T_e)|_s = \Psi^{(3)}(T_i), \\ \Psi^{(3)}(T_e)|_{\infty} &= 0, \end{aligned} \quad (20)$$

где Δ – оператор Лапласа. Если функцию $\Psi^{(3)}(T_e)$ представить в виде:

$\Psi^{(3)}(T_e) = \Psi^{(3)}(T_i)U(x, y, z)$, где функция $U(x, y, z)$ зависит от x, y, z , то задача (20) переходит в граничную задачу, не зависящую от T_e :

$$\Delta U(x, y, z) = 1, \quad U|_s = 1, \quad U|_{\infty} = 0. \quad (21)$$

Функция $\Psi^{(3)}(T_e)$ описывает распределение T_e в окрестности частицы. С учетом выражений для распределений T_e и c_j , формулы для \mathbf{q}_j , $\mathbf{q}_T^{(e)}$ и полных потоков молекул Q_j и тепла Q_T , отводимых от поверхности частицы, принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_j &= (v_j/v_1)\mathbf{q}_1, \quad \mathbf{q}_1 = B_1 \mathbf{q}_T^{(e)}, \quad \mathbf{q}_T^{(e)} = -\Psi^{(3)}(T_i)\nabla U, \\ Q_j &= (v_j/v_1)Q_1, \quad Q_1 = B_1 Q_T, \quad Q_T = \Psi^{(3)}(T_i)Q_U, \\ Q_U &= -\oint_s \nabla U ds, \end{aligned} \quad (22)$$

где ds – дифференциальный векторный элемент поверхности. Зная величину T_i и Q_U , скорость изменения массы частицы можно определить по формуле:

$$dM_p/dt = m_p(v^{(p)}/v_1)Q_1, \quad (23)$$

где $M_p = \rho_p V_p$, ρ_p и V_p – плотность и объем частицы, m_p – масса молекул частицы, t – время.

Граничная задача (21) может быть решена аналитически в случае сферических, сфероидальных, эллипсоидальных и тороидальных частиц. У частиц с радиусом R функция $U = R/r$, $\nabla U = -(R/r^2)\mathbf{n}_r$, $Q_U = 4\pi R$, где r – радиальная координата; \mathbf{n}_r – единичный вектор. У вытянутых и сплюснутых одиночных сфероидальных частиц

$$U(\xi) = \ln \frac{\text{ch} \xi + 1}{\text{ch} \xi - 1} / \ln \frac{\text{ch} \xi_0 + 1}{\text{ch} \xi_0 - 1},$$

$$\nabla_{\xi} U = -\frac{2\mathbf{n}_{\xi}}{\text{csh} \xi (\text{sh}^2 \xi + \sin^2 \eta)^{1/2} \ln \frac{\text{ch} \xi_0 + 1}{\text{ch} \xi_0 - 1}}, \quad a > b;$$

$$U(\xi) = \frac{\text{arctg} \text{sh} \xi}{\text{arctg} \text{sh} \xi_0}, \quad (24)$$

$$\nabla_{\xi} U = -\frac{2\mathbf{n}_{\xi}}{\text{cch} \xi (\text{ch}^2 \xi - \sin^2 \eta)^{1/2} \text{arctg}(\text{sh} \xi_0)}, \quad a < b;$$

$$Q_U = 4\pi c I(\xi_0), \quad I(\xi_0) = \frac{2}{\ln \frac{\text{ch} \xi_0 + 1}{\text{ch} \xi_0 - 1}},$$

$$a > b; \quad I(\xi_0) = \frac{1}{\text{arctg}(\text{sh} \xi_0)}, \quad a < b,$$

где a – длина полуоси, совпадающая с осью симметрии сфероида; b – длина второй полуоси; ξ, η, φ – сфероидальные координаты [11];

$$c = |a^2 - b^2|^{1/2}; \quad a = \text{cch} \xi_0, \quad b = \text{csh} \xi_0,$$

$$a > b; \quad a = \text{csh} \xi_0, \quad b = \text{cch} \xi_0, \quad a < b.$$

Проведенные оценки показали, что форма поверхности заметно влияет на время сгорания частиц, если рассматриваемая частица значительно отличается по форме от сферической. Так, например, скорости сгорания одиночных сфероидальных частиц с длинами полуоси вращения a , равными $4R, 6R$ и $8R$, соответственно в 1.4, 1.8 и

2.1 раза больше скоростей сгорания одиночных сферических частиц того же самого объема с радиусом R .

Если коэффициент теплопроводности вещества частицы $\chi_i \gg \chi_e$, то с помощью полученных выше формул можно оценивать в квазистационарном приближении и скорость сгорания несферических частиц, внутри которых происходит выделение тепловой энергии (например, электромагнитной природы [4.5]). При этом зависимость температуры поверхности частицы T_i и скорости ее сгорания от времени t находится в процессе решения следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\Delta^{(e)} = \gamma_p M_p \frac{dT_i}{dt} + (Q_T - A_e Q_1) + L_1 m_1 Q_1 + Q_L|_{T_e = T_i},$$

$$\frac{dM_p}{dt} = \frac{v^{(p)}}{v_1} m_p Q_1,$$

где $\Delta^{(e)}$ – суммарная мощность тепловых источников; γ_p – удельная теплоемкость частиц; Q_L – тепло, отводимое за счет лучистого теплообмена. Эта система уравнений решается совместно с алгебраическим уравнением: $B_1 = -c_{1\infty}/\Psi_1^{(1)}(T_i)$.

Рассмотрим теперь свободное установившееся горение небольшого конечного ансамбля неподвижных взаимодействующих частиц. Ансамбль состоит из F частиц, которые могут иметь произвольную форму поверхности s_f . Во встречающихся на практике аэродисперсных системах конечные ансамбли состоят, как правило, не более, чем из двух ($F = 2$) или трех ($F = 3$) частиц. Горение частиц ансамбля происходит при тех же условиях, при которых было рассмотрено горение одиночной частицы. При этом распределение c_j и температур газа T_e и частиц $T_i^{(f)}$ описывается следующей граничной задачей:

$$\operatorname{div} \mathbf{q}_T^{(e)} = 0, \operatorname{div} \mathbf{q}_T^{(f)} = 0, \operatorname{div} \mathbf{q}_j = 0,$$

$$T_e|_{s_f} = T_i^{(f)}|_{s_f}, c_1|_{s_f} = 0, \mathbf{q}_{j\perp}|_{s_f} = \frac{v_j}{v_1} \mathbf{q}_{1\perp}|_{s_f},$$

$$\left[\left[\mathbf{q}_{T\perp}^{(e)} - \sum_{j=1}^{N-1} G_j \mathbf{q}_{j\perp} \right] + L_1 m_1 \mathbf{q}_{1\perp} \right] \Big|_{s_f} = \mathbf{q}_{T\perp}^{(f)}|_{s_f},$$

$$T_e|_{\infty} = T_{e\infty}, c_j|_{\infty} = c_{j\infty},$$

где $\mathbf{q}_T^{(f)} = -\chi^{(f)} \nabla T_i^{(f)}$ – плотность потока тепла внутри f -ой частицы; $\chi^{(f)}$ – коэффициент теплопроводности частиц. Задача (25) имеет решение, переходящее в решение задачи о гетерогенном горении одиночной частицы, только в том случае, когда температура всех частиц одинакова (т.е.

$T_i^{(f)} = T_i = \text{const}$). При этом решение задачи (25) находится с помощью математического метода, рассмотренного выше при решении задачи о гетерогенном горении одиночной частицы. Решение граничной задачи (25) имеет вид:

$$c_j = [c_{j\infty} + B_1(v_j/v_1)\Psi_j^{(1)}(T_e)] \exp(-\Psi_j^{(2)}(T_e)),$$

$$\Psi^{(3)}(T_e) = \Psi^{(3)}(T_i)U(x, y, z), T_i^{(f)} = T_i = \text{const},$$

где x, y, z – координаты точек пространства, значения функций $\Psi_j^{(1)}(T_e)$, $\Psi_j^{(2)}(T_e)$, $\Psi^{(3)}(T_e)$ находят по формулам (17) и (19). Температуру T_i и коэффициент B_1 определяют, решая алгебраическую систему уравнений (18).

Система алгебраических уравнений (18) от формы поверхности частиц, их размеров и расстояния между частицами не зависит. Отсюда следует, что свободное установившееся горение частиц конечного ансамбля происходит при постоянной температуре T_i , не зависящей ни от формы частиц, ни от их размеров, ни от расстояний между частицами.

Функция $U(x, y, z)$ находится в процессе решения уравнения Лапласа в F -связной области:

$$\Delta U(x, y, z) = 0, U|_{s_f} = 1, U|_{\infty} = 0. \quad (26)$$

Формулы для \mathbf{q}_j , $\mathbf{q}_T^{(e)}$ и полных потоков молекул $Q_j^{(f)}$ и тепла $Q_T^{(f)}$, отводимых от поверхности частиц, равны

$$\mathbf{q}_j = (v_j/v_1)\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1 = B_1 \mathbf{q}_T^{(e)},$$

$$\mathbf{q}_T^{(e)} = -\Psi^{(3)}(T_i)\nabla U;$$

$$Q_j^{(f)} = (v_j/v_1)Q_1^{(f)}, Q_1^{(f)} = B_1 Q_T^{(f)},$$

$$Q_T^{(f)} = \Psi^{(3)}(T_i)Q_U^{(f)}, Q_U^{(f)} = -\oint_{s_f} \nabla U ds_f,$$

где ds_f – дифференциальный векторный элемент поверхности. Интегралы $Q_U^{(f)}$ являются положительными величинами. Из этого следует, что при свободном установившемся горении от поверхности всех частиц одновременно отводится тепловая энергия, и к их поверхности подводятся молекулы окислителя. При известных величинах T_i и $Q_U^{(f)}$ скорость изменения массы частиц можно определить по формуле:

$$dM_p^{(f)}/dt = m_p(v^{(p)}/v_1)Q_1^{(f)}, \quad (27)$$

где $M_p^{(f)} = \rho_p V_p^{(f)}$; ρ_p и $V_p^{(f)}$ – плотность и объем f -й частицы; t – время. В $Q_1^{(f)}$ и $Q_T^{(f)}$ входят интег-

ральные коэффициенты $Q_U^{(f)}$, зависящие от вида функции $U(x, y, z)$, которую находят, решая граничную задачу (26).

В случае двух сферических частиц с радиусами R_1 и R_2 [4, 5, 8, 12]:

$$U(\xi, \eta) = U_1(\xi, \eta) + U_2(\xi, \eta),$$

$$U_{k=1,2}(\xi, \eta) = [2(\operatorname{ch} \xi - \cos \eta)]^{1/2} \varphi_k(\xi, \eta),$$

$$\varphi_{k=1,2}(\xi, \eta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\left[\left(\operatorname{sh}(-1)^k (\xi_{2^{2-k}} - \xi) \left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \exp \left(- \left(n + \frac{1}{2} \right) |\xi_k| \right) \frac{1}{d_n} \right) P_n(\cos \eta),$$

$$d_n = \operatorname{sh}((n + 1/2)(\xi_1 + |\xi_2|));$$

$$Q_U^{(f)} = Q_U^{(f,1)} + Q_U^{(f,2)},$$

$$Q_U^{(f,1)} = 4\pi a \Psi_f, \quad Q_U^{(f,2)} = -4\pi a \Psi_3,$$

$$\Psi_{f=1,2} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp(-1)^f \left(n + \frac{1}{2} \right) (\xi_1 - |\xi_2|) \right) \frac{1}{d_n},$$

$$\Psi_3 = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) (\xi_1 + |\xi_2|) \right] \right\} \frac{1}{d_n},$$

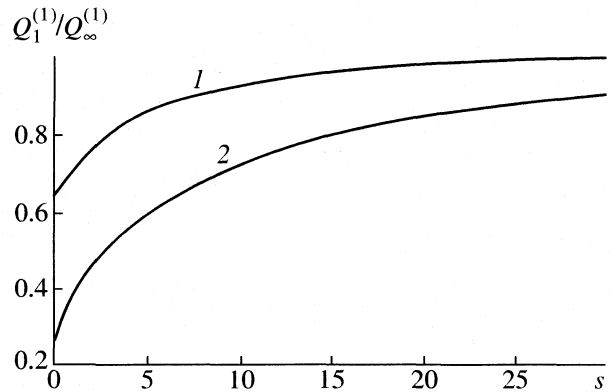
$$a = (h^4 + R_1^4 + R_2^4 - 2[h^2(R_1^2 + R_2^2) + R_1^2 R_2^2])^{1/2} / 2h,$$

где ξ, η, φ – бисферические координаты [12]; h – расстояние между центрами частиц; $\operatorname{ch} \xi_f = (h^2 + (-1)^f (R_2^2 - R_1^2)) / 2hR_f$, $\xi_1 > 0$, $\xi_2 < 0$; $P_n(\cos \eta)$ – полиномы Лежандра.

Сближение частиц приводит к уменьшению скорости их сгорания (рисунок). Это обстоятельство объясняется тем, что при сближении частиц уменьшается поток молекул окислителя, подводимых к поверхности частиц. На рисунке приведены зависимости отношения $Q_1^{(1)} / Q_{1\infty}^{(1)}$ от параметра $s = (h - R_1 - R_2) / R_1$ в случае двух взаимодействующих сферических частиц ($Q_{1\infty}^{(1)} = Q_1^{(1)}$ при $h = \infty$) [6].

Если расстояние между частицами меньше размеров меньшей из них и $\chi^{(f)} \gg \chi^{(e)}$, то с помощью приведенных выше формул можно оценить процесс горения взаимодействующих частиц, нагреваемых внутренними источниками тепла. В этом случае в каждый момент времени температуры всех частиц можно считать равными, и распределения c_j и T_e находить по формулам (17) и (19). При этом значение параметра B_1 определяют, решая уравнение

$$B_1 = -c_{1\infty} / \Psi_1^{(1)}(T_i),$$



Зависимость отношения потоков $Q_1^{(1)} / Q_{1\infty}^{(1)}$ от относительного расстояния между поверхностями частиц s ; $R_2 = R_1$ (1) и $4R_1$ (2).

где T_i – температура частиц в рассматриваемый момент времени.

Зависимость T_i от времени можно найти, проинтегрировав систему уравнений

$$\sum_{f=1}^F \Delta_f = \sum_{f=1}^F \left[\gamma_p M_p^{(f)} \frac{dT_i}{dt} + (Q_T^{(f)} - A_e Q_1^{(f)}) + \right. \\ \left. + L_1 m_1 Q_1^{(f)} + Q_L^{(f)} \right] \Big|_{T_e = T_i}, \quad (28)$$

$$dM_p^{(f)} / dt = (v^{(p)} / v_1) m_p Q_1^{(f)},$$

где Δ_f – суммарная мощность тепловых источников f -й частицы. Проведенные с помощью уравнений (28) численные оценки показали, что сближение двух частиц с сильно отличающимися по величине радиусами может привести к значительному уменьшению времени сгорания меньшей из них [6]. Так, например, время сгорания углеродной частицы с радиусом $R_1 = 15$ мкм при приближении ее к углеродной частице с радиусом $R_2 = 50$ мкм увеличивается в 2.5 раза в связи с тем, что вторая частица препятствует подводу молекул кислорода к значительной части поверхности первой частицы. Оценки в [6] были проведены при интенсивности падающего излучения, равной $I = 4 \times 10^7$ Вт/м².

Равенство температур частиц и однородность распределения температуры по их объему при свободном установившемся горении обусловлены подобием температурного и концентрационных полей в окрестности частиц, возникающим при однородном распределении температуры и концентраций газообразных компонентов на бесконечности. Эти результаты аналогичны результатам, полученным в теории квазистационарного испарения капель [9, 10, 13]

Автор глубоко благодарен рецензенту за полезные замечания, которые позволили существ-

венно улучшить характер изложения представленного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы практической теории горения / Под ред. В.В. Померанцева. Л.: Энергия, 1973. 263 с.
2. *Ubhayahar S.K., Williams F.A.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 747.
3. *Щукин Е.Р., Шулиманова З.Л., Яламов Ю.И. и др.* // ФГВ. 1982. № 4. С. 42–44.
4. *Букатый В.И., Косых С.А., Свердлов М.Ю.* // Там же. 1985. № 4. С. 51.
5. *Букатый В.И.* Взаимодействие мощного лазерного излучения с твердым горючим аэрозолем: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск: Томск. гос. ун-т, 1986. 180 с.
6. *Щукин Е.Р., Шулиманов З.Л.* Влияние нелинейных характеристик на тепло- и массообмен с газообразной средой химически активных неподвижных твердых частиц. М., 1996. 118 с. – Деп. В ВИНТИ 03.01.96 № 30-В96.
7. *Щукин Е.Р., Надытко А.Б., Шулиманова З.Л.* // Вопросы атомной науки и техники. Теоретическая и прикладная физика. 1997. Вып. 2–3. С. 26.
8. *Веселов С.Н., Замятинский Л.А.* // ФГВ. 1986. № 3. С. 38.
9. *Shchukin E.R.* // IV Междунар. конф. по математическому моделированию. М.: Изд-во Станкин, 2000. Т. 1. С. 180–195.
10. *Щукин Е.Р.* // Физика аэродисперсных систем и физическая кинетика. М., 1979. Вып. 4. Ч. 1. С. 176–215. – Деп. В ВИНТИ, № 3828-79.
11. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 540 с.
12. *Ханпель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 630 с.
13. *Shchukin E.R.* // IV Междунар. конф. по математическому моделированию. М. Изд-во Станкин, 2000. Т. 1. С. 159–179.

ЖИДКОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ
2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА
НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2004 г. М. А. Зуенко, М. П. Немцева, О. В. Лефедова, В. Н. Николаев

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 21.04.03 г.

Установлены характер изменения концентраций промежуточных продуктов в начальный период гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (I) на скелетном никеле при 275 К и причины их зависимости от состава растворителя. Наименьшее количество I и максимальный выход N-оксида замещенного бензотриазола получены при проведении процесса в растворителе 2-пропанол–вода с добавками гидроксида натрия; напротив, введение в состав растворителя кислоты приводит к резкому росту выхода нитрогидразопроизводного. Показано, что селективность гидрогенизации по замещенному бензотриазолу определяется соотношением скоростей гидрогенизации нитро- и азогрупп в молекуле исходного соединения и внутримолекулярных гомогенных перегруппировок промежуточных продуктов.

Широкое применение в качестве УФ-абсорберов, замедляющих фотостарение полимеров благодаря особенностям строения молекул, получили замещенные бензотриазолы, заметное место среди которых занимает 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол [1, 2]. Жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных 2-гидроксиазобензолов в водно-спиртовых растворителях представляет собой эффективный и экологически чистый промышленный способ получения замещенных бензотриазолов. Последовательность основных стадий химического превращения 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (I) в условиях жидкофазного катализа установлена достаточно надежно и подробно обсуждена в работах [2, 3].

Особенность гидрогенизации I заключается в том, что молекула содержит как азо-, так и нитрогруппу, каждая из которых способна вступать в реакцию с адсорбированным на поверхности катализатора водородом. Именно одновременная гидрогенизация реакционноспособных групп приводит к реализации двух параллельных последовательностей стадий в общей схеме превращений I [2–4]. В результате гидрогенизационных стадий, протекающих на поверхности катализатора, продукты неполного превращения нитро- или азогруппы, соответственно нитроазо- (II) и нитрогидразопроизводное (III), восстанавливаются до 3-амино-4-гидроксилолуола (IV) и 2-фенилендиамина (V).

В ходе гидрогенизации параллельно с гетерогенно-каталитическими протекают стадии гомогенной циклизации промежуточных соединений. Одним из продуктов внутримолекулярной перегруппировки III и II является N-оксид 2-2'-гидро-

кси-5'-метилфенилбензотриазола (VI). Образование VI из III происходит в объеме раствора, а из II – непосредственно в адсорбционном слое [5–8]. Так как VI количественно восстанавливается до 2-2'-гидроокси-5'-метилфенилбензотриазола (VII) [9], то выход VII будет определяться только соотношением скоростей гетерогенных и гомогенных стадий гидрогенизации I. По совокупности данных [2–9] последовательность образования основных продуктов жидкофазной каталитической гидрогенизации I может быть представлена следующей схемой (VIII–2-нитроанилин):

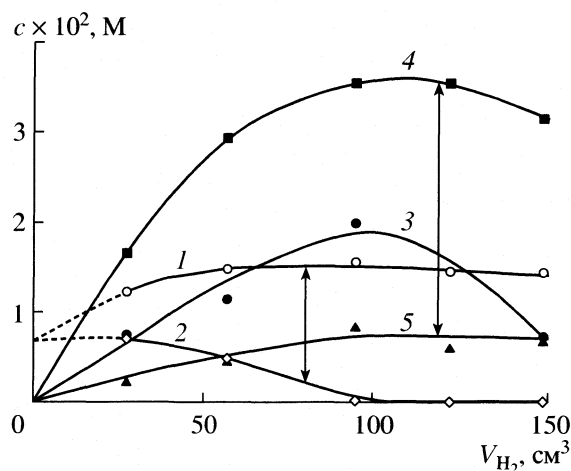
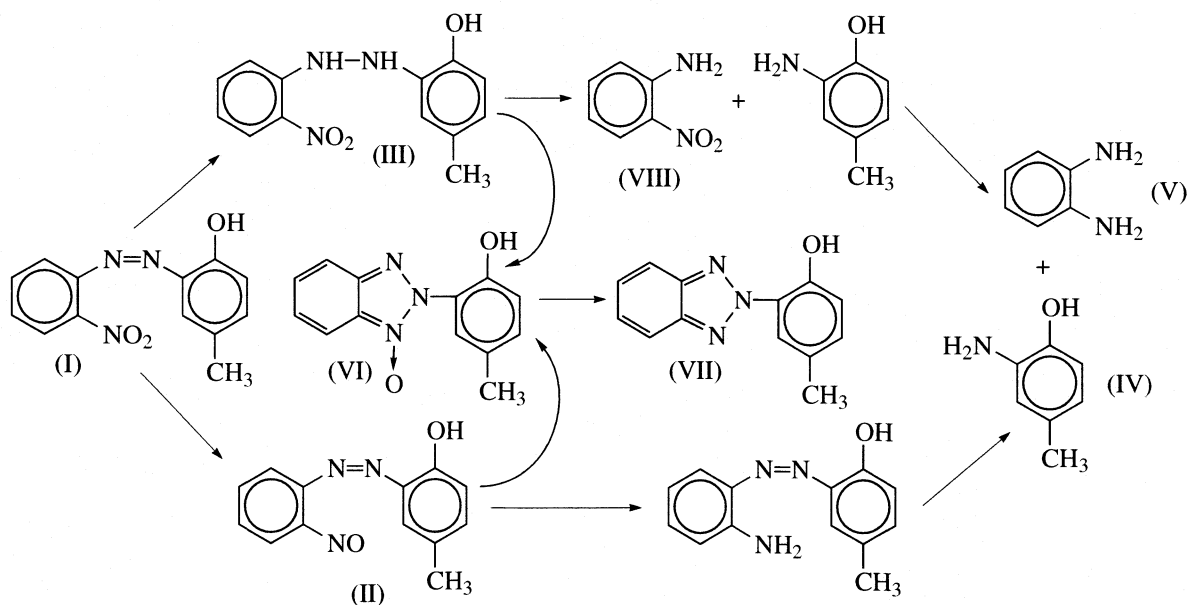


Рис. 1. Изменение концентраций I (1, 2), VIII (3) и VI (4, 5) при проведении реакции в растворителе 2-пропанол–вода–уксусная кислота; 1, 3, 5 – пробы гидрогенизата после добавления к ним кислоты; 2, 4 – пробы гидрогенизата после добавления к ним аммиака.



В предварительных опытах установлено, что при проведении гидрогенизации I в присутствии уксусной кислоты выход VII снижается практически до нуля, а в присутствии гидроксида натрия [4, 10], напротив, резко возрастает. При низких температурах селективность реакции по VII заметно уменьшается в основном за счет снижения скоростей гомогенных стадий [4]. К сожалению, надежные количественные методы анализа промежуточных продуктов гидрогенизации I и определения скоростей гомогенных стадий реакции отсутствуют. Кроме того, остаются невыясненными причины резкого изменения выхода VII в зависимости от состава растворителя.

Цель данной работы заключалась в разработке метода анализа, который позволил бы определять концентрации промежуточных продуктов гидрогенизации I с учетом протекания гомогенных стадий, а также в выяснении характера их изменения при низких температурах как в нейтральном растворителе 2-пропанол-вода, так и с добавками кислоты или гидроксида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизацию I ($c_0 = 38.9 \times 10^{-3}$ М) проводили статическим методом в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы на скелетном никеле ($m_k = 0.63$ г) с радиусом частиц 3.1 мкм при температуре 275 К и атмосферном давлении водорода. В качестве жидкой фазы ($V_{жф} = 100$ см³) использовали как нейтральный бинарный растворитель 2-пропанол-вода, так и с добавками 0.0125 М гидроксида натрия или 0.17 М уксусной кислоты. Концентрация гидроксида натрия и содержание спирта (0.66 мол. доли) отвечали максимальным

скоростям реакции и выходу VII [4, 10], а концентрацию кислоты подбирали таким образом, чтобы не допустить растворения катализатора (рН раствора не превышало 5). В ходе процесса из реактора отбирали пробы реакционной массы. Объем поглощенного водорода измеряли волюмометрическим методом [11]. При снижении скорости поглощения водорода более чем на 50% гидрогенизацию I останавливали.

При проведении гидрогенизации I в различных средах в пробах с помощью тонкослойной хроматографии было зафиксировано присутствие I, III, IV, V, VI и VIII, в то время как II обнаружено не был. Для проведения количественного анализа на хроматографические пластинки наносили точные объемы проб, и после разделения соответствующие пятна смывали в бюксы точным объемом 2-пропанола. Концентрации веществ в полученных растворах определяли спектрофотометрически. В связи с низким выходом в начале реакции и неполным разделением пятен IV и V их содержание не определяли.

Следует отметить, что наличие и количество промежуточных продуктов зависели от состава жидкой фазы и выдержки пробы во времени. Так, VIII обнаруживали в пробе реакционной массы только при проведении гидрогенизации в нейтральной и кислой средах, причем его количество незначительно возрастало с течением времени. Кроме того, было замечено, что интенсивность хроматографических пятен, принадлежащих III, уменьшалась в ходе проведения тонкослойного анализа. Поэтому метод количественного анализа реакционной массы разрабатывали с учетом изменения концентрации промежуточных соеди-

нений во времени, которое могло происходить вследствие протекания гомогенных превращений. На основании данных по влиянию основания и кислоты, присутствующих в растворителе, на селективность гидрогенизации I можно предположить, что указанные добавки изменяют скорость гомогенных стадий. Поэтому, сразу после отбора пробы переносили в концентрированные растворы аммиака или уксусной кислоты. Полученные таким образом пробы с щелочной или с кислой средой анализировали.

На рис. 1 представлены зависимости концентраций VI, VIII и I в кислых и щелочных пробах от объема поглощенного водорода при проведении гидрогенизации в водно-спиртовом растворителе с добавкой уксусной кислоты. Было установлено, что введение как основания, так и кислоты приводило к быстрому превращению III. При дальнейшей выдержке во времени состав полученных проб не изменялся, однако число и характер продуктов, образовавшихся из III, были различными. В щелочных пробах происходило резкое увеличение концентрации VI, причем концентрации I, IV и V практически не изменялись, а VIII отсутствовал; в кислых пробах содержание I, IV и VIII заметно увеличивалось, а количество VI и V оставалось прежним. Следует отметить, что аналогичные превращения наблюдались при проведении гидрогенизации I как в нейтральном растворителе 2-пропанол–вода, так и в присутствии гидроксида натрия. Согласно [8], подобные изменения концентраций реагентов обусловлены различными механизмами гомогенных превращений III в присутствии основания и кислоты. Таким образом, продуктом превращения III в щелочных пробах являлся только VI, а в кислых – I, IV и VIII.

Результаты тонкослойной хроматографии свидетельствовали об отсутствии VIII в реакционной смеси, что связано с высокой скоростью восстановления до V. Полученные данные позволили предположить, что концентрации участников гидрогенизации в пробах реакционной массы можно определять, сопоставляя результаты количественного анализа щелочных и кислых проб. Содержание I в момент отбора равно его концентрации в щелочных пробах, а количество VI – концентрации в кислых. Характер изменения состава пробы при добавлении кислоты или основания свидетельствует о том, что содержание III в реакторе при отборе пробы может быть найдено двумя способами. С одной стороны, концентрацию III (c'_{III}) можно рассчитать, суммируя концентрацию VIII в кислой пробе (c_{VIII}) и разность концентраций I в кислой и щелочной пробах (Δc_I), а с другой (c''_{III}), – определяя разность концентраций VI в щелочной и кислой пробах (Δc_{VI}).

Таблица 1. Расчет концентрации III при проведении гидрогенизации I в водно-спиртовом растворителе с добавкой уксусной кислоты

Проба	V_{H_2} , см ³	c'_{III}	c''_{III}
1	24	0.014	0.013
2	54	0.024	0.021
3	92	0.027	0.030
4	118	0.029	0.029
5	144	0.025	0.027

Данные, приведенные в табл. 1, показали, что погрешности в расчете содержания III предложенными способами не превышали 15%. Таким образом, разработанная комплексная методика анализа состава реакционной смеси при гидрогенизации I позволяет без использования полярографии [8] с достаточной точностью определять концентрации продуктов, в том числе претерпевающих гомогенные превращения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены результаты предложенного выше анализа состава проб при проведении гидрогенизации I в нейтральном растворителе 2-пропанол–вода. Согласно представленным данным, концентрация исходного соединения оставалась постоянной до поглощения 60 см³ водорода, а затем постепенно снижалась до нуля. Подобные зависимости наблюдались и в других растворителях, однако, величина этой “стационарной” концентрации в присутствии основания была выше, а

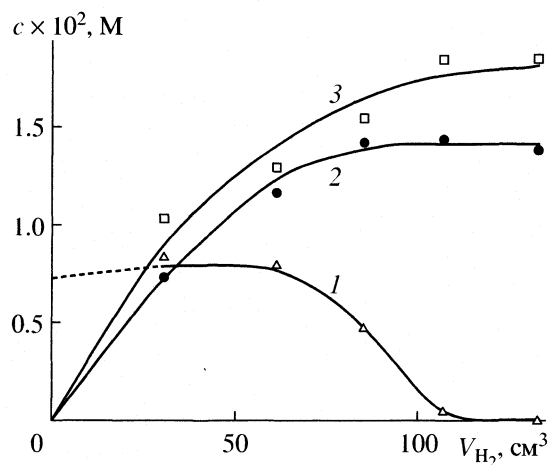


Рис. 2. Изменение концентраций I (1), VI (2) и III (3) в ходе гидрогенизации в растворителе 2-пропанол–вода.

Таблица 2. Материальный баланс жидкофазной каталитической гидрогенизации I при 275 К в растворителе 2-пропанол–вода (А), с добавлением NaOH (Б) или CH₃COOH (В) (*S* – растворимость I, моль/л)

Растворитель	Состав гидрогенизата, %			Δ_c , %	V_{H_2} , см ³		Δ_{H_2} , %	$S \times 10^2$
	I	II	III		опыт	расчет		
А	0	36	49	15	130	140	8	0.71
Б	15	49	26	10	80	109	36	1.03
В	0	21	77	2	92	95	3	0.68

в присутствии кислоты – ниже, чем в нейтральной среде, что могло быть вызвано изменением растворимости I. Было установлено, что во всех используемых растворителях в первых пробах присутствовал нерастворенный I, а сумма концентраций анализируемых продуктов отличалась от концентрации, рассчитанной по массе исходного соединения, вводимого в реактор (c_0). Представленные в табл. 2 данные, свидетельствовали о том, что при 275 К наибольшей растворимостью I обладает в смесях 2-пропанол–вода с добавками гидроксида натрия, но и в этом случае ее величина значительно ниже, чем c_0 . При этом значения “стационарной” концентрации и растворимости I совпадали в пределах погрешности анализа. Таким образом, несоответствие суммы концентраций анализируемых продуктов и c_0 при проведении гидрогенизации при 275 К в первую очередь связано с ограниченной растворимостью I.

В пробах, отобранных при поглощении более 60 см³ водорода, количество оставшегося в реак-

торе I не превышало его растворимости в условиях опыта, однако и в этом случае сумма концентраций I, III и VI отличалась от c_0 . Наибольшее различие между ними (Δ) наблюдалось при проведении процесса в щелочном, и особенно в нейтральном растворителе 2-пропанол–вода, что, наряду с результатами тонкослойной хроматографии, указывало на образование заметного количества IV и V. Невысокое содержание конечных аминов при гидрогенизации I в кислой среде, обусловлено тем, что их интенсивное образование из III начиналось на более поздних стадиях процесса.

Согласно данным табл. 2, при гидрогенизации I в различных средах объем водорода, поглощенный в опытах, отличался от теоретически необходимого для образования анализируемых продуктов реакции. По стехиометрии при восстановлении 1 моля I до IV и V расходуется 5 молей водорода, а на образование 1 моля III или VI требуется 1 моль водорода. Для III и VI теоретически необходимый объем водорода рассчитывался по

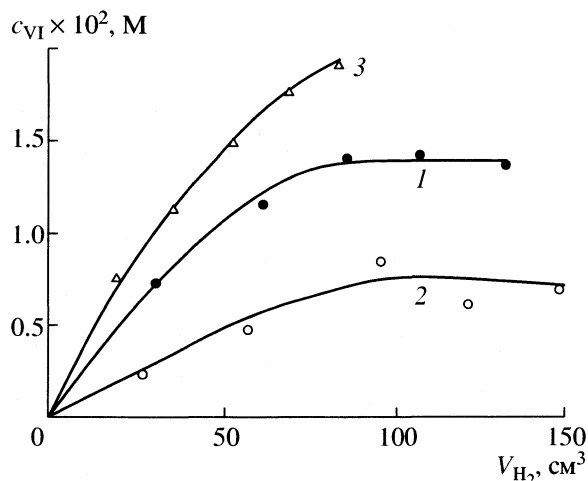


Рис. 3. Изменение концентраций VI при гидрогенизации I в растворителе 2-пропанол–вода: 1 – без добавок, 2 – с добавкой уксусной кислоты, 3 – с добавкой гидроксида натрия.

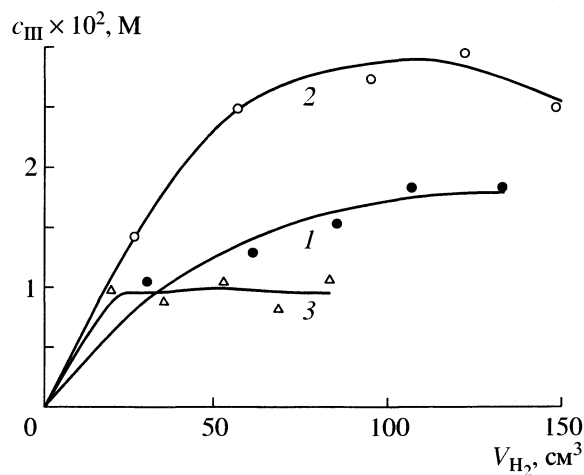


Рис. 4. Изменение концентраций III при гидрогенизации I в растворителе 2-пропанол–вода, 1–3 – см. рис. 3.

результатам комплексного анализа, а для V и IV – по концентрациям, определенным из материального баланса. В присутствии гидроксида натрия теоретически рассчитанный объем водорода, на 36% превышал опытный, что вероятно связано с образованием VI из II, который является продуктом деоксидирования нитрогруппы [7, 12]. Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что сильного взаимодействия нитрогруппы с поверхностью катализатора при проведении гидрогенизации I в нейтральном растворителе, и тем более в средах с добавками кислоты, не происходило.

Зависимости концентраций VI и III от объема поглощенного водорода, приведенные на рис. 3 и 4, а также данные табл. 2 позволили установить особенности протекания начального периода гидрогенизации I в различных средах. В нейтральном растворителе 2-пропанол–вода концентрации указанных промежуточных продуктов достигали максимальных значений при поглощении 100 см^3 водорода, после чего практически не изменялись. При этом выход III превышал выход VI не более, чем на 15%. При дальнейшем проведении реакции наблюдалось снижение выходов этих продуктов за счет гидрогенизации III до IV и V, а VI – до VII. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в нейтральной водно-спиртовой среде на начальной стадии в реакции в равной степени участвовали как нитро-, так и азогруппа. Однако бензотриазольная циклизация III до VI протекала медленно, так как в растворителе отсутствовал катализатор гомогенных стадий – гидроксид натрия. Степень окисления никелевого катализатора в указанных условиях невелика, поэтому образование VI вероятно происходило через ассоциат I с H_2 с последующим отщеплением воды и циклизацией промежуточной структуры непосредственно на поверхности контакта [2–4]. Перечисленные факты объясняют причину невысокой селективности гидрогенизации I по VI и VII (40%) при проведении процесса в нейтральной среде при 333 К до полного прекращения поглощения водорода.

При гидрогенизации I в растворителе 2-пропанол–вода с добавкой гидроксида натрия выход III не превышал 26%. На соответствующей кинетической кривой (рис. 4, кривая 3) наблюдался участок с постоянной концентрацией III, что свидетельствовало о близких значениях скоростей его образования и превращения в указанных условиях. Полученные результаты подтвердили данные [13], согласно которым, в присутствии ионов OH^- скорости гетерогенных и гомогенных стадий гидрогенизации I сопоставимы. В пробах, отобранных при поглощении 85 см^3 водорода, выход VI

был в ~2 раза выше, чем выход III. Ход кинетической кривой (рис. 3, кривая 3) и присутствие I в пробах в момент остановки реакции указывали на то, что концентрация VI могла возрастать при дальнейшем проведении процесса. Действительно, при гидрогенизации I в щелочной водно-спиртовой среде при 333 К до полного прекращения поглощения водорода выход VI и VII достигал 70%. На наш взгляд, увеличение выхода VI и снижение выхода III в присутствии гидроксида натрия связано с большим, по сравнению с азогруппой, задействованием нитрогруппы, приводящим к образованию II [7], а также с ускорением циклизации II в адсорбционном слое и III в объеме раствора [5, 8] в присутствии ионов OH^- .

Введение в состав растворителя 2-пропанол–вода уксусной кислоты при гидрогенизации I привело к значительному росту содержания III в реакторе, и уменьшению содержания VI. Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что в кислой среде имело место преимущественное гидрирование азогруппы, приводившее к образованию III, который при малых степенях превращения I не восстанавливался. Гомогенная перегруппировка III в VI при этом практически не протекала, поэтому выход III достигал максимального значения (77%), а выход VI снижался до 21%. В присутствии кислоты, так же как и в нейтральном растворителе, возможно образование на поверхности катализатора промежуточного ассоциата I с H_2 [2–4, 14], последующая циклизация которого, сопровождающаяся отщеплением молекулы воды, приводила к получению незначительного количества VI. При проведении гидрогенизации I в кислой среде при 333 К до полного прекращения поглощения водорода выход VI и VII не превышал 10%.

Таким образом, варьирование состава растворителя при проведении гидрогенизации I на скелетном никелевом катализаторе при 275 К позволяет изменять селективность по продуктам, содержащим бензотриазольный цикл, в пределах от 20 до 70%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С. 294.
2. Лефедова О.В., Ефимов А.А., Звегенцева Г.Б. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30, № 2. С. 3.
3. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. // Там же. 1991. Т. 34, № 5. С. 96.
4. Немцева М.П. Кинетические закономерности процесса жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-ги-

- дрокси-5'-метилазобензола: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1998. 16 с.
5. Гетероциклические соединения. / Под ред. Р. Эльдериша М.: Мир, 1965. Т. 7. С. 296.
 6. Lund H., Kwee S. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2879.
 7. Лефедова О.В., Прохорова С.Н. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 61.
 8. Лефедова О.В., Николаев В.Н., Немцева М.П. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1183.
 9. Гостикин В.П., Лефедова О.В., Улитин М.В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 347.
 10. Немцева М.П., Лефедова О.В., Лучкевич Е.Р. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 11–12. С. 35.
 11. Практикум по физической химии. / Под ред. В.В. Буданова. М.: Химия, 1986. С. 224.
 12. Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Белоногов К.Н. и др. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1976. № 3. С. 57.
 13. Лефедова О.В. Селективная жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитро- и азобензолов: Автореф дис. ... док. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2002. 33 с.
 14. Сокольский Д.В., Николаев Ю.Т., Гостикин В.П. и др. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1976. № 3. С. 21.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИОНОВ Tc^+ И Tc_2^+ ПО ОТНОШЕНИЮ К УГЛЕВОДОРОДАМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ ИОННО-ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА

© 2004 г. В. Б. Гончаров

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: GVB@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 10.06.2003 г.

Исследована реакционная способность иона Tc^+ и биядерного кластерного иона Tc_2^+ по отношению к алканам, циклоалканам и алкенам методом ионно-циклотронного резонанса. Показано, что в отличие от своего более легкого нереакционноспособного аналога (иона Mn^+) ион Tc^+ способен активировать С–Н-связи углеводородов образуя π -комплексы с олефинами. Установлено, что кластерный ион Tc_2^+ не реагирует с алканами, но обнаруживает большую реакционную способность с алкенами (в сравнении с ионом Tc^+). Обсуждено сходство и различие механизмов активации С–Н-связи ионами Tc^+ и Tc_2^+ .

Оценены верхний ($D^\circ(Tc^+-CH_2) < 111$, $D^\circ(Tc_2^+-CH_2) < 111$) и нижние пределы энергии связи ($D^\circ(Tc^+-C_2H_4) > 32.7$, $D^\circ(Tc^+-C_2H_2) > 76.4$, $D^\circ(Tc^+-C_3H_6) < 70.5$; $D^\circ(Tc^+-C_3H_4) > 69.2$, $D^\circ(Tc^+-C_4H_6) > 58.5$, $D^\circ(Tc^+-C_5H_6) > 67$, $D^\circ(Tc^+-C_6H_6) > 59.7$, $D^\circ(Tc_2^+-C_3H_4) > 32.7$, $D^\circ(Tc^+-C_2H_4) > 67$, $D^\circ(Tc_2^+-C_6H_6) > 59.7$ ккал/моль).

Исследовано взаимодействие ионов Tc^+ и Tc_2^+ с N_2O и O_2 , установлены нижние пределы энергии связи в катионах оксидов, ($D^\circ(Tc^+-O) > 40$, $D^\circ(Tc_2^+-O) > 118$, $40 > D^\circ(Tc_2O_n^+-O) < 118$ ккал/моль, $n = 1-5$).

Технеций – первый искусственно-радиоактивный элемент, не имеющий стабильных изотопов, открыт более 60 лет тому назад. По своему химическому поведению технеций в большей мере похож на рений, нежели на марганец. Уникальные свойства технеция делают его ценным антикоррозионным, сверхпроводящим, жаростойким конструкционным материалом [1, 2].

Каталитическая активность металлического технеция была предсказана А.А. Баландиным [3] на основе секстетной модели дегидрогенизации циклогексана. Изучено промотирующее действие технеция в процессах гидрирования и дегидрирования углеводородов на нанесенных катализаторах на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ru). Отмечено значительное увеличение каталитической активности при добавлении в указанные системы технеция. На основе комплексных соединений технеция $TcCl_4(PPh_3)_2$ проводят восстановление молекулярного азота до аммиака с помощью нафталида лития [4].

В данной работе нами предпринята попытка получения в газовой фазе иона Tc^+ и биядерного ионного кластера Tc_2^+ и исследования их реакций с малыми углеводородами. Следует отметить, что газофазная химия иона технеция практически не исследована в связи как с малой доступностью соединений данного элемента, так и с особыми мерами предосторожности.

Газофазные исследования реакционной способности ионов переходных металлов в настоящее время доступны для масс-спектрометрических методов, таких как тандемная масс-спектрометрия (или метод ионных пучков), спектрометрии ионно-циклотронного резонанса (ИЦР) и ряда других [5, 6]. Реакции в газовой фазе могут рассматриваться как простейшие модели взаимодействия активных центров металлосодержащих катализаторов с молекулами субстратов.

В настоящее время особый интерес вызывают исследования влияния лигандного окружения на реакционную способность центрального атома металла. Сравнение реакционной способности

ионов металлов, окруженных лигандами, и “голых” ионов металлов в газовой фазе может дать сведения об участии лигандов в различных реакциях [7]. Подобные исследования позволяют выявить отдельные стадии сложных каталитических процессов и могут быть полезны для поиска новых, потенциально активных каталитических систем.

Хотя нейтральный атом технеция имеет иную электронную конфигурацию ($4d^65s^1$), чем его аналоги $Mn(3d^54s^2)$ и $Re(5d^56s^2)$, электронные конфигурации однозаряженных ионов совпадают [$nd^5(n+1)s^1$], т.е. все эти ионы обладают нулевой энергией промотирования (подробнее см. ниже). Поскольку общая тенденция изменения энергетики бинарных связей $D^\circ(M^+-H)$ и $D^\circ(M^+-Alkyl)$, (где M^+ -ион металла) при переходе ко второму и третьему переходному периоду проявляется в их упрочнении [8], вопрос о реакционной способности ионов Tc^+ и Tc_2^+ по отношению к углеводородам представлял определенный теоретический интерес, поскольку образование слишком прочных промежуточных связей, как правило, не способствует эффективному протеканию реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

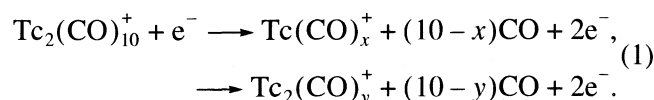
Эксперименты были проведены на спектрометре ионно-циклотронного резонанса CMS-47 фирмы (Bruker-Spectrospin) с криомагнитом вертикального типа (4.7 Тл). Ионы, полученные электронным ударом (70 эВ) паров пентакарбонила технеция, удерживались в кубической ячейке удерживания ионов размером 33 мм. Вакуумная система спектрометра откачивалась ионным насосом производительностью 160л/с до давления 3×10^{-9} мбар. Для измерения давления использовался ионный манометр Байярда–Альперта. Парциальное давление реагентов составляло 5×10^{-8} мбар для $Tc_2(CO)_{10}$ и $(1-5) \times 10^{-7}$ мбар для углеводородов и окислителей (N_2O , O_2). Все эксперименты были проведены при комнатной температуре. Используемые углеводороды фирмы “Реахим” предварительно дегазировались циклами (замораживание в жидком азоте – откачка – размораживание). Используемый пентакарбонил технеция фирмы (ВО “Изотоп”) на 99% состоял из ^{99}Tc .

Спектр ИЦР возбуждался стандартной импульсной последовательностью и повторялся несколько десятков раз для получения приемлемого уровня отношения сигнал/шум. Спектры ИЦР снимались в режиме преобразования Фурье. В зависимости от диапазона исследуемых масс пределы массового окна варьировались от 2 до 10 а.е.м. Время удержания ионов варьировалось от 0.1 до 10 с, что позволяло наблюдать продукты первичных и вторичных реакций. Точность измерения соотношения ионных продуктов составляла 10%.

Для исследования механизмов ион-молекулярных реакций в газовой фазе использовалась методика двойного резонанса. Данная методика позволяет удалять в начале каждого эксперимента исходные ионы с заданным соотношением массы к заряду. Наблюдаемые при этом изменения в ИЦР-спектре дают информацию о протекающих реакциях [9]. Эта же методика использовалась для проведения столкновительно индуцированной диссоциации (СИД) ионов [10]. Амплитуда и длительность импульса возбуждения подбирались таким образом, чтобы ион увеличивал свой радиус и кинетическую энергию (~100 эВ). При столкновениях такого поступательно кинетически возбужденного иона с нейтральными атомами или молекулами при давлениях $(1-2) \times 10^{-5}$ мбар (обычно используется Ar или N_2) происходит разрушение иона. Наблюдаемые заряженные осколки позволяют получить информацию о строении иона, т.е. о наличии одного или нескольких лигандов, связанных с заряженным центром.

С использованием методики двойного резонанса в начале каждого эксперимента удалялись все посторонние ионы, оставшиеся ионы с выбранным отношением m/z реагировали с молекулами углеводородов, далее регистрировались продукты реакции.

Под действием электронного удара из пентакарбонила технеция образуется ряд первичных осколочных ионов:



Ионы $Tc(CO)_x^+$ ($x=1-5$), $Tc_2(CO)_y^+$ ($y=1-10$) либо удалялись в начале каждого эксперимента импульсами двойного резонанса, либо принадлежность металлоорганических продуктов реакции ионов Tc^+ и Tc_2^+ проверялась удалением самих исходных ионов металлов. Полное исчезновение сигналов от соответствующих ионных продуктов при удалении предполагаемого исходного иона свидетельствовало о том, что исследуемая реакция является единственным каналом образования данного ионного продукта, в то время как частичное уменьшение соответствующего сигнала указывало на существование других реакций, приводящих к образованию того же продукта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За последние два десятилетия накоплен большой материал по активации C–H- и C–C-связей углеводородов ионами переходных металлов. Усилиями нескольких исследовательских групп с использованием масс-спектроскопических методов, преимущественно спектрометрии ионно-

циклотронного резонанса, ионно-пучковой спектроскопии и масс-спектроскопии высокого давления было установлено, что ионы металлов первого переходного ряда ($Sc^+ - Ni^+$) существенно отличаются по своей реакционной способности [7, 11]. Все ионы указанного ряда (за исключением ионов Cr^+ и Mn^+) способны активировать C–H-связи предельных углеводородов, начиная с пропана. Ионы металлов VIII группы (Fe^+ , Co^+ , Ni^+) способны активировать также и C–C-связи алканов. Предполагается, что взаимодействие “голых”, т.е. не связанных с лигандами) ионов металлов с молекулами углеводородов протекает через следующие основные стадии (рисунок).

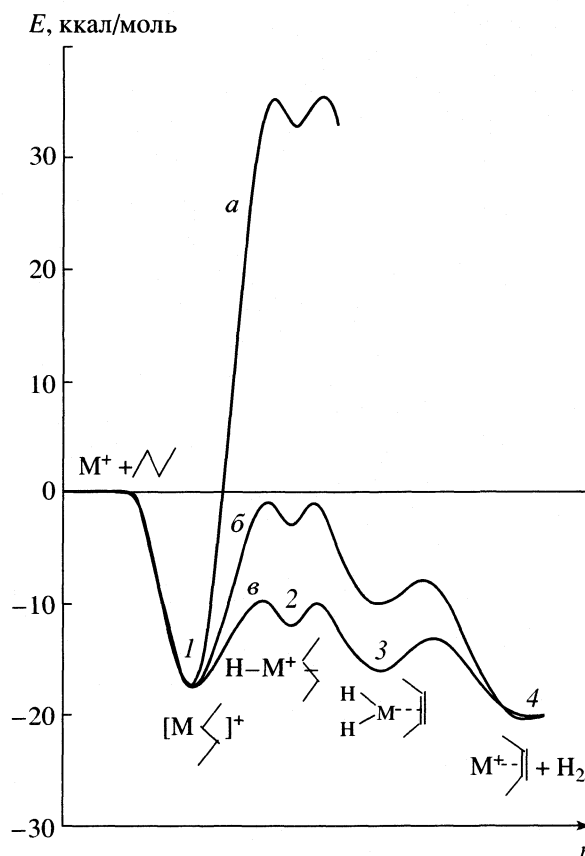
1. Образование аморфного столкновительно-го комплекса (интермедиат 1) за счет взаимодействия иона и наведенного им диполя нейтральной молекулы. (Для однозарядного иона и углеводорода ($C_3 - C_4$) энергия данного взаимодействия $\sim 10 - 15$ ккал/моль. Обычно данной энергии хватает для преодоления внутренних барьеров и внедрения в C–H- или C–C-связь углеводорода).

2. На второй стадии (интермедиат 2) происходит окислительное присоединение иона металла по C–H- (или C–C-) связи углеводорода. При этом происходит разрыв одинарной C–H- (или C–C-) связи, и образуются две новые связи: металл-гидридная (M^+-H) и металл-алкильная ($M^+-Alkyl$). Поскольку метод ИЦР позволяет наблюдать протекание в газовой фазе только экзотермических реакций, необходимо, чтобы энергия конечных продуктов, а также всех промежуточных соединений, была ниже энергии исходных реагентов, т.е. сумма энергий образуемых связей должна быть выше энергии исходной C–H- или C–C-связи углеводорода. В нашем примере:



$D^\circ(M^+-H) + D^\circ(M^+-Alkyl) > 96$ ккал/моль. Окончательный процесс (реакции (2)–(4), т.е. образование бутена, эндотермичен на 27 ккал/моль, поэтому из факта обнаружения π -комплекса иона металла с бутеном сразу следует нижний предел связи $D^\circ(M-C_4H_8) > 27$ ккал/моль.

Как было упомянуто выше, ионы Cr^+ и Mn^+ не-реакционноспособны по отношению к алканам. Причиной такого поведения иона Cr^+ является образование слабых бинарных связей: $D^\circ(Cr^+-H) \sim 32.5$ ккал/моль и $D^\circ(Cr^+-CH_3) \sim 30$ ккал/моль [8]. Это обстоятельство не обеспечивает экзотермичности стадии внедрения иона в C–H- или C–C-связи алканов (рисунок). В противоположность иону Cr^+ ион Mn^+ образует прочные металл-гидридные и металл-алкильные связи: $D^\circ(Mn^+-H) \sim 48.6$ ккал/моль, $D^\circ(Mn^+-CH_3) \sim 51$ ккал/моль [8], что, с другой сто-








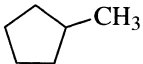


Сечения поверхности потенциальной энергии реакций дегидрирования молекулы *n*-бутана ионами VI групп: *a* – Cr^+ , *б* – Mo^+ , *в* – W^+ . Пояснения см. текст.

роны, также не обеспечивает необходимости запаса экзотермичности реакции, т.е. собственно энергии образования π -комплекса ионами Mn^+ с олефином.

3. Образующий металлорганический интермедиат 2 подвергается внутримолекулярной перегруппировке, связанной с переносом β -атома водорода на металлический центр, и превращается в интермедиат 3. (В случае отсутствия β -атома водорода возможен перенос алкильной группы, преимущественно из β -положения). Эта стадия (β -перенос атома водорода) также должна быть экзотермичной, что накладывает следующее условие для образования интермедиата 3: $2D^\circ(M^+-H) + D^\circ(M^+-Alkyl) > 132$ ккал/моль (реакция (3)). После завершения β -переноса атома H на металлическом центре интермедиата 3 формируются два стабильных лиганда (в нашем случае это молекулы H_2 и C_4H_8).

4. Далее направление реакции определяется только прочностью связи сформированных лигандов с ионом металла. Обычно имеет место потеря лиганда с меньшей энергией связи с образованием стабильного металлорганического интермедиата 4 π -комплексной природы. Для рассматриваемого

Таблица 1. Продукты взаимодействия ионов Tc^+ с алканами

Углеводород	Изомер	Реакция	%	Продукты
C_2H_6		$-H_2$	30	$Tc(C_2H_4)^+$
		$-2H_2$	70	$Tc(C_2H_2)^+$
C_3H_6		$-H_2$	80	$Tc(C_3H_4)^+$
		$-C_2H_4$	20	$Tc(CH_2)^+$
C_3H_8		$-H_2$	100	$Tc(C_3H_6)^+$
C_4H_{10}		$-2H_2$	20	$Tc(C_4H_6)^+$
		$-3H_2$	80	$Tc(C_4H_4)^+$
C_5H_{12}		$-2H_2$	30	$Tc(C_5H_8)^+$
		$-3H_2$	70	$Tc(C_5H_6)^+$
C_6H_{14}		$-2H_2$	38	$Tc(C_6H_{10})^+$
		$-3H_2$	40	$Tc(C_6H_8)^+$
		$-4H_2$	22	$Tc(C_6H_6)^+$
C_6H_{12}		$-3H_2$	100	$Tc(C_6H_6)^+$
C_6H_{12}		$-2H_2$	10	$Tc(C_6H_8)^+$
		$-3H_2$	90	$Tc(C_6H_6)^+$
C_7H_{16}		$-3H_2$	65	$Tc(C_7H_{10})^+$
		$-4H_2$	35	$Tc(C_7H_8)^+$
C_8H_{18}		$-3H_2$	48	$Tc(C_8H_{12})^+$
		$-4H_2$	52	$Tc(C_8H_{10})^+$

нами примера нижняя граница прочности связи $D^\circ(M^+-C_4H_8) > 27$ ккал/моль (реакция (4)). Затем ион металла может атаковать следующую C–H или C–C-связь с образованием продуктов вторичных реакций. Сравнение данных по энергиям связи ионов металлов с различными лигандами показало, что ион Cr^+ образует слабые бинарные связи металл–углерод и металл–водород, т.е. стадия внедрения в C–H-связь сильно эндотермична. В реакции ионов Mo^+ стадия присоединения по C–H-связи, по-видимому, почти термонейтральна (рисунок), тогда как ионы W^+ быстро взаимодействуют с бутаном с образованием продуктов дегидрирования [12, 13].

Помимо изложенного выше существуют еще несколько точек зрения на отсутствие реакционной способности ионов Cr^+ и Mn^+ . Отметим лишь две из них. Первая связана с особой “инертностью” электронной d^5 -конфигурации иона Cr^+ и иона Mn^+ (когда он связан с двумя σ -лигандами). Вторая точка зрения требует для образования химической связи иона с лигандами (на стадии 2) перехода иона в так называемое “валентное состояние”. Иными словами, необходима энергия для распаривания основной электронной конфигурации иона nd^5 в возбужденную $nd^4(n+1)s^1$ или ино-

гда в $nd^3(n+1)s^2$ [14]. Эта разность энергий основного и возбужденного состояний получила название энергии промотирования E_p . Значения энергии промотирования хорошо коррелируют с величинами $D^\circ(M^+-H)$ и $D^\circ(M^+-CH_3)$ для ионов металлов первого и второго переходных рядов [8].





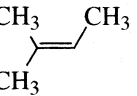



Для ионов третьего переходного ряда такие корреляции отсутствуют по двум причинам. Первая из них – это ограниченность экспериментального материала по энергетике связей ионов металлов с лигандами и существенное изменение характера связей: вследствие увеличения линейного размера d -орбиталей ионами металла начинает преобладать вклад d -электронов в создание гибридных орбиталей металл-лиганд. Вторая причина связана с тем, что энергетику атомных уровней тяжелых металлов мы лучше понимаем в рамках J–J-связи нежели L–S [15]. Вследствие этого влияние возбужденных состояний тяжелых ионов не столь очевидно как для их более легких аналогов. Так например, ион W^+ имеет основную электронную конфигурацию $6d^57s^1$ и соответственно нулевую энергию промотирования, первый возбужденный уровень $6d^6$ отстоит от основного на 0.92 эВ [14]. Таким образом, перевод иона W^+ в возбужденное состояние, скорее, должен уменьшать реакционную способность иона, нежели увеличивать ее.

Результаты исследований взаимодействия ионов Tc^+ и Tc_2^+ с алканами и алкенами приведены в табл. 1 и 2. В них представлены соотношения металлорганических продуктов ионно-молекулярных реакций, измеренные по истечении 2 с с момента генерации ионов. Из представленных данных видно, что в отличие от иона Mn^+ , который не взаимодействует с углеводородами в условиях ИЦР-эксперимента, ион Tc^+ является достаточно активным дегидрирующим агентом.

Ионы Tc^+ и Tc_2^+ не взаимодействуют с метаном, поскольку реакция образования карбена ($:CH_2$) из метана требует энергетических затрат 111 ккал/моль. Указанная величина может служить верхним пределом для прочности связи ионов $D^\circ(Tc^+-CH_2) < 111$, $D^\circ(Tc_2^+-CH_2) < 111$ ккал/моль. Ион Tc^+ взаимодействует с линейными алканами, начиная с пропана, образуя продукты одно- и многократного дегидрирования. Число отрываемых молекул H_2 растет с увеличением размера алкана и достигает 4-х в случае n -октана.

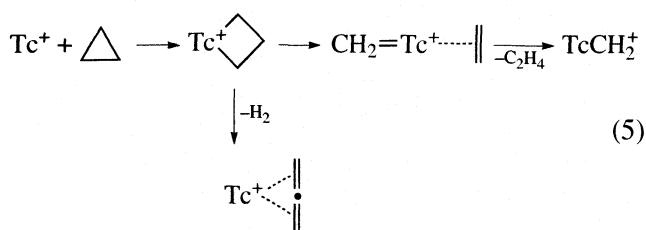
Реакции Tc^+ с алканами и алкенами с числом атомов углерода более 4, по-видимому, как и в случае иона W^+ [13], сопровождаются образованием продуктов дегидроциклизации. Образованные при этом металлоорганические продукты, вероятно, представляют собой полусэндвичевые металлокомплексы. Движущей силой этих реакций

Таблица 2. Продукты взаимодействия ионов Tc⁺ и Tc₂⁺ с алкенами

Углеводород	Изомер	Tc ⁺			Tc ₂ ⁺		
		Реакция	%	Продукты	Реакция	%	Продукты
C ₃ H ₆		-H ₂	100	Tc(C ₃ H ₄) ⁺	-	-	-
C ₄ H ₈		-H ₂	60	Tc(C ₄ H ₆) ⁺	-	-	-
C ₄ H ₈		-2H ₂	40	Tc(C ₄ H ₄) ⁺	-	-	-
		-C ₂ H ₄	5	Tc(C ₂ H ₄) ⁺	-	-	-
C ₄ H ₈		-H ₂	100	Tc(C ₄ H ₆) ⁺	-2H ₂	100	Tc ₂ (C ₄ H ₄) ⁺
C ₅ H ₁₀		-H ₂	40	Tc(C ₅ H ₈) ⁺	-	-	-
		-2H ₂	60	Tc(C ₅ H ₆) ⁺	-2H ₂	100	Tc ₂ (C ₅ H ₆) ⁺
C ₆ H ₁₂		-2H ₂	32	Tc(C ₆ H ₈) ⁺	-2H ₂	40	Tc ₂ (C ₆ H ₈) ⁺
		-3H ₂	68	Tc(C ₆ H ₆) ⁺	-3H ₂	60	Tc ₂ (C ₆ H ₆) ⁺
C ₇ H ₁₄		-2H ₂	15	Tc(C ₇ H ₁₀) ⁺	-2H ₂	12	Tc ₂ (C ₇ H ₁₀) ⁺
		-3H ₂	85	Tc(C ₇ H ₈) ⁺	-3H ₂	76	Tc ₂ (C ₇ H ₈) ⁺
C ₈ H ₁₆		-4H ₂	12	Tc ₂ (C ₇ H ₆) ⁺	-4H ₂	12	Tc ₂ (C ₇ H ₆) ⁺
		-3H ₂	30	Tc(C ₈ H ₁₀) ⁺	-3H ₂	34	Tc ₂ (C ₈ H ₁₀) ⁺
		-4H ₂	70	Tc(C ₈ H ₈) ⁺	-4H ₂	29	Tc ₂ (C ₈ H ₈) ⁺
					-5H ₂	37	Tc ₂ (C ₈ H ₆) ⁺

является выигрыш энергии за счет сопряжения π -электронов углеродного кольца и переноса электронной плотности с иона металла на π -систему кольца. При использовании табличных данных по энергии отрыва атома водорода от соответствующего алкана и алкильного радикала [16], а также данных [12] получены следующие оценки нижнего предела связей в металлокомплексах: $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_2\text{H}_4) > 32.7$, $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_2\text{H}_2) > 76.4$, $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_3\text{H}_6) > 70.5$, $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_3\text{H}_4) > 69.2$; $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_4\text{H}_6) > 58.5$; $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_5\text{H}_6) > 67$, $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_6\text{H}_6) > 59.7$ ккал/моль.

Единственным наблюдаемым продуктом активации C-C-связей алканов является реакция образования металлокарбена TcCH_2^+ (табл. 1) в реакции с циклопропаном.



Следует отметить, что ион Tc⁺ внедряется преимущественно в C-H-связь, а не в C-C-связь *c*-C₃H₆, хотя энергия C-H-связи достаточно велика (106 ккал/моль), тогда как C-C-связь менее прочная с энергией ~54 ккал/моль [16].

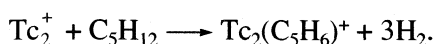
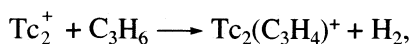
Ионы Tc⁺ взаимодействуют с алкенами, начиная с пропилена (табл. 2). Доминирующим каналом реакции является реакция дегидрирования олефинов с образованием соответствующего металл-диенового комплекса. Оценены нижние пределы связей в металлокомплексах: $D^\circ(\text{Tc}_2^+-\text{C}_3\text{H}_4) > 32.7$, $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{C}_2\text{H}_4) > 67$, $D^\circ(\text{Tc}_2^+-\text{C}_6\text{H}_6) > 59.7$ ккал/моль. Продукт расщепления по C-C-связи олефина (отрыв молекулы этилена) наблюдался только для 1,2-диметилэтилена (табл. 2). Ионы TcC₄H₆⁺ и TcC₄H₄⁺ были получены в реакциях с *n*-бутаном, бутеном-1, бутеном-2 и 1,1-диметилэтиленом. Указанные ионы были выделены двойным резонансом и подвергнуты столкновительно индуцированной диссоциации с аргоном (1×10^{-5} мбар). При этом наблюдалось образование иона Tc⁺, что косвенно указывает на существование только одного лиганда в составе данных комплексов. Последнее означает, что углеводороды претерпевают глубокую изомеризацию углеродного скелета.

Следует отметить, что при взаимодействии с более тяжелыми алканами процесс дегидрирования ионами Tc⁺ сопровождается отрывом того же количества молекул H₂, что и при реакции с молекулами соответствующего линейного алкана. При этом образуются продукты более глубокого дегидрирования. В этом проявляется отличие данной реакционной системы от описанной ранее

системы с участием ионов вольфрама [13]. При взаимодействии W^+ с линейными алканами и алкенами больше C_5 наблюдаются одни и те же продукты.

Ионы $TcC_6H_6^+$ также были подвергнуты столкновительно индуцированной диссоциации, наблюдалась только потеря бензола, даже когда исходным углеводородом был метилциклопентан.

При взаимодействии биядерного ионного кластера Tc_2^+ с алканами только в некоторых случаях наблюдаются слабые линии продуктов дегидрирования:



Интенсивность линий продуктов взаимодействия Tc_2^+ с алкенами значительно выше. Такое поведение реакционной способности аналогично наблюдаемому для ионов Mo^+ [12], сечение реакции Mo^+ с алкенами было много выше, чем с алканами.

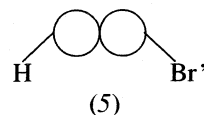
Проверка с использованием методики двойного резонанса показала, что наблюдаемые продукты реакции $Tc_2(C_xH_y)^+$ целиком относятся к ионам Tc_2^+ . В то же время удаление в начале каждого эксперимента биядерных кластеров Tc_2^+ никак не влияло на концентрации продуктов, содержащих один атом металла, $Tc(C_xH_y)^+$. Это свидетельствует о том, что в ходе реакции разрыва связи $Tc-C$ в катионе Tc_2^+ не происходит. Следует отметить, что связи в кластерах технеция и рения часто рассматриваются как четверные [17].

Оценены нижние пределы связей в металлокомплексах: $D^\circ(Tc_2^+ - C_3H_4) > 32.7$, $D^\circ(Tc^+ - C_2H_4) > 67$, $D^\circ(Tc_2^+ - C_6H_6) > 59.7$ кккал/моль.

Таким образом, газофазная химия кластерных ионов технеция существенно отличается от наблюдаемой для биядерных кластеров марганца [18].

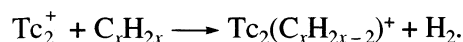
Исследования взаимодействия кластеров Mn_2^+ с алкилбромидом RBr ($R = \text{изо-}C_3H_7, C_2H_5, \text{н-}C_3H_7, \text{трет-}C_4H_9$) и спиртами ROH ($R = CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7$) показали [18], что в данных реакциях образуются металлорганические ионы состава: $MnR-Br^+$, Mn_2Br^+ , Mn_2HBr^+ , $MnBr^+$, $MnC_3H_6^+$ и $MnROH^+$, т.е. обычно происходит потеря одного атома металла. Это находится в хорошем согласии с проведенными ранее измерениями в ячейке Кнудсена, которые показали, что $D^\circ(Mn^+-Mn) < 1$ эВ [19].

Ион Mn_2^+ при взаимодействии с алкилбромидом индуцирует образование иона Mn_2HBr^+ , не образуя продуктов $Mn_2(\text{olefin})^+$. Было предположено, что ион Mn_2HBr^+ существует в форме интермедиата

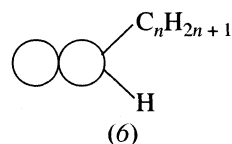


т.е. атомы водорода и брома находятся по разные стороны биядерного кластера.

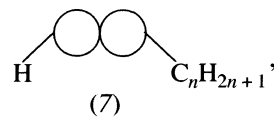
Основным каналом взаимодействия кластера Tc_2^+ с алкенами является реакция дегидрирования углеводородов. Механизм взаимодействия биядерного кластера технеция, вероятно, может быть интерпретирован в рамках следующей схемы:



Мы предполагали, что во взаимодействие с молекулой алкена вступает один из атомов кластера Tc_2^+ , другой атом металла в данном случае выполняет роль своеобразного лиганда:

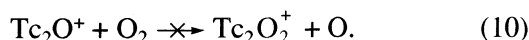
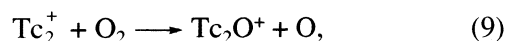
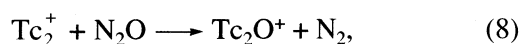
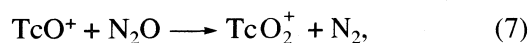
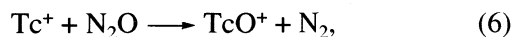


После окислительного присоединения иона металла по $C-H$ связи молекулы углеводорода, следуют β -гидридный сдвиг и отрыв молекулы водорода со стабилизацией диенового биядерного комплекса. Менее вероятно протекание данной реакции через стадию образования промежуточной структуры



поскольку в этом случае должны образовываться продукты, отличные от продуктов дегидрирования, тогда как сама реакция дегидрирования затруднена.

Также было исследовано взаимодействие ионов Tc^+ и Tc_2^+ с окислителями N_2O и O_2 :



Установлены нижние пределы энергии связи в катионах оксидов: $D^\circ(\text{Tc}^+-\text{O}) > 40$, $D^\circ(\text{TcO}^+-\text{O}) > 40$, $D^\circ(\text{Tc}_2^+-\text{O}) > 118$, $40 > D^\circ(\text{Tc}_2\text{O}^+-\text{O}) < 118$ ккал/моль.

Подобно ионам рения [20, 21] кластер Tc₂⁺ последовательно реагировал с N₂O образуя ионы Tc₂O_n⁺ ($n = 1-6$); разрыва связи Tc-Tc при этом не наблюдалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты RBG 000 и RBG 300).

Автор выражает благодарность А.И. Кихтенко, К.И. Момоту и Е.Ф. Фиалко за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спицын В.И., Кузина А.Ф. Технеций: М.: Наука, 1981.
2. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясов Б.Ф. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 115.
3. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, 1963. С. 50.
4. Kalden L., Lorenz B., Schmidt K. et al. // Isotopenpraxis. 1981. V. 17. P. 174.
5. Parent D.C., Anderson S.L. // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 3. P. 1541.
6. Smith D., Adams N.G. Gas-Phase Ion Chemistry / Ed. by Bowers. N.Y.: Acad. Press, 1979. V. 1.
7. Eller K. Schwarz H. // Chem. Rev. 1991. № 9. P. 1121.
8. Martinho Simoes J.A., Beauchamp J.L. // Chem. Rev. 1990. № 4. P. 629.
9. Леман Т., Берси М. Спектроскопия ионного циклотронного резонанса. М.: Мир, 1980.
10. Lee C.A., Jairo C.Q., Hyang Y., Freiser B.S. // Rapid commun. In Mass Spectrom. 1993. V. 7. P. 819.
11. Allison J. // Prog. Inorg. Chem. N.Y.: John Wiley and Sons, 1986. P. 34.
12. Schilling J., Beauchamp J.L. // Organometallics. 1988. V. 7. P. 194.
13. Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Momot K.I., Zamarayev K.I. // Ibid. 1994. V. 13. № 6. P. 2536.
14. Atomic Energy Levels / Ed. by C.E. Moore. Washington. 1958. V. 3. P. 18.
15. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М.: Физматгиз, 1959.
16. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева, М.: Наука, 1974.
17. Коттон Ф.А., Уолтон Р. Кратные связи металл-металл. М.: Мир, 1985.
18. Ridge D.S. Ion Cyclotron Resonance Spectrometry: Lecture notes in chemistry / Ed. by M. Hartman, K.-P. Wanzek. Berlin: Springer. 1982. V. 31. P. 140.
19. Kant A., Lin S.-S., Strauss B. // J. Chem. Phys. 1968. V. 41. P. 1983.
20. Гончаров В.Б. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1222.
21. Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф., Шейнин Д.Э., Кихтенко А.В. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 5. С. 645.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 539.192:541.124

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГЛЮТАТИОНА
С ГИДРОКСИМЕТИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ В ВОДЕ
КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

© 2004 г. А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, М. А. Князева

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

E-mail: anem@lcc.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.07.2003 г.

Комбинированными методами квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) рассчитаны фрагменты поверхности потенциальной энергии для реакции гидроксиметильного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ с глутатионом GSH в водных кластерах. В квантовую подсистему включена реакционная часть цистеинового остатка пептида и гидроксиметильный радикал. К молекулярно-механической подсистеме отнесена остальная часть GSH, представленная совокупностью эффективных фрагментов, и молекулы воды. Для последовательно увеличивающихся значений расстояния S–H в глутатионе проведена оптимизация геометрических параметров системы при использовании приближения CASSCF/6-31G в КМ-части и параметров OPLSAA в ММ-части. Энергии в точках, отвечающих реагентам, продуктам и вершине барьера на потенциальной поверхности, пересчитаны с использованием приближений CASSCF/6-311 + G(d,p) и MP2/6-311 + G(d,p) в квантовой части. Расчеты показывают, что активационный барьер для реакции $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} + \text{GSH}$ в воде составляет от 20 до 22 кДж/моль, что примерно на 10 кДж/моль выше, чем для реперной реакции гидроксиметильного радикала с метилтиолом $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{SH}$. Установлено, что увеличение барьера в большей степени обязано влиянию пептидных групп глутатиона, нежели роли гидратной оболочки.

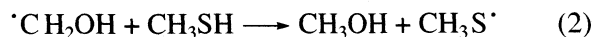
Интерес к свойствам и реакциям глутатиона (γ -глутамилцистеинилглицина) объясняется важностью этого биологического тиола как основного клеточного антиоксиданта [1]. Вследствие наличия высокореакционной сульфгидрильной группы SH от аминокислотного остатка цистеина глутатион GSH легко вступает в реакции с углеродсодержащими свободными радикалами и превращается в глутатиильный радикал GS^\cdot



Скорости радикальных реакций глутатиона с различными реагентами в воде могут быть достаточно высокими с небольшими величинами энергии активации [1].

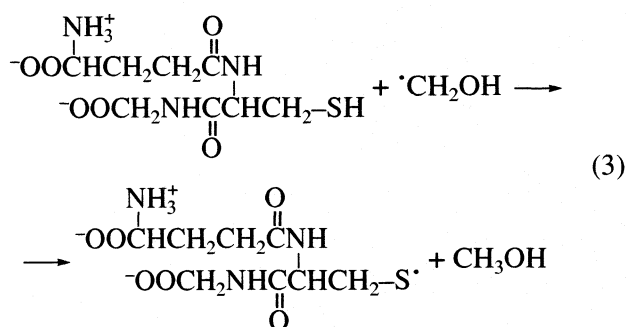
При моделировании подобных реакций методами квантовой химии обычно рассматриваются существенно упрощенные молекулярные системы. К теме настоящей работы наиболее близки исследования Раука с сотр. [2–4], в которых рассматривались реакции отщепления атомов водорода от тиолов углеродсодержащими радикалами и тиильными радикалами. Методами теории функционала электронной плотности рассчиты-

вались энергии диссоциации связей, структуры переходных состояний и энергии активации для систем в вакууме, и затем эффекты растворителя учитывались в рамках континуальных моделей среды. В частности, для реакции гидроксиметильного радикала с метилтиолом, который часто рассматривается как прототип глутатиона



по результатам расчетов методом B3LYP/6-311 + G(d,p) была получена оценка (с учетом эмпирических поправок к вычисленным энергиям диссоциации реагентов и продуктов реакции) для энергии активации в газовой фазе $E_a(\text{г}) = 9.4$ кДж/моль. Применения различных вариантов континуальной модели приводили к величинам $E_a(\text{ж})$ в водном растворе, меняющимся от 10.0 до 19.3 кДж/моль [4]. Измерения констант скоростей реакции (2) в воде методом импульсного радиолитического эксперимента позволили экспериментально оценить энергию активации $E_a(\text{ж}) = 12.1$ кДж/моль [4].

В данной работе рассматривается реакция глутатиона с гидроксиметильным радикалом



в водной среде в рамках супермолекулярной модели. Последнее означает, что все молекулярные группы трипептида, а также молекулы воды из гидратной оболочки явно включаются в систему. При физиологических значениях pH ионизированные группы должны быть ионизированы, поэтому рассматривается цвиттер-ионная форма пептида. Основной целью моделирования является оценка энергии активации реакции (3) в воде, а также анализ влияния факторов среды, т.е. окружающих непосредственный реакционный центр пептидных групп, а также гидратной оболочки, на энергетический профиль реакции. Литературные результаты для реакции гидроксиметильного радикала с метилтиолом (2) будут рассматриваться как реперные данные.

Для расчетов необходимых сечений потенциальной поверхности мы применяем комбинированные методы квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) [5–7]. В этом подходе предполагается, что характеристики наиболее важной части молекулярной системы рассчитываются средствами квантовой химии, а периферийная часть системы описывается молекулярно-механическими силовыми полями. Одной из задач настоящего исследования также является демонстрация возможностей моделирования сложных реакций в конденсированных средах методом КМ/ММ.

Используемая нами оригинальная версия теории КМ/ММ [8, 9] основана на методе потенциалов эффективных фрагментов (ПЭФ) [10], ранее реализованном в квантово-химической программе GAMESS(US) [11]. В исходной формулировке метода ПЭФ [10, 12–20], предназначенного для моделирования явлений сольватации, вся система подразделяется на квантовую часть, т.е. частицы растворенного вещества, и молекулы растворителя, рассматриваемые как эффективные фрагменты с фиксированными внутренними координатами. Влияние молекул растворителя на электронные состояния растворенного вещества и соответствующий отклик квантовой подсистемы учитываются с помощью одноэлектронных потенциалов эффективных фрагментов, представленных в общем случае суперпозицией электростатических, поляризационных и обменных вкладов. Параметры ПЭФ могут быть определены в

серии предварительных неэмпирических квантово-химических расчетов. В частности, для молекул воды эти параметры были тщательно подобраны ранее и включены в базу данных программы GAMESS(US).

В предшествующих работах было показано, что использование метода ПЭФ позволяет успешно описать строение как малых кластеров воды, состоящих из трех–пяти молекул [17], так и частиц $(\text{H}_2\text{O})_n$ среднего размера ($n \leq 20$) [20]. Показано, что энергии связи в кластерах воды в приближении ПЭФ согласуются с результатами расчетов неэмпирическими методами квантовой химии в пределах от 5 до 10 кДж/моль. Особенно важна способность комбинированного метода КМ/ММ(ПЭФ) правильно описывать сети водородных связей с участием молекул воды, относимых к ММ-подсистеме, и частиц растворенного вещества, составляющих КМ-подсистему. Это было показано на примере расчетов барьеров внутреннего вращения в молекуле формамида в водных кластерах [14], а также при сопоставлении структур нейтральной и цвиттер-ионной форм глутаминовой кислоты [15]. В последней работе [15] найдено, что уже в кластере 10 молекул воды цвиттер-ионная форма становится более стабильной. Модель КМ/ММ(ПЭФ) использована для построения потенциальных поверхностей возбужденных электронных состояний формамида в комплексе с тремя молекулами воды [16]. Структуры и колебательные спектры смешанных кластеров NaCl в окружении молекул воды исследованы в [19]. В нашей недавней работе [21] энергетические профили для реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{HCO}_3^-$ в воде построены и в рамках континуальной модели, и в супермолекулярном приближении на основе метода КМ/ММ(ПЭФ). На основании этих расчетов оказалось возможным объяснить причину активационного барьера реакции в водной среде.

Метод ПЭФ в исходной формулировке также применялся для анализа химических преобразований в пептидном окружении [22–29], однако, в этих приложениях жесткость эффективных фрагментов при оптимизации геометрических параметров системы представляла серьезное ограничение для моделирования. В работах [8, 9] нами предложен вариант метода КМ/ММ, снимающий это ограничение за счет того, что периферийная подсистема представляется совокупностью подвижных цепей малых эффективных фрагментов, взаимодействия между которыми описываются молекулярно-механическими силовыми полями. Концепция эффективных фрагментов также была использована для решения проблемы границы между КМ- и ММ-частями [8].

Именно данная версия метода КМ/ММ применяется в данной работе для описания передачи

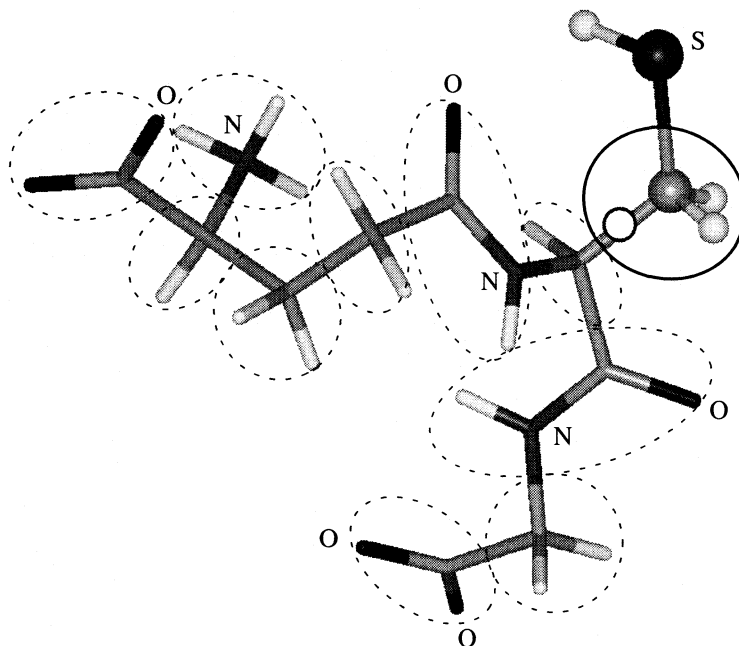


Рис. 1. Подразделение молекулы глутатиона на квантовую часть (представление шарами и стержнями) и ММ-совокупность эффективных фрагментов (стержни): CO_2^- , CH , NH_3^+ , CH_2 , CONH . Каждый эффективный фрагмент для наглядности окружен пунктирной линией. Буферный фрагмент принадлежащий и КМ-, и ММ-подсистеме [8, 30], окружен непрерывной линией. В буферном фрагменте окружностью показано положение связующего атома водорода.

атома водорода от глутатиона к гидроксиметильному радикалу при учете и перестроек в гидратной оболочке, и изменений в конформациях трипептида в ходе химической реакции.

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Подробно детали метода КМ/ММ с подвижными эффективными фрагментами и анализ точности расчетов с его использованием изложены в работах [8, 9, 30]. Здесь приводятся только сведения необходимые для данного приложения. При расчетах энергии для реакции (3) атомы гидроксиметильного радикала и сульфгидрильной группы GSH с примыкающим буферным фрагментом [8, 30] отнесены к КМ-подсистеме. На рис. 1 показано, каким образом можно осуществить разбиение молекулы глутатиона на совокупность эффективных фрагментов. Каждый такой фрагмент перемещается как единое целое в результате взаимодействий с квантовой подсистемой и с остальными эффективными фрагментами (включая и молекулы воды). Так называемый буферный фрагмент (здесь, $-\text{CH}_2-$) на границе КМ- и ММ-областей относится к обеим подсистемам [8, 30]. Мы используем обычный для подходов КМ/ММ прием, дополняя при разрыве С–С связи квантовую область связующим (“link”) атомом водорода.

Параметры потенциалов $V(r)$ эффективных фрагментов CO_2^- , CH , NH_3^+ , CH_2 , CONH , добавляемых к одноэлектронным интегралам квантового гамильтониана, подобраны в серии предварительных расчетов так, как описано в [8, 9, 30]. Силы, действующие на ядра атомов КМ-части со стороны эффективных фрагментов, а также силы, действующие на центры масс фрагментов со стороны квантовой подсистемы, вычисляются по программе GAMESS(US) [11]. В данной работе использована версия этой программы, ориентированная на компьютеры Intel, PC GAMESS [31]. Энергии и силы взаимодействия эффективных фрагментов между собой рассчитываются с молекулярно-механическими силовыми полями по программе TINKER [32]. В нашей реализации процедуры КМ/ММ эти две программы работают совместно так, что все составляющие сил суммируются, и предсказывается следующий шаг на пути оптимизации геометрических параметров по минимуму полной энергии. Для расчетов энергий и сил в ММ-подсистеме использованы силовые поля библиотеки OPLSAA [33, 34].

Молекулы из гидратной оболочки также описывались в приближении эффективных фрагментов, т.е. как частицы с фиксированными внутренними координатами, взаимодействующие с КМ-подсистемой и с ММ-частью пептида с параметрами ПЭФ, включенными в базу данных GAMESS(US). Взаи-

модействие молекул воды между собой в данном приложении рассчитывалось с помощью эмпирического потенциала TIP3P (включенного в библиотеку OPLSAA), что несколько точнее, чем непосредственно по формулам фрагмент-фрагментных взаимодействий [13].

Определить какое количество молекул воды необходимо для формирования ближайшей гидратной оболочки априори практически невозможно, поэтому мы поступали следующим образом. Равновесные геометрические параметры предреакционного комплекса $\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{GSH}$ оценены методом Хартри–Фока с небольшим базисом. Исходя из этой конфигурации, прежде всего, окружены молекулами воды заряженные и полярные группы реагентов, и положения молекул растворителя оптимизированы методами молекулярной механики. Затем последовательно добавлялись новые молекулы воды так чтобы выдерживалась сеть водородных связей и каждый раз проводилась геометрическая оптимизация методами молекулярной механики. Достройка системы преследовала цель полностью окружить реакционную часть $\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{GSH}$ молекулами воды. В итоге мы остановились на числе 44, принимая во внимание, что стоимость последующих расчетов КМ/ММ пропорциональна количеству рассматриваемых явно молекул растворителя. Далее мы будем использовать символику $(\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{GSH})@(\text{H}_2\text{O})_{44}$ для обозначения всей системы, для которой проводились вычисления энергетического профиля радикальной реакции передачи атома водорода от GSH к $\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$.

Оптимизация геометрических параметров (либо безусловная для конфигураций реагентов и продуктов, либо с ограничениями для движения вдоль координаты реакции) представляет наиболее трудоемкую часть всего исследования. Поэтому мы применяли общепринятый прием моделирования химических преобразований в больших молекулярных системах и на первом этапе использовали малый базис 6-31G для решения квантовой задачи. Энергии в найденных критических точках на поверхности потенциальной энергии затем пересчитывались в более высоком приближении с применением базисов 6-311 + G(d,p), как, в частности, и при вычислениях параметров реперной реакции гидроксиметильного радикала с метилтиолом [4]. Как следует из анализа литературы, посвященной моделированию радикальных реакций передачи атома водорода [4, 35, 36], следует ожидать вкладов нескольких валентных схем в волновые функции реакционной системы. По этой причине для первичной оценки энергетического профиля мы применяли многоконfigurационное приближение CASSCF с включением в активное пространство орбиталей, испытываю-

щих наибольшие изменения в ходе реакции. Удобный прием представляет преобразование к натуральным связевым орбиталам [37] и их использование в многоконfigurационных разложениях волновых функций [38]. В долине реагентов необходимо, прежде всего, учесть дробные заселенности связывающей $\sigma(\text{SH})$ и несвязывающей $\sigma^*(\text{SH})$ орбиталей разрываемой связи S–H в глутатионе, а также орбиталь неподеленной пары $n(\text{C})$ гидроксиметильного радикала. Таким образом, волновые функции приближения CASSCF включали остов дважды занятых орбиталей и всевозможные распределения трех электронов по трем орбиталам: $[\text{Core}][\sigma(\text{SH}), \sigma^*(\text{SH}), n(\text{C})]^3$. Каждая серия оптимизации геометрических параметров в системе $(\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{GSH})@(\text{H}_2\text{O})_{44}$ проводилась методом КМ/ММ с использованием волновых функций CASSCF/6-31G в квантовой части и параметров OPLSAA в молекулярно-механической части.

К сожалению, текущая версия программы КМ/ММ не позволяет рассчитывать вторые производные энергии по координатам ядер, и по этой причине мы не можем четко характеризовать стационарные точки на потенциальной поверхности, отвечающие истинным минимумам или точке переходного состояния. Чтобы оценить энергетический профиль пути реакции мы прежде всего нашли равновесную конфигурацию наименьшей энергии системы $(\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{GSH})@(\text{H}_2\text{O})_{44}$ в долине реагентов, оптимизировав положения всех частиц методом КМ/ММ. Затем расстояние вдоль связи S–H в глутатионе постепенно увеличивалось с подстройкой на каждом шаге координат всех частиц по минимуму полной энергии с единственным ограничением $R(\text{SH}) = \text{Const}$. При этом энергия монотонно возрастала вплоть до значения $R^\#(\text{SH}) = 1.50 \text{ \AA}$, отвечающего вершине потенциального барьера. За этой точкой система переходит в долину продуктов, и безусловная оптимизация геометрических параметров всей системы приводят к конфигурации продуктов реакции $(\text{CH}_3\text{OH} + \text{GS}^\cdot)@(\text{H}_2\text{O})_{44}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рис. 2 иллюстрирует конфигурацию системы, соответствующую минимуму энергии приближения КМ/ММ в долине реагентов $(\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{GSH})@(\text{H}_2\text{O})_{44}$. Сеть водородных связей охватывает практически все частицы системы. Расположение групп, участвующих в передаче атома водорода, достаточно благоприятно для реакции.

Как отмечалось выше, мы не можем утверждать, что движение по пути минимальной энергии при последовательном растяжении связи S–H приведет к истинному переходному состоянию.

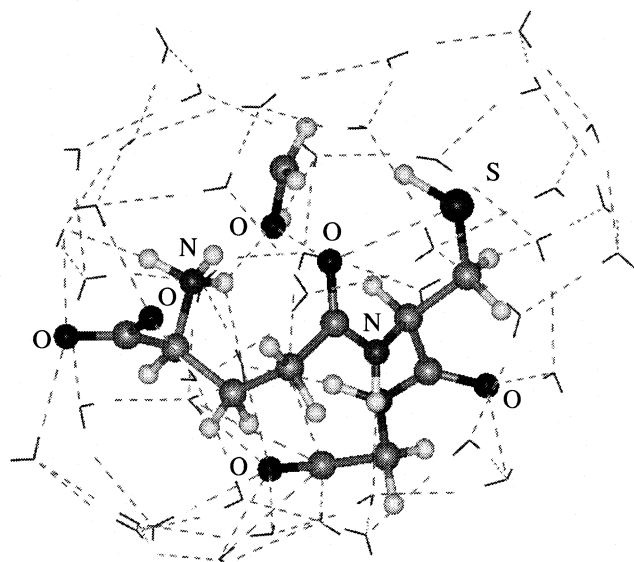


Рис. 2. Равновесная геометрическая конфигурация реагентов $\text{CH}_2\text{OH} + \text{GSH}$ (шары и стержни) внутри кластера из 44 молекул воды (линии). Пунктирные линии показывают сеть водородных связей для всей системы.

Однако, сравнение геометрической конфигурации реакционного центра, соответствующей наиболее высокой энергии, найденной в данной работе, и структуры истинного переходного состояния для газофазной реакции (2), найденной в работе [4], показывает (рис. 3), что наша оценка вполне разумная.

Анализ состава многоконfigurационной волновой функции на вершине барьера достаточно показателен. Поскольку в конфигурационных разложениях используются локализованные натуральные связевые орбитали (оптимизированные по вариационному принципу), то соответствующие слагаемые можно сопоставить с традиционными валентными схемами [38]. С наибольшими весами входят следующие конфигурации

$$\Psi \approx 0.83\{\sigma^2(\text{SH})n^1(\text{C})\} - 0.26\{\sigma^1(\text{SH})n^2(\text{C})\} - 0.28\{\sigma^2(\text{SH})\sigma^{*1}(\text{SH})\}, \quad (4)$$

которые коррелируют с тремя из четырех ключевых валентных схем ($\{\text{A}^{\cdot} \dots \text{H}-\text{B}\} \Leftrightarrow \{\text{A}-\text{H} \dots \text{B}^{\cdot}\} \Leftrightarrow \{\text{A}^+ \dots \text{H}^{\cdot} \text{B}^-\}$), соотносимых с переходным состоянием радикальных реакций передачи атома водорода [4, 35, 36]. Другим следствием данного расчета является то, что основная электронная конфигурация $[\text{Core}]\sigma^2(\text{SH})n^1(\text{C})$ доминирует во всей долине реагентов, и оценки энергии с использованием квантово-химического метода теории возмущений MP2 являются допустимыми. Отметим, что и в работе [4] для расчетов энергии

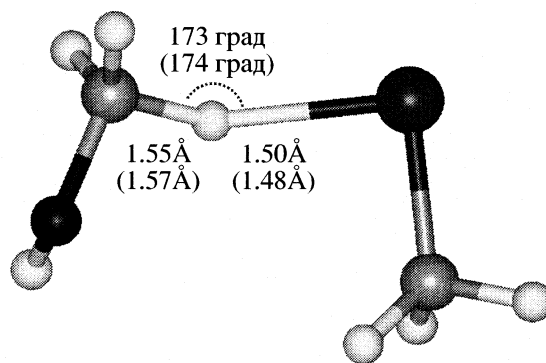


Рис. 3. Геометрическая конфигурация реакционной части системы на вершине потенциального барьера. Значения в скобках относятся к структуре переходного состояния для газофазной реакции гидроксиметильного радикала с метилтиолом $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{SH}$, найденной в [4].

активации газофазной реакции (2) был использован метод B3LYP, основанный на одноконfigurационном представлении волновой функции.

На рис. 4 изображена равновесная конфигурация продуктов реакции $\text{CH}_3\text{OH} + \text{GS}^{\cdot}$ внутри гидратной оболочки. Естественно, произошла определенная перестройка системы водородных связей по сравнению с предреакционным комплексом.

Рис. 5 иллюстрирует наиболее заметные изменения геометрических параметров в ходе реакции, а именно, показаны расстояния $R(\text{C}-\text{S})$ между атомами S и C, участвующими в передаче водорода, и расстояния $R(\text{O}-\text{H})$ от передаваемого атома водорода до кислорода ближайшей гидроксильной группы пептида, для реагентов (3.88 и 2.47 Å), продуктов (3.44 и 3.31 Å) и на вершине барьера (3.04 и 2.35 Å) соответственно. Наиболее интересным является наблюдение, что расстояние $R(\text{OH})$ на вершине барьера является самым малым, что свидетельствует о заметном влиянии пептидной цепи на процесс передачи водорода.

Данные расчетов, приведенные в табл. 1, 2, подтверждают это заключение. Мы сопоставляем вклады в энергию системы для трех геометрических конфигураций, параметры которых найдены при оптимизации методом $\text{KM}(\text{CASSCF}/6-31\text{G})/\text{MM}(\text{OPLSAA}; \text{TP3P})$, а именно, для реагентов, продуктов и на вершине барьера. В этих вычислениях использованы приближения $\text{CASSCF}/6-311 + \text{G}(d, p)$ и $\text{MP2}/6-311 + \text{G}(d, p)$ в квантовой части и те же параметры в MM-части, что и при оптимизации. Чтобы увеличить точность расчета мы изменили разбиение глутатиона на квантовую подсистему и совокупность эффективных фрагментов. По сравнению с разбиением, показанном на рис. 1, квантовая часть в этой серии вычислений описывается композицией $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (с

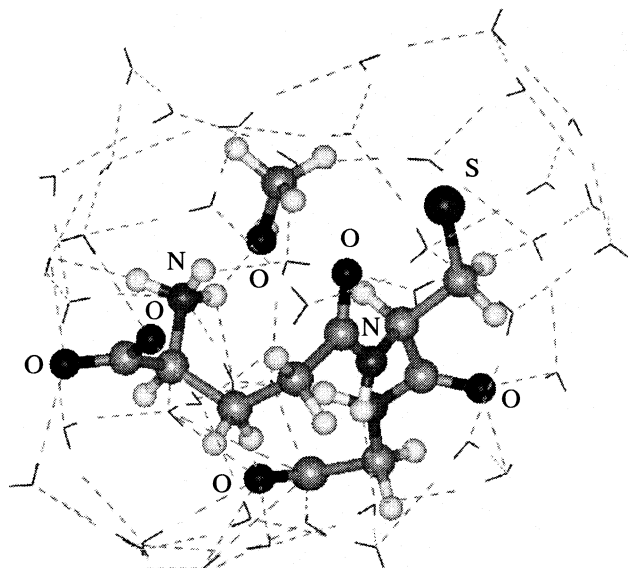


Рис. 4. Равновесная геометрическая конфигурация продуктов $\text{CH}_3\text{OH} + \text{GS}'$ внутри кластера 44 молекул воды. Обозначения такие же как и для рис. 2.

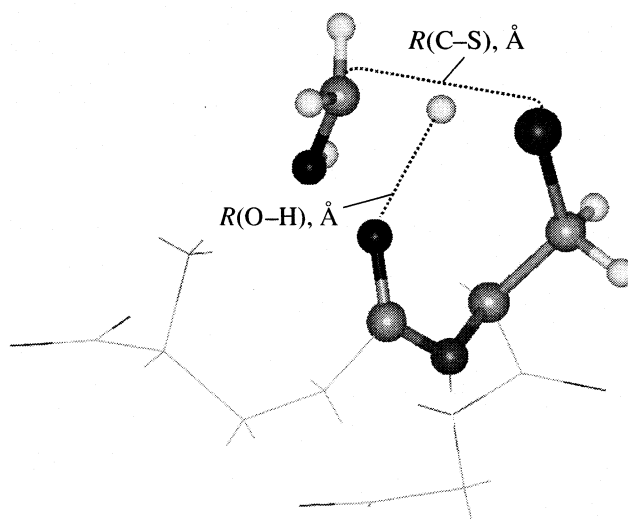


Рис. 5. Расстояния между атомами, участвующими в процессе передачи атома водорода в ходе реакции, для реагентов, продуктов и на вершине барьера.

учетом буферного фрагмента). Второй и третий столбцы табл. 1 содержат разности энергии продуктов и реагентов ($\Delta E_{\text{пр}}$) и разности энергий конфигурации на вершине барьера и реагентов ($\Delta E_{\text{бр}}$). Строка “КМ + ММ” означает, что расчет был выполнен для всей молекулярной системы. В следующей строке приведены результаты для системы, из которой были удалены все молекулы воды, и в последней строке “КМ” выписаны величины, полученные только для квантовой подсистемы, т.е. полностью без учета окружения реакционного центра.

Наибольший интерес представляет разность энергий $\Delta E_{\text{бр}}$, оценивающая барьер активации. Видно, что добавление к квантовой части (строка “КМ”) молекулярных групп окружения приводит к возрастанию барьера, причем роль пептидных групп глутатиона более заметна, чем гидратной оболочки. Это заключение подтверждает и ана-

лиз электронной структуры. Как следует из обсуждения в работе [4], увеличению стабильности переходного состояния рассматриваемого типа реакций, т.е. уменьшению активационного барьера, способствует более сильное взаимодействие нижней вакантной орбитали (LUMO) тиола и однократно заселенной орбитали (SOMO) углеродсодержащего радикала. В качестве меры взаимодействия обычно рассматривается разность орбитальных энергий. Полученные в настоящей работе данные для орбитальных энергий, приведенные в четвертом столбце табл. 1, согласуются с наблюдением, что влияние пептидных групп глутатиона на активационный барьер более существенное, чем молекул растворителя. В последнем столбце табл. 1 мы приводим еще одну возможную меру взаимодействия орбиталей $n(\text{C})$ и $\sigma^*(\text{SH})$, а именно, рутинным образом вычисляемую в рамках анализа натуральных связевых ор-

Таблица 1. Разность энергий продуктов и реагентов ($\Delta E_{\text{пр}}$), разность энергий конфигурации на вершине барьера и реагентов ($\Delta E_{\text{бр}}$), разность орбитальных энергий ($\Delta \epsilon$) для конфигурации на вершине барьера между нижней свободной орбиталью (LUMO) $\sigma^*(\text{SH})$ и однократно заселенной орбиталью (SOMO) $n(\text{C})$, оценка энергии взаимодействия $n(\text{C}) \rightarrow \sigma^*(\text{SH})$ по методу натуральных связевых орбиталей ($E^{(2)}$) для конфигурации на вершине барьера при различных вариантах выбора системы. Расчеты выполнены методом MP2/6-311 + G(d,p) при отнесении групп $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ к квантовой части глутатиона

Система	$\Delta E_{\text{пр}}$, кДж/моль	$\Delta E_{\text{бр}}$, кДж/моль	$\Delta \epsilon$, а.е. (LUMO-SOMO)	$E^{(2)}$, кДж/моль $n(\text{C}) \rightarrow \sigma^*(\text{SH})$
КМ + ММ	42.6	46.0	0.777	309.3
КМ + ММ за вычетом молекул воды	48.9	41.0	0.772	312.7
КМ	54.3	30.5	0.725	358.2

Таблица 2. Вклады в разность энергий конфигураций реагентов и вершины барьера, обязанные влиянию пептидных групп глутатиона $\Delta\Delta E_{\text{бр}}^{(p)}$ и молекул воды $\Delta\Delta E_{\text{бр}}^{(w)}$, и оценки активационного барьера для реакции (3) по уравнению (5) для различных вариантов метода расчета. Энергии приведены в кДж/моль. Во всех случаях в квантовой части использован базис 6-311 + G(d,p)

Метод расчета	$\Delta\Delta E_{\text{бр}}^{(p)}$ (влияние пептида)	$\Delta\Delta E_{\text{бр}}^{(w)}$ (влияние воды)	$E_a(\text{ж})$
MP2(CH ₃ SH)	12.1	2.9	21.8
MP2(CH ₃ CH ₂ SH)	10.5	5.0	22.3
CASSCF(CH ₃ CH ₂ SH)	8.4	4.9	20.1

биталей [37] энергию $E^{(2)}$ теории возмущений второго порядка (отношение квадрата матричного элемента матрицы Фока с данными орбиталями к разности орбитальных энергий). Чем больше величина $E^{(2)}$, тем сильнее взаимодействие орбиталей [37]. Из этого анализа также следует вывод о преобладающей роли пептидных групп.

В табл. 2 собраны данные, которые позволяют нам оценить активационный барьер для реакции глутатиона с гидроксиметильным радикалом в воде $E_a(\text{ж})$. Трудно ожидать достаточной точности при непосредственном расчете столь сложной характеристики, как барьер активации, в рамках нашего подхода, поскольку необходима более точная локализация геометрической конфигурации переходного состояния и более высокий уровень квантово-химических приближений. Вместо этого можно исходить из литературной оценки [4] для реперной газовой реакции (2) и отнести соответствующую величину $E_a(\text{г}) = 9.4$ кДж/моль к нашей КМ-подсистеме, совпадающей с молекулярной системой, тщательно исследованной в [4]. К этому значению добавляются вклады от молекулярных групп окружения, подсчитываемые методом КМ/ММ:

$$E_a(\text{ж}) \approx 9.4 + \Delta\Delta E_{\text{бр}}^{(p)} + \Delta\Delta E_{\text{бр}}^{(w)} + \Delta E_{\text{ММ}}. \quad (5)$$

В (5) также учтены различия в энергиях молекулярно-механической подсистемы $\Delta E_{\text{ММ}}$ на вершине барьера и в конфигурации реагентов (2.4 кДж/моль с параметрами OPLSAA).

Рассмотрены варианты расчетов методами MP2/6-311 + G(d,p) и CASSCF/6-311 + G(d,p) при двух способах проведения границы между КМ- и ММ-частями в глутатионе, а именно, при отнесении CH₃SH (вместе с буфером) или CH₃CH₂SH (вместе с буфером) к квантовой области. Согласно этим оценкам (табл. 2) энергия активации реакции глутатиона с гидроксиметильным радикалом в воде составляет от 20 до 22 кДж/моль, что примерно на 10 кДж/моль выше, чем для реперной реакции (2) с метилтиолом вместо глутатиона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расчет энергетических характеристик систем, рассмотренных в настоящей работе, т.е. состоящих из примерно 50 атомов в окружении молекул растворителя, представляет одну из самых трудных проблем для молекулярного моделирования. Для полностью неэмпирических методов квантовой химии такие системы слишком большие, а использование эмпирических потенциалов молекулярной механики не позволяет описывать разрывы и образования химических связей. Применение в этой области комбинированных подходов квантовой и молекулярной механики КМ/ММ представляется достаточно перспективным. В данном приложении новый метод КМ/ММ с подвижными эффективными фрагментами оказался полезным при оценке энергии активации для реакции глутатиона с гидроксиметильным радикалом и для дифференциации вкладов от молекулярных групп, окружающих реакционный центр. Мы в существенной степени основывали оценку на литературных данных для реперной реакции (2), полученных методами квантовой химии (с эмпирическими поправками) [4], и проанализировали роль молекулярного окружения. Во всех случаях реакция передачи атома водорода от тиола к углеродсодержащему свободному радикалу проходит с большей энергией активации в водном растворе, чем в газовой фазе. Реакция с глутатионом требует большей энергии, чем с метилтиолом, и основным фактором, ответственным за этот эффект, является взаимодействие передаваемого атома водорода с полярными группами пептида.

При написании данной статьи использованы работы, поддержанные Российским фондом фундаментальных исследований (код проект № 01-03-32071) и Американским фондом гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (проект RC1-2350-МО-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wardman P.* Thiyl Radicals in Biology: Their Role as a 'Molecular Switch' Central to Cellular Oxidative Stress, in S-Centered Radicals/Ed. by. Z.B. Alfassi: England. John Wiley & Sons Ltd., 1999,.
2. *Armstrong D.A., Yu D., Rauk A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P.8848.
3. *Rauk A., Armstrong D.A., Berges J.* // Can. J. Chem. 2001. V. 79. P.405.
4. *Reid D.L., Shustov G.V., Armstrong D.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2965.
5. *Warshel A., Levitt M.* // J. Mol. Biol. 1976, V. 103, P. 227.
6. *Field M.J., Bash P.A., Karplus M.* // J. Comp. Chem. 1990. V. 11. 700.
7. *Gao J.L., Xia X.F.* // Science. 1992. V. 258. P.631.
8. *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Topol I.A., Burt S.K.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 10663.
9. *Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Bochenkova A.V. et al.* // J. Molec. Struct. (Theochem). 2002. V. 581. P. 167.
10. *Gordon M.S., Freitag M.A., Bandyopadhyay P. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P.293.
11. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
12. *Jensen J.H., Day P.N., Gordon M.S. et al.* // Modeling the Hydrogen Bond/Ed. by, D.A. Smith, Ed. ACS Symposium Series 569, American Chemical Society, Washington, D.C., 1994.
13. *Day P.N., Jensen J.H., Gordon M.S. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 1968.
14. *Chen W., Gordon M.S.* // Ibid. 1996. V. 105. P.11081.
15. *Day P.N., Pachter R.* // Ibid. 1997. V. 107. P. 2990.
16. *Krauss M., Webb S.P.* // Ibid. 1997. V. 107. P. 5771.
17. *Merrill G.N., Gordon M.S.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 2650.
18. *Webb S.P., Gordon M.S.* // Ibid. A. 1999. V. 103. P. 1265.
19. *Petersen C.P., Gordon M.S.* // Ibid. A. 1999. V. 103. P. 4162.
20. *Day P.N., Pachter R., Gordon M.S., Merrill G.N.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 2063.
21. *Nemukhin A.V., Topol I.A., Grigorenko B.L., Burt S.K.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P.1734.
22. *Wladkowski B.D., Krauss M., Stevens W.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P.10537.
23. *Krauss M.* // Comp. Chem. 1995. V. 19. P.199.
24. *Worthington S.E., Krauss M.* // Ibid. 2000. V. 24. P.275.
25. *Roitberg A.E., Worthington S.E., Holden M.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 7312.
26. *Worthington S.E., Roitberg A.E., Krauss M.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P.7087.
27. *Worthington S.E., Krauss M.* // J. Phys. Chem.B. 2001. V. 105. P.7096.
28. *Kairys V., Jensen J.H.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P.6656.
29. *Minikis R.M., Kairys V., Jensen J.H.* // Ibid. A. 2001. V. 105. P.3829.
30. *Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Topol I.A., Burt S.K.* // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. P. 1410.
31. *Granovsky A.A.* URL <http://lcc.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>
32. *Ponder J.W., Richards F.M.* // J.Comput.Chem. 1987. V. 8. P.1016.
33. *Jorgensen W.L.* // Encyclopedia of Computational Chemistry, Schleyer, P.v.R., Ed., N.Y. Wiley 1998. V. 3. 1986 p.
34. *Kaminski G., Friesner R.A., Tirado-Rives J., Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P.6474.
35. *Roberts B.P., Steel A.J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. P.2155.
36. *Roberts B.P.* // Ibid. 1996. P.2719.
37. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 89.
38. *Nemukhin A.V., Weinhold F.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 1095.

УДК 541.12+541.126+541.11+546.21+621/43.019.2

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА ДЕТОНАЦИЮ В СМЕСЯХ ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ

© 2004 г. В. В. Азатян*, Г. Г. Вагнер **, Г. К. Ведешкин***

*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, Московская область

**Институт им. М. Планка, Геттинген, Германия

***Центральный институт авиационного моторостроения России, Москва

Поступила в редакцию 05.08.2003 г.

Приведены данные по предотвращению перехода дефлаграции в детонацию и разрушению стационарной детонационной волны при атмосферном давлении с использованием малых добавок простых углеводородов. Показано, что действие указанных присадок является результатом ингибирования процесса горения, т.е. реакций обрыва реакционных цепей, протекающих при участии добавки.

Управление процессами горения и взрыва с помощью химически активных малых присадок представляет большой интерес как в связи с прикладными задачами, так и для теории цепных процессов. До последнего времени для предотвращения и подавления этих процессов химические методы применялись весьма ограниченно. В качестве огнегасящих присадок использовались фактически только галогенпроизводные простых углеводородов – галоны (хладоны), применение которых ограничено не только их химической агрессивностью ко многим материалам и токсичностью, но также недостаточной эффективностью воздействия на горение. Для достижения заметного влияния на характеристики горения требуются такие большие добавки галонов, при которых трудно определить причину наблюдаемого эффекта. Это одна из основных причин того, что при интерпретации влияния добавок этих веществ на горение роль реакционных цепей и, тем более, роль их обрыва с участием молекул присадки считаются факторами, не более вероятными, чем например, разбавление смеси или изменение теплоемкости, вызванные присутствием этого вещества (например, [1–4]). В работе [5] ингибирование горения, например, H_2 углеводородами вовсе отрицается. По представлениям ее автора тормозящее действие углеводорода вызвано не обрывом реакционных цепей, а лишь тем, что углеводород расходует O_2 и создает дефицит окислителя. Такое состояние теории и практики химического регулирования процессов горения во многом было обусловлено тем, что длительное время саморазогрев считали единственным фактором, ответственным за газофазное горение при атмосферном и повышенных давлениях (например, [6–13]). В некоторых же работах (например, [14]) вообще отрицалось основное положение те-

ории разветвленно-цепных процессов – необходимость саморазогрева для цепного воспламенения. До настоящего времени область давлений, относящихся к цепному механизму горения, ограничивают первым и вторым пределами самовоспламенения (например, [6–11, 15–19]), что в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. Третий же предел самовоспламенения, охватывающий атмосферное давление, считали тепловым [6–9, 16–18]. При численном моделировании горения часто в кинетическую схему процесса наряду с большим числом всевозможных, в основном несущественных реакций включают также такие, которые в принципе можно считать стадиями цепи. Однако, при этом, если давление больше десятых долей атмосферного давления, воспламенение считают не цепным, а тепловым (например, [17, 18]).

Одной из часто встречающихся форм отрицания роли цепной лавины является утверждение о согласии экспериментальных данных с расчетом, проведенным без учета конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей. Действительно, такое утверждение равносильно тому, что не учтенный цепной фактор не играет роли. Между тем, указанное согласие наблюдается лишь при рассмотрении той или иной частной закономерности и в узкой области условий протекания процесса, особенно когда число входных расчетных параметров велико.

В тепловой теории горения химический процесс, как известно, записывают в виде одностадийной, и редко двух стадийной реакции, считая саморазогрев единственной причиной самоускорения процесса. Температурную же зависимость удельной скорости реакции традиционно представляют законом Аррениуса.

В настоящее время известно, что в газофазном горении водородсодержащих и многих других соединений с кислородом разветвленно-цепной механизм является определяющим фактором не только при очень низких давлениях, но также в области атмосферного и повышенных давлений, причем температурная зависимость скорости реакции горения принципиально отличается от закона Аррениуса [20–23]. Цепная лавина является определяющей как на критических условиях воспламенения и в периоде индукции, так и в развившихся режимах горения, сопровождающегося большим саморазогревом. Известны также много важных и характерных закономерностей газофазного горения, объяснимых только при учете доминирующей роли конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей (например, [23]). Чувствительность к определенному типу примесей, в том числе к ингибиторам, одна из таких особенностей.

В настоящей работе приводятся наши результаты по ингибированию детонации водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении. Окисление водорода рассматривается в качестве модельного процесса, поскольку многие его закономерности при относительно простом механизме аналогичны тем, которые наблюдаются в других цепных реакциях горения.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИНГИБИРОВАНИЕ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

Как известно [6], скорость (W) разветвленно-цепной реакции равна

$$W = \omega_0 + k_p n [B], \quad (1)$$

где ω_0 – скорость зарождения цепей, т.е. скорость возникновения активных промежуточных частиц-носителей цепей, в реакциях только исходных молекул, k_p – константа скорости разветвления, n – концентрация активных промежуточных частиц – носителей реакционных цепей, $[B]$ – концентрация исходного молекулярного реагента.

Изменение величины n во времени описывается известным уравнением

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n, \quad (2)$$

где f и g – скорости разветвления и суммарного обрыва при единичной n [6].

Величины f и g по-разному зависят от начальных параметров системы (концентраций, температуры). В условиях, в которых разветвление превалирует над скоростью обрывом, т.е.

$$f > g, \quad (3)$$

величина n и, соответственно, скорость процесса в целом прогрессирующе возрастают, как это

видно также из соотношений (2) и (1). Это – режим воспламенения.

В качестве мотивировки пренебрежения цепной лавиной в горении при сколько-нибудь значительных давлениях, т.е. в условиях саморазогрева реакционной смеси, в работах [7.9] говорится, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, в то время как зависимость скорости от концентраций реагентов является лишь степенной функцией. Это утверждение встречается и позднее (например, [24]). В работах [20.22,23], однако, было обращено внимание на то, что в отличие от уравнения скорости простых реакций, в выражение (1) скорости разветвленно-цепных процессов входит концентрация активных промежуточных частиц n . В условиях горения, т.е. выполнения соотношения (3), эта величина, в силу положительной обратной связи (2) между dn/dt и n , а также экспоненциального характера зависимости f от температуры, возрастает с температурой, причем по закону “двойной экспоненты”, обуславливая такой же сильный рост скорости процесса в целом

$$W/[B]_0 = k_p n_0 \exp \left\{ \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E_p/RT) - g] dt \right\}. \quad (4)$$

В этом выражении $[B]_0$ – начальная концентрация исходного реагента, f_0 – предэкспоненциальный множитель удельной скорости разветвления f , E_p – энергия активации разветвления, T – температура, R – газовая постоянная, t – время, n_0 – концентрация активных промежуточных частиц в момент t_0 , после которого можно пренебречь величиной ω_0 .

Таким образом, с ростом температуры роль цепного фактора не уменьшается, а возрастает. Это определяет доминирующую роль разветвленно-цепного механизма, конкуренции размножения и гибели активных промежуточных частиц в газофазном горении не только в области очень низких давлений, но также при атмосферном и повышенных давлениях, в условиях сильного саморазогрева [20–23, 25].

Подынтегральная функция, находящаяся в показателе степени в выражении (4), представляет собой разность удельных скоростей разветвления и обрыва реакционных цепей, т.е. $f - g$. Из выражения (4) видно, что в отличие от аррениусовской функции, в функциональной зависимости скорости разветвленно-цепной реакции от температуры фактор Больцмана сама находится в показателе степени, причем в режиме горения этот показатель положителен. Такая зависимость W от температуры определяет кинетику неизотермического цепного горения и его тепловой режим, а также влияние ингибиторов на кинетику горения.

Одновременное действие двух ускоряющих реакцию факторов – саморазогрева и размножения активных промежуточных частиц, обуславливает наличие двух кинетических режимов цепного горения [20, 23, 25]. В одном из них лавинный характер имеет лишь один из этих факторов – накопление активных частиц, поскольку наряду с условием цепной лавины (3) выполняется только условие саморазогрева, т.е. превышение скорости тепловыделения над скоростью теплоотвода:

$$q_+ > q_- \quad (5)$$

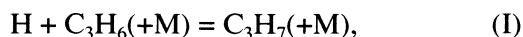
В этом режиме рост температуры не приводит к лавинному накоплению тепла в системе, поскольку разогрев ускоряет теплоотвод больше, чем химическую реакцию и тепловыделение.

Во втором режиме, наоборот, рост температуры сам по себе приводит к лавинообразному накоплению тепла в реакционной системе наряду с цепной лавиной, поскольку в этом случае от повышения температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод

$$dq_+/dT > dq_-/dT \quad (6)$$

Это – цепно-тепловой взрыв [20, 22, 23]. Реализуется он при очень интенсивном цепном горении. Переходу горения в этот режим способствует дополнительное повышение температуры вследствие адиабатического (или квазиадиабатического) сжатия реагирующей смеси соседними слоями газа, расширяющимися в ходе своего горения. В замкнутом объеме такое сжатие происходит и при дефлаграционном горении. В трубе с открытым концом адиабатическое сжатие горящими слоями газа происходит при достижении скорости распространения пламени значений, близких к скорости звука и превышающих эту скорость.

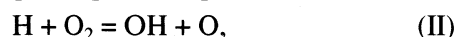
К числу эффективных ингибиторов горения водородо-воздушных смесей, не очень бедных водородом (больше 15%), относятся олефины, которые благодаря наличию в их молекуле π -связи, интенсивно, почти без энергетического барьера, присоединяют к себе атомарный водород [23, 25]. Например, с пропиленом протекает реакция



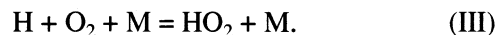
где M – третья частица, отбирающая избыток энергии у образующегося радикала C_3H_7 .

Реакция (I), приводящая к замене свободных атомов H на C_3H_7 , является в основном обрывом цепей, поскольку алкильные радикалы практически не способны регенерировать носители цепей процесса горения H_2 . При атмосферном давлении, благодаря большой частоте тройных столкновений, реакция (I) протекает по второму кинетическому порядку. Приведенные в литературе величины константы ее скорости обнаруживают значительный разброс: от $1.3 \times 10^{13} \exp(-820/T)$ [26] до $4.6 \times 10^{14} \exp(-1750/T)$ $cm^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [27].

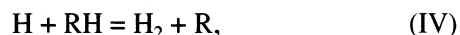
Однако, из сравнения даже наименьшей из них с константой скорости реакции разветвления цепей



равной $1.8 \times 10^{14} \exp(-8350/T)$ $cm^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [28, 29], следует, что при наличии уже десятых долей процента C_3H_6 в водородо-воздушных смесях реакция обрыва цепей (I) эффективно влияет на конкуренцию разветвления и суммарного обрыва, включающего также реакцию



Алифатические углеводороды также ингибируют горение H_2 , но менее эффективно, поскольку константы скорости их реакций, представляющих собой отрыв атома H от молекулы



меньше констант скорости реакций типа (I).

Реагируя с активными промежуточными частицами, по пути (I) или (IV), ингибитор заменяет эти носители реакционных цепей малоактивными радикалами, фактически не способными продолжать реакционные цепи. Тем самым увеличивается суммарная скорость обрыва реакционных цепей, возрастает величина g , входящая в выражения (2) и (3). Для ингибирования горения существенно то, что величина W и ее изменения определяются не только абсолютными величинами f и g , но и в большей мере их разностью. Это видно также из выражений (2) и (4). Из этой особенности разветленно-цепных процессов следует, что для подавления цепного горения, нужно лишь, чтобы скорость ингибирования была близка к разности скоростей разветвления и обрыва. При выполнении этого условия горение можно подавить, даже если скорость ингибирования значительно меньше скорости разветвления.

Если под воздействием ингибитора скорость обрыва превышает скорость разветвления, т.е. величина g оказывается больше f , то горение становится невозможным. При меньших же количествах ингибитора возрастание величины g , не нарушая соотношение (3), уменьшает показатель степени в выражении (4). В результате этого экспоненциально уменьшается скорость реакции, ослабевает ее зависимость от температуры, затрудняется выполнение условия (6). Поэтому, с помощью ингибиторов удается предотвратить переход горения из невзрывного режима во взрывной, а также уменьшить интенсивность процесса в обоих режимах [23].

Как известно (например, [6, 7, 9]), ламинарное распространение пламени представляет собой по существу непрерывное послышное воспламенение. Рассмотрение горения водородо-воздушной смеси, близкой к нижнему концентрационному пределу, в горизонтальной реакционной трубе показывает, что если бы реакция не была цепной,

то например при ≈ 900 К ее характерное время и, значит, характерное время тепловыделения были бы на несколько порядков больше, чем время теплоотвода [23]. Это значит, что скорость реакции, протекающей по нецепному пути, настолько мала, что не может обеспечить саморазогрев даже в несколько градусов. В то же время скорость реакции цепного горения при этой и даже меньших температурах так велика, что обеспечивает необходимый саморазогрев смеси, повышающий температуру соседнего слоя до значения, необходимого для цепного воспламенения. Таким образом, послонное воспламенение, составляющее распространение пламени, является цепным. Цепным характером воспламенения и горения определяется сильное влияние ингибиторов на пределы и скорость распространения пламени, также, как и на интенсивность горения при всех давлениях [21–23, 25, 30]. В развившемся горении ингибитор влияет также на температурные и концентрационные градиенты, на скорость теплопередачи и, соответственно, на конвекцию. Учет этих градиентов особенно важен при рассмотрении цепно-теплового взрыва. Условия же воспламенения определяются в первую очередь соотношением скоростей разветвления и обрыва цепей, роль которых остается очень большой в развивающемся горении.

Из экспериментальных данных по предотвращению воспламенения и торможению распространения пламени, уменьшению интенсивности горения под воздействием эффективных ингибиторов при атмосферном давлении [22, 23, 25, 30], а также из выражения (4), следовало, что путем ингибирования можно предотвратить переход дефлаграции в детонацию, уменьшить скорость детонации и даже разрушить детонационную волну. Действительно, отмеченное выше возрастание величины g под воздействием ингибитора приводит к экспоненциальному уменьшению скоростей реакции и тепловыделения, к ослаблению их температурной зависимости и затруднению выполнения условия (6) также в этих условиях. В итоге всего этого затруднится переход дефлаграции в детонацию, скорость возникшей детонации окажется несколько уменьшенной. При вступлении детонационной волны в смесь, содержащую ингибитор выше определенной критической концентрации, эта волна разрушится.

Заметим, что ранее изучалось влияние галлонов на возникновение детонации при давлении смеси в несколько раз ниже атмосферного [31, 32]. Для обнаружения влияния галлона на период индукции детонации при давлениях, близких к атмосферному, автору работы [3] пришлось использовать такие большие добавки (15–20%), что наблюдаемый эффект он не без основания объясняет разбавлением смеси, не отрицая также возможность роли реакционных цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте по ингибированию перехода дефлаграции в детонацию в качестве ингибитора использовался *n*-бутан. Реактором служили сменные реакционные трубы из плексигласа диаметром 2.6 см. Наличие шлифованных керн и муфт позволяло наращивать две–четыре трубы до общей длины ≈ 620 см. Рабочие горючие смеси вводились в реактор путем тщательного вытеснения воздуха этими смесями. После этого конец реакционной трубы закрывался тампоном, который легко выталкивался расширяющимся газом при начавшемся горении. Горение инициировалось спустя время, достаточное для полного перемешивания компонентов. Спираль Щелкина, помещенная вблизи источника искрового зажигания, обеспечивала турбулизацию и этим облегчала переход дефлаграции в детонацию. Проводилась скоростная киносъемка распространения пламени с использованием кинокамеры, апертура которой позволяла охватить всю длину реакционной трубы. Реакция горения и киносъемка проводились в затемненной комнате. Место и время возникновения детонационной волны определялись по положению зачернения на фотопленке, вызванного сильным локальным повышением давления и интенсивности свечения. В этом месте сменной реакционной трубы обычно происходило также его разрушение. Была исследована зависимость преддетонационного расстояния (периода индукции детонации) от количества ингибитора в смесях, содержащих 37 и 43 и % H_2 при начальном давлении смеси, равном 1 атм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на рис. 1а, при наличии 0.5 и 1% бутана в смеси преддетонационное расстояние больше, чем в отсутствие добавки, и с увеличением ее содержания прогрессивно возрастает. При добавках бутана 2% и больше дефлаграция в данном реакторе не переходит в детонацию. Прогрессирующий характер имеет также рост разности преддетонационных расстояний в смесях с ингибитором и без ингибитора, вызванный увеличением начального содержания водорода в реакционной смеси выше 40% (рис. 1б). Эти данные являются иллюстрацией регулирования периода индукции перехода дефлаграции в детонацию при атмосферном давлении с помощью эффективного ингибитора. Наличие критической концентрации ингибитора, выше которой распространение пламени затухает [25], указывает на то, что выше определенной концентрации ингибитора переход дефлаграции в детонацию станет невозможным при любой длине реактора.

Рассмотрим теперь механизм увеличения задержки перехода дефлаграции в детонацию и

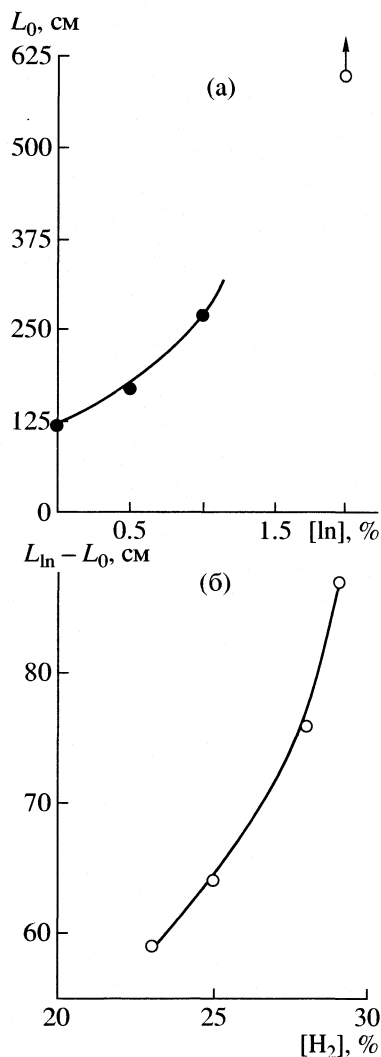


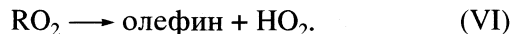
Рис. 1. Зависимость преддетонационного расстояния от содержания ингибитора (а) и разности преддетонационных расстояний в смесях без ингибитора и с ингибитором от содержания H_2 (б).

предотвращения детонации под воздействием бутана. В первых двух использованных нами смесях количество бутана (0.5 и 1.0%) значительно меньше, чем хорошо известный нижний концентрационный предел распространения пламени его смесей в воздухе, равный 1.85% [9]. Поэтому в этих смесях горение бутана без участия активных промежуточных продуктов горения H_2 невозможно, т.е. расходование кислорода в его независимой реакции с бутаном исключено. Обратим внимание также на то, что в изучаемых нами горючих смесях O_2 меньше, чем на нижнем концентрационном пределе C_4H_{10} смесей с воздухом, поскольку часть воздуха заменена водородом. Это еще больше затрудняет окисление C_4H_{10} без участия промежуточных частиц горения H_2 . Показателем отсутствия независимой реакции O_2 с бутаном со сколько-нибудь заметной скоростью являются

также результаты данного эксперимента. Действительно, при наличии такой реакции появился бы дополнительный канал расходования O_2 , и наблюдаемый процесс горения должен был протекать быстрее, чем в отсутствие бутана. Между тем, эксперимент показывает обратное: в присутствии добавок бутана процесс замедляется, период индукции возрастает. Таким образом, объяснить тормозящее действие C_4H_{10} его независимой реакцией с O_2 , приводящей к дефициту окислителя, не возможно. С другой стороны известно (например, [33]), что атомарный водород легко, с большой константой скорости реагирует с бутаном по реакции (IV), за которой следует быстрая реакция



Радикалы RO_2 в основном распадается на олефин и малоактивный радикал HO_2 [34–36]



Механизм ингибирования с основными стадиями (IV)–(VI), был подтвержден в эксперименте на кинетической струевой установке, комбинированной со спектрометрами лазерного магнитного резонанса (ЛМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Введение небольшого количества углеводорода в стационарное пламя водорода приводило к снижению интенсивности пламени, и уменьшению концентраций свободных атомов H , O и радикалов OH , регистрируемых по их ЭПР спектрам. При этом увеличивалась концентрация регистрируемых в зоне горения радикалов HO_2 по их спектру ЛМР [36, 37].

Таким образом, также как и предотвращение бутаном самовоспламенения смесей водорода с кислородом [38, 39], описанные выше снижение интенсивности горения H_2 , увеличение задержки детонации и предотвращение перехода в детонацию вызваны заменой атомов H в реакции (IV) на радикалы C_4H_9 и обусловленным этим ускорением обрыва реакционных цепей. Расходование ингибитора происходит лишь в той мере, в какой он реагирует с носителями цепей процесса горения водорода. Это в первую очередь реакция (IV).

Предотвращение перехода дефлаграции в детонацию осуществлялось также в других условиях: на опытном стенде прямооточного воздушно-реактивного двигателя [40]. Ингибитором служила смесь пропана, бутана и пропилена (АКАМ-3). Перед рабочей частью реактора (рис. 2) диаметром 0.98 см и длиной 400 см были расположены коллекторы подачи водорода и ингибитора, состоящие из двенадцати радиальных пилонов с шестью отверстиями на каждом. После участка смешения газов струя поступала в реактор. Воспламенение производилось электрической свечой. Горючая смесь составлялась путем добавления к контролируемому потоку воздуха потоков водо-

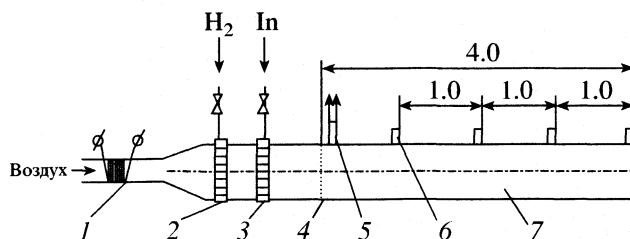


Рис. 2. Схема прямооточного воздушно-реактивного двигателя для изучения пределов детонации водородо-воздушных смесей: 1 – нагреватель воздуха, 2 – смеситель водорода, 3 – смеситель ингибитора, 4 – стабилизатор, 5 – зажигатель, 6 – датчики давления, 7 – реакционная камера. Размеры указаны в метрах

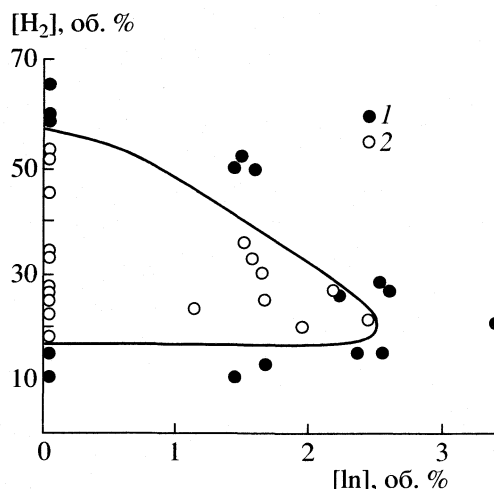


Рис. 3. Области нормального и детонационного горения водородо-воздушных смесей при работе стенда прямооточного воздушно-реактивного двигателя в присутствии различных количеств ингибитора АКМ-3. 1 – нормальное горение; 2 – детонация.

рода и ингибитора. Измерялись расходы газов, давление и температура. Коэффициент избытка воздуха (α) варьировался в интервале 0.2–10. Динамическое давление измерялось в четырех сечениях камеры сгорания с использованием датчиков ЛХ-412, сигналы с которых записывались на осциллографе Н-115. Начальное давление в реакционной камере составляло 1 бар. Режимы горения – детонация и дефлаграция, определялись по осциллограмме с записью давления от четырех датчиков ЛХ-12 и четко различались по характеру звука, сопровождающего процесс (звонкие хлопки, глухие хлопки, раскаты, свистящий звук). Максимальный рост давления при прохождении детонационной волны составлял 5–8 бар. В отсутствии ингибитора в диапазоне скоростей струи 7–37 м/с концентрационная область детонации находится между 17 и 58 % (рис.3), в хорошем согласии с литературными данными [9].

На рис. 3 видно, что при наличии бутана область детонационного горения сужается, и при добавках, больших 2.5%, переход дефлаграции в детонацию предотвращается при любом соотношении концентраций H_2 и воздуха. Отметим, что концентрационные пределы детонации (рис. 3) как в отсутствии ингибитора, так и в его присутствии, близки к пределам режима цепно-теплого взрыва, приведенным в работе [23], где отмечалось также, что этот интенсивный режим цепного горения является наиболее благоприятным для возникновения детонации.

Действие ингибиторов на оформившуюся детонационную волну изучалось в [41]. Схема детонационной трубы – реактора, представлена на рис. 4. В откачанный реактор напускали заранее перемешанную водородо-воздушную смесь заданного состава до нужного давления. Затем со стороны левого конца реактора через узкую секцию трубы вводили стехиометрическую смесь H_2 с O_2 в таком количестве, чтобы она вытеснила водородо-воздушную смесь до начала третьей секции реактора. Непосредственно после этого в начальном участке трубы в смеси H_2 с O_2 иници-

ровалось пламя, распространение которого переходило в детонацию. Детонационная волна поступала в широкий участок трубы, содержащую водородо-воздушную смесь, и распространялась со стационарной скоростью, если состав соответствовал условиям детонации.

Распространение детонации регистрировали с помощью пьезоэлектрических датчиков и фотодиодов, установленных друг против друга на стенках вдоль детонационной камеры. Фотодиоды были юстированы так, что регистрировали прохождение только детонационных волн и фронта пламени. Чтобы фотодиоды регистрировали пламя, но не реагировали на излучение ударных волн без пламени, перед ними устанавливалась такая система диафрагм, при которой световой поток от газа за ударной волной, распространяющейся по исходной горючей (не горящей) смеси, был на уровне чувствительности фотодиодов. Так как, вместе с тем, датчики давления фиксировали только детонационные и ударные волны, то их размещение в одном и том же сечении вместе с фотодиодами позволяло различить детонационные, ударные волны и фронт пламени. При прохождении детонационной волны одновременно реагировали оба датчика. На ударную же волну реагировали только датчики давления. На фронт пламени реагировали только фотодиоды. По осциллограммам определялись: направление пробега волн, скорости движения фронтов горения, ударных и детонационных волн, а также расстояние x между ударной волной и фронтом пламени. Измерялось давление газа за ударными и детонационными волнами.

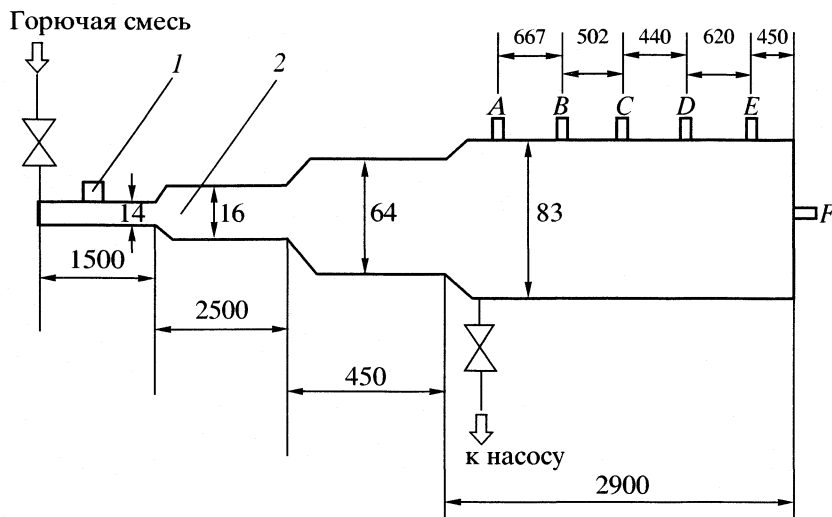


Рис. 4. Схема детонационной трубы: 1 – блок поджига смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, 2 – детонационная камера сгорания исследуемой водородо-воздушной смеси, A – F – места расположения датчиков.

Количественная воспроизводимость результатов показывает, что использованная процедура набора газов в реактор во всех опытах как при наличии ингибитора, так и в его отсутствии, обеспечивала одно и то же положение границы между стехиометрической смесью H_2 с O_2 и смесью H_2 с воздухом, несмотря на то, что эти смеси не разделялись диафрагмой. Ингибиторами в различных опытах служили пропилен и его смесь с пропаном и бутаном (АКАМ-3).

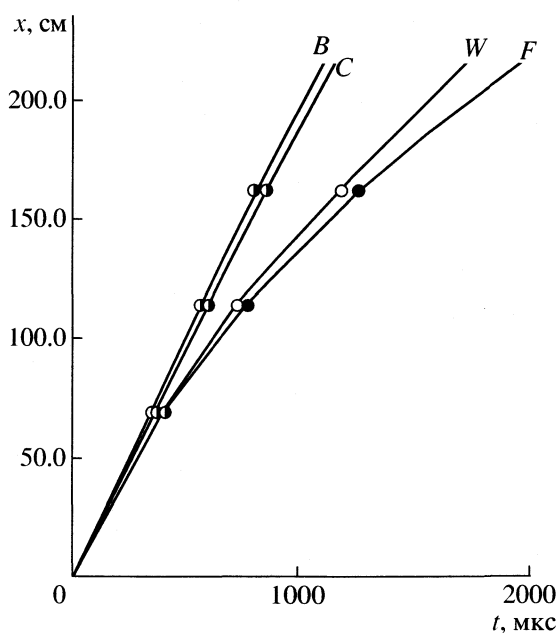


Рис. 5. $x-t$ диаграмма смеси 33.8% H_2 в воздухе: W – ударная волна; F – фронт пламени; B, C – детонация. Содержание ингибитора (об. %): B – 2.3; C – 3.0; W, F – 3.5.

Измерения показывают, что детонация, поступив из смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакционную секцию со смесью водорода с воздухом в отсутствие ингибитора, также как и при его наличии, в количестве, меньшем критического значения, распространяется с воспроизводимой стационарной скоростью. На рис.5 в качестве примера представлены результаты одной из серий опытов при 1 атм. В отсутствие ингибитора и при очень слабом его влиянии пьезоэлектрические датчики и фотодиоды фиксировали ударную волну и фронт пламени как единое целое (прямые B и C). В опытах же, в которых водородо-воздушная смесь содержит ингибитор выше критической концентрации, детонация вскоре после поступления в зону смеси с ингибитором разрушается: в трубе распространяется двойной нестационарный разрыв, состоящий из ударной волны и отстающего от нее фронта пламени. Таким образом, фронт пламени движется замедленно и не генерирует перед собой такой волны сжатия, которая была бы источником детонации. Поэтому, такой двойной нестационарный разрыв не поддерживает детонацию. Расстояние между ударной волной и пламенем увеличивается, причем их скорости уменьшаются по мере продвижения вдоль трубы. Детонационная волна разрушается.

Действие пропилена несколько эффективнее, чем влияние АКАМ-3.

В части опытов содержание ингибитора превышало нижний концентрационный предел распространения пламени его смесей с воздухом. Однако и в этом случае не происходит расходование O_2 , независимое от промежуточных частиц горения H_2 , т.е. без участия атомов H, O, и OH. Действительно, если бы O_2 реагировала с RH со сколько-нибудь заметной скоростью независимо от го-

рения H_2 , то саморазогрев и хемилюминесценция в присутствии RH были бы больше, чем в ее отсутствии. Между тем, как видно на рис. 5, при наличии RH горение с самого начала развивается медленнее, чем в ее отсутствии, т.е. углеводороды тормозят процесс. Фактическое отсутствие независимой реакции O_2 с углеводородом при наличии водорода является результатом того, что реакция горения RH в десятки раз медленнее, чем реакция горения H_2 . Одним из известных проявлений этого является то, что нормальная скорость распространения пламени смесей с воздухом как бутана и пропана, так и пропилена в пять с лишним раз меньше нормальной скорости распространения пламени в смеси H_2 с воздухом [9, 42]. И поскольку скорость реакции горения пропорциональна квадрату скорости распространения пламени [7, 43], то таким образом, реакция горения использованных нами ингибиторов почти в 30 раз медленнее реакции горения H_2 . Это показывают также результаты изучения кинетики реакций горения указанных RH и H_2 с воздухом [44]: за время, равное времени задержки воспламенения RH , реакция горения H_2 достигает максимальной скорости и успевает в значительной мере затухать. Таким образом, разрушение детонационной волны, также как и задержка детонации и сужение области распространения пламени смесей H_2 с воздухом, является следствием обрыва реакционных цепей в реакциях (I) и (III).

В смесях, содержащих менее 12% H_2 в воздухе, становится существенной горючесть самих углеводородов. Однако, добавки, превышающие 9%, подавляют детонацию также бедных водородом смесей, поскольку такие концентрации RH превышают их верхний концентрационный предел детонации в этих смесях.

Таким образом, учет доминирующей роли цепной лавины, конкуренции разветвления цепей с обрывом в горении водорода при атмосферном давлении позволяет с помощью ингибиторов регулировать переход дефлаграции в детонацию, а также разрушить оформившуюся стационарную детонационную волну.

Подбор соответствующей функциональной группы в молекуле присадки даже при неизменных характеристиках его горения (теплоты сгорания, концентрационных пределов и скорости распространения пламени) позволяет регулировать различные режимы процессов горения на молекулярном уровне [44], что также показывает определяющую роль конкуренции разветвления и обрыва цепей в этих процессах в условиях сильного саморазогрева.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда по программе президиума Российской академии наук "Фундаментальные основы энергохимических реакций" и Российского фонда фунда-

ментальных исследований (код проекта № 02-03-32993).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moen I.O., Ward S.A., P.A. Thibault, Lee J.H. et al. // 20-th Symp. (International) on combustion. 1984. Pittsburgh. The Combustion Institute.
2. Мольков В.В. Дис. ... докт. техн. наук. М.: ВНИИПО МВД СССР, 1991.
3. Borisov A.A. // Progr. in Astronautics and Aeronautics. Ser. AIAA.1993. V. 153. P. 312.
4. Баратов А.Н., Пчелинцев В.А. Пожарная безопасность. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 1997. 171 с.
5. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
6. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
7. Франк-Каменецкий Д.А.. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981
9. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 739 p.
10. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1984. Т. 1. С. 594.
11. Физическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1984. Т. 1. С. 267.
12. Bielert U., Sichel M. // Comb. Flame. 1998. V. 114. № 3/4. P. 397.
13. Фролов С.М., Басевич В.Я., Белая А.А. // Химическая физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 54.
14. Саркисов О.М., Гершензон Ю.М., Веденеев В.И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 1. С. 16.
15. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Курс химической кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1995. 347 с.
16. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во Российская энциклопедия, 1998. Т. 4. С. 345.
17. Maas U., Warnatz J. // Comb. Flame, V.74, № 1. 53 (1988). p. 102.
18. Гонтьковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. // Физика горения и взрыва, 1988. Т. 24, № 1. С. 53.
19. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. 566 с.
20. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 272.
21. Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатанов А.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
22. Азатян В.В. // Кинетика и катализ 1996. Т. 37. С. 512.
23. Азатян В.В. // Там же. 1999. Т. 40. № 6. С. 818.
24. Новожилов Б.В. // Химическая физика. 1995. Т. 14. С. 35.
25. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И. и др. // Там же. 1998. Т. 17. № 8. С. 117.

26. *Tzang W., Hampson R.F.* // J. Chem. Phys. Ref. Data. 1986. Т. 15. № 3. С. 1087.
27. *Peters N., Rogg B.* Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Heidelberg (Germany): Springer-Verlag, 1993. 360 p.
28. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., et al.* // Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 2. P. 411.
29. *Pirruaglia A.N., Sutherland J.V., Klem R.B.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 282.
30. *Azatyany V.V., Shebeko Yu.N., Navtsenya V.Yu et al.* // Proc. of the Third Asia-Oceania Symp. Singapore, 1998. P.131.
31. *Vandoren J., Branch M.C., Van-Tiggelen P.J.* // Comb. Flame. 1992. V. 90. P. 247.
32. *Loubuton J.C., Dormaal M., Van-Tiggelen. P.J.* // Proc. 15-th Symp. (International) on Combustion Pittsburgh. Combustion Institute, 1996. P.79.
33. *Fish A.* // Proc of International Oxidation Symp. Stanford Research Institute. 1967. V. 1. P.431.
34. *Hay J., Knox J.H., Turner J.M.C.* // Proc. 10-th Symp. (International) on Combustion Pittsburgh. Combustion Institute, 1965. P. 331.
35. *Лордкипанидзе Д.Н., Азатян В.В., Дзоценидзе З.Г., Мусеридзе М.Д.* // Физика горения и взрыва. 1979 Т. 15. № 1. С. 73.
36. *Denisov E.T., Azatyany V.V.* Inhibition of Chain Reactions. L.: Foundation for International Scientific and Education Cooperation, 2000. 337 p.
37. *Азатян В.В., Гаганидзе К.И., Колесников С.А., Трубников Г.Р.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 22. № 1. С. 244.
38. *Baldwin R.R., Walker R.W.* // Trans Faraday Soc. 1964. V. 60. P.1236.
39. *Азатян В.В., Налбандян А.Б., Цуй-Мэнь-Юань.* // Докл. АН Арм.ССР. 1963. Т. 36. № 1. P. 23.
40. *Azatyany V.V., Vedeshkin G.K., Iskra V.A., Aivazyanyan R.G.* // Hydrogen Energy Progress XII. Proceedings of the 12-th World Hydrogen Energy Conference. Buenos Aires. Argentina. 1998. P.1965.
41. *Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др.* // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 1. С. 55.
42. *Пожаро-взрывобезопасность веществ и материалов и средства пожаротушения / Справочник под ред. А.Я. Корольченко и А.Н. Баратова. М.: Химия. 1990. Т. 1.*
43. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.Б., Махвиладзе Г.М., Либрович В.Н.* Математическая теория горения. М.: Наука, 1981. 419 с.
44. *Азатян В.В., Калачев В.И., Масалова В.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С.1432.

УДК 541.8:577.356

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ДИПЕПТИДОВ В РАСТВОРАХ

© 2004 г. В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, В. В. Рябова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vna@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.04.2003 г.

На основе литературных данных рассчитаны степени гидратации пептидов и определено состояние воды в их гидратных сферах. Представлены результаты расчета по объемным свойствам разбавленных водных растворов восьми дипептидов в области концентраций (m) 0.01–0.1 при 15, 25 и 35°C. В качестве меры гидратации выбрана молярная изоэнтропийная сжимаемость. Определены структурные характеристики образуемых гидратных комплексов дипептидов. Показано, что основной вклад в изменение молярной сжимаемости гидратных комплексов с ростом концентрации дипептида вносит изменение чисел гидратации, а температура влияет через изменение структуры растворителя.

Гидратные свойства протеинов в их нативном и денатурированном состоянии вызывают большой интерес в связи с уникальной способностью воды взаимодействовать с макромолекулами дипептидов, приводя к такой модификации их структур и активностей, которые оказывают влияние на многие важные биологические процессы [1, 2]. Несмотря на многочисленные исследования объемных свойств водных растворов аминокислот и пептидов, интерпретация получаемых результатов по их сольватации содержит ряд субъективных положений и зависит от используемой модели. Подход, рассматриваемый нами, свободен от ряда излишних допущений (например, о нулевой сжимаемости воды в гидратной оболочке), и выводы о структуре гидратных комплексов базируются только лишь на основе экспериментальных данных. Он был реализован при изучении водных растворов L-треонина и N-ацетил-L-треониламида [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе рассмотрены объемно-упругие свойства дипептидов при изменении их концентрации в водных растворах m от 0.01 до 0.1 m в температурном интервале от 15 до 35°C. В основу анализа положен подход, позволяющий рассматривать разбавленный раствор как совокупность гидратированных цвиттерионов и свободной воды, и использующий изменение молярной адиабатической сжимаемости ($\beta_s V_m$) в качестве меры гидратации дипептидов. В этих условиях действие адиабатического изменения давления на объем раствора (V_m) приводит к выражению $\beta_s V_m$ через молярные

адиабатические сжимаемости гидратного комплекса дипептида ($\beta_{s,h} V_h$) и чистой воды ($\beta_{s,1} V_1$) [4]:

$$\begin{aligned} \beta_s V_m &= \beta_{s,1} V_1 (x_1 - h x_2) + x_2 \beta_{s,h} V_h = \\ &= \beta_{s,1} V_1 x_1 + x_2 (\beta_{s,h} V_h - h \beta_{s,1} V_1), \end{aligned} \quad (1)$$

где h – число гидратации, характеризующее те молекулы воды, которые находятся под электрострикционным влиянием поля дипептида, а их плотность и сжимаемость в гидратной оболочке отличаются от чистой воды; x_1 и x_2 – мольные доли растворителя и растворенного вещества.

Подставив соотношение (1) в уравнение

$$\phi_{k,s} = (\beta_s V_m - x_1 \beta_{s,1} V_1) / x_2, \quad (2)$$

для кажущейся молярной сжимаемости $\phi_{k,s}$ получаем основное соотношение

$$\phi_{k,s} = -h \beta_{s,1} V_1 + \beta_{s,h} V_h. \quad (3)$$

На основе наиболее точных данных по плотности [5–7] и скорости распространения ультразвука [8–10] в водных растворах глицил-глицина (glygly) глицил-DL-аланина (glyala), глицил-L-валина (glyvae), глицил-DL-лейцина (glyleu), глицил-DL-серина (glyser), глицил-DL-треонина (glythr), глицил-L-аспарагина (glyasp) и глицил-DL-фенилаланина (glyphe), рассчитаны коэффициенты адиабатической сжимаемости растворов $\beta_s = (\rho u^2)^{-1}$, кажущиеся молярные объемы и сжимаемости, и на этой основе оценены особенности сольватации дипептидов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Анализ результатов показал, что концентрационно-температурные зависимости молярной

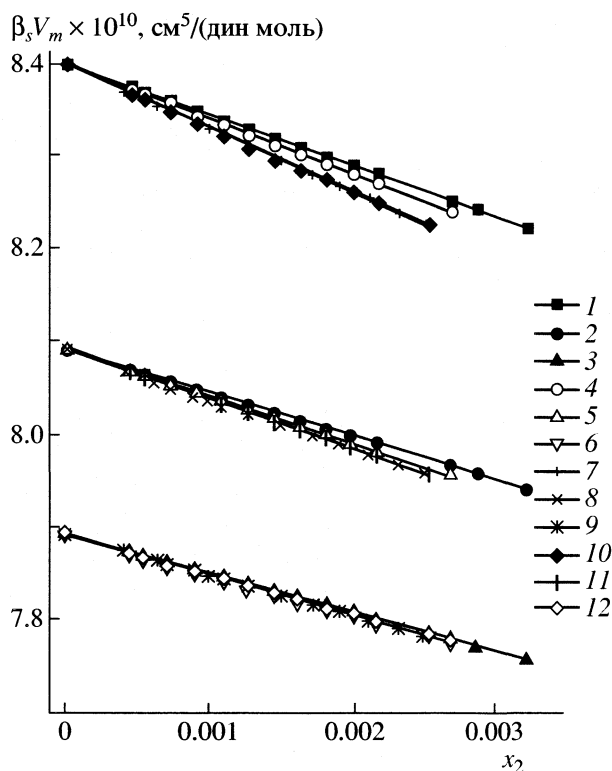


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярной адиабатической сжимаемости ($\beta_s V_m$) водных растворов дипептидов с алифатическими боковыми цепями glygly (1–3), glyala (4–6), glyval (7–9), glyleu (10–12) при различных температурах: 15 (1, 4, 7, 10), –25 (2, 5, 8, 11), –35°C (3, 6, 9, 12).

адиабатической сжимаемости $\beta_s V_m$ для водных растворов дипептидов в изученной области параметров состояния носят убывающий характер (рис. 1). Это понижение сжимаемости растворов с ростом концентрации вещества вызывают как гидрофобная гидратация углеводородной боковой цепи, так и электрострикция растворителя вблизи зарядных групп NH_3^+ и COO^- , образование водородных связей с пептидной группировкой –CONH–. Повышение температуры приводит к ослаблению зависимости $\beta_s V_m = f(x_2)$. В ряду алифатических дипептидов увеличение температуры сглаживает эффект от удлинения бокового радикала, что определяется структурными изменениями воды и переходом ее из тетраординированного состояния к структуре, размываемой тепловым движением. Влияние размеров молекул подчеркивает в первую очередь значимость гидрофобного вклада в наблюдаемые свойства раствора от сольватации боковой цепи. Подтверждением сказанному могут служить значения кажущейся молярной изоэнтропийной сжимаемости $\Phi_{k,s}$ дипептидов, которые становятся более отрицательными для всех изученных соединений. Понижение $\Phi_{k,s}$ дипептидов в воде по сравнению с со-

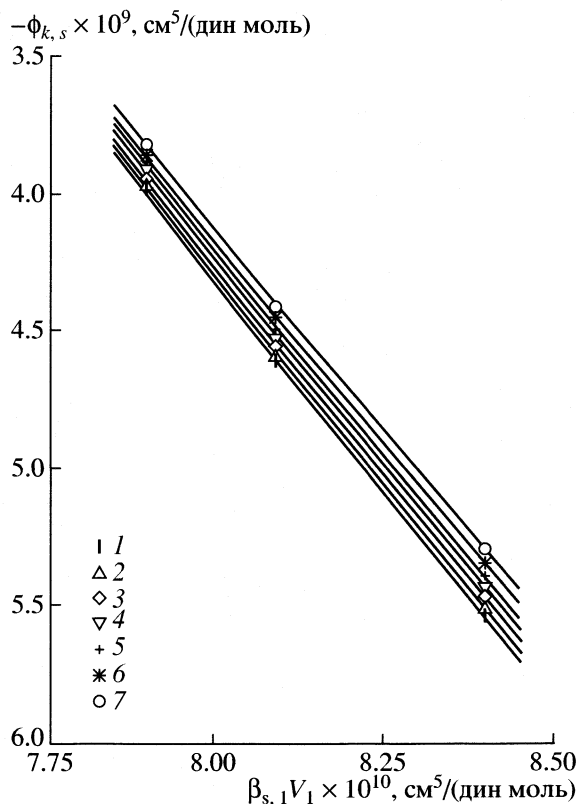


Рис. 2. Зависимости кажущейся молярной сжимаемости ($\Phi_{k,s}$) glyasp от молярной сжимаемости чистой воды ($\beta_{s,1} V_1$) при $m = 0.025$ (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.08 (4), 0.10 (5), 0.12 (6), 0.149 (7).

ответствующими α -аминокислотами может быть обусловлено увеличением дипольного момента дипептида (например, $\mu_{\text{gly}} = 15 < \mu_{\text{glygly}} = 26$ [11], $\mu_{\text{ala}} = 18.7 < \mu_{\text{glyala}} = 24.5$ [2]) и возрастанием за счет этого электрострикционного эффекта.

Изоконцентрационные зависимости кажущейся молярной изоэнтропийной сжимаемости $\Phi_{k,s}$ дипептидов от молярной сжимаемости чистой воды ($\beta_{s,1} V_1$) показали, что они носят четко выраженный линейный характер ($R_{\text{кор}} > 0.999$). На рис. 2 в качестве примера приведена указанная зависимость для глицил-L-аспаргина. В соответствии с (3), это свидетельствует о независимости чисел гидратации дипептидов и молярной сжимаемости образуемых комплексов от температуры в изученном интервале параметров состояния. Уменьшающиеся значения $\beta_{s,h} V_h$ и h , представленные в табл. 1, являются лишь функциями увеличения концентрации растворенного вещества, а температура влияет только через изменение структуры растворителя. На примере сравнения glythr с поведением thr [3] можно отметить, что дипептиды отличаются большим углом наклона зависимости $\Phi_{k,s} = f(\beta_{s,1} V_1)$. Это указывает на увеличение чис-

Таблица 1. Значения молярной сжимаемости гидратных комплексов дипептидов ($\beta_{s,h} V_h$, см⁵/дин моль) и их чисел гидратации (h) при разных концентрациях

$X_2 \times 10^3$	$\beta_{s,h} V_h \times 10^9$	h	$\beta_{s,h} V_h \times 10^9$	h	$\beta_{s,h} V_h \times 10^9$	h
	glygly		glyala		glyval	
0.000	–	$h_0 = 24.2$	–	$h_0 = 30.4$	–	$h_0 = 50.1$
0.540	15.5	24.1	20.2	30.2	35.7	49.9
0.899	15.5	24.0	20.1	30.1	35.7	49.8
1.440	15.4	23.9	20.0	29.9	35.6	49.7
1.620	15.4	23.9	20.0	29.9	35.5	49.6
1.980	15.4	23.8	19.9	29.8	35.4	49.4
2.340	15.3	23.6	–	–	–	–
2.680	15.2	23.5	19.8	29.6	35.3	49.2
	glyleu		glyser		glythr	
0.000	–	$h_0 = 52.3$	–	$h_0 = 24.7$	–	$h_0 = 36.8$
0.540	37.4	52.1	15.4	24.5	24.7	36.2
0.899	37.3	51.9	15.4	24.4	24.5	35.9
1.440	37.2	51.6	15.3	24.2	24.1	35.4
1.620	37.1	51.5	15.3	24.2	24.0	35.2
1.980	37.1	51.4	15.2	24.1	23.8	34.9
2.680	–	–	15.1	23.9	23.3	34.2
	glyasp		glyphe			
0.000	–	$h_0 = 30.8$	–	$h_0 = 49.1$		
0.540	20.0	30.4	35.2	48.6		
0.899	19.9	30.2	35.0	48.3		
1.440	19.6	29.8	34.7	47.8		
1.620	19.5	29.7	34.6	47.6		
1.980	19.4	29.4	34.4	47.3		
2.680	19.0	28.9	–	–		

ла сольватации дипептида по сравнению с соответствующей аминокислотой.

Уменьшение чисел гидратации h дипептидов с концентрацией определяется возрастанием перекрывания гидратных сфер молекул и может быть представлено уравнением

$$h = h_0 \exp(-kx_2), \quad (4)$$

где h_0 – число гидратации дипептида при бесконечном разбавлении, k – постоянная величина, характеризующая концентрационное изменение h (Рис. 3). Значение h_0 для водных растворов исследуемых дипептидов возрастает с ростом числа атомов углерода в боковых цепях, что указывает на существование гидратной сферы вокруг молекулы дипептида и важной роли гидрофобной гид-

ратации. Можно записать следующую последовательность изменения h_0 в рядах дипептидов: с алифатическим аминокислотным остатком glygly < glyala < glyval < glyleu и с оксиаминокислотным остатком – glyser < glythr.

С ростом h_0 наблюдается повышение значений парциальных молярных теплоемкостей при бесконечном разбавлении $\bar{C}_{p,2}^\infty$ исследуемых соединений.

Представленная на рис. 4 зависимость $\bar{C}_{p,2}^\infty = f(h_0)$ отражает эффект гидратации дипептида, обусловленный, прежде всего, взаимодействием боковых углеводородных радикалов с окружающей водой. Кроме того, электрострикция ее вблизи зарядных групп и образование относительно сильных водородных связей между пептидными

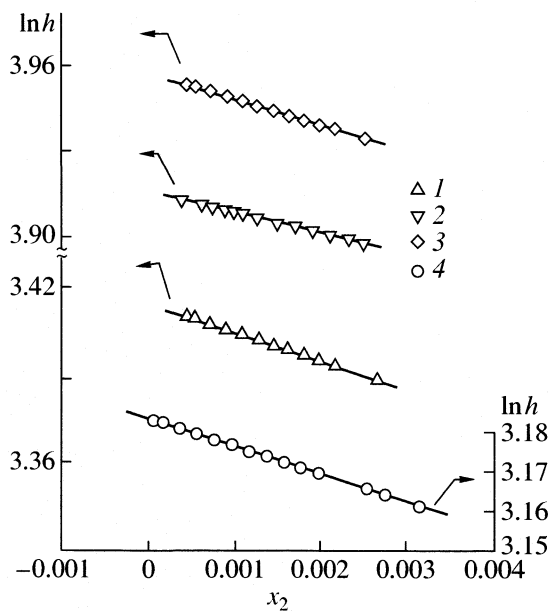


Рис. 3. Концентрационные зависимости чисел гидратации алифатических дипептидов glyala (1), glyval (2), glyleu (3), glygly (4) в водных растворах.

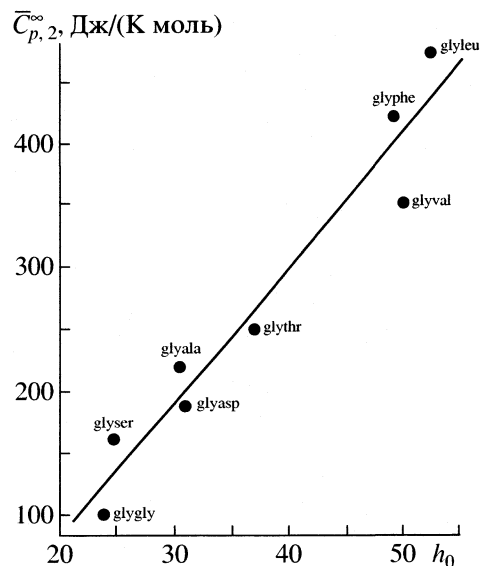


Рис. 4. Зависимость парциальных молярных теплоемкостей при бесконечном разбавлении ($\bar{C}_{p,2}^{\infty}$) дипептидов от числа их гидратации (h_0).

группами и молекулами воды приводит к понижению трансляционных и ротационных подвижностей воды вблизи пептида с последующим понижением теплоемкости. Полученные результаты еще раз подчеркивают существенную роль гидрофобной гидратации при растворении пептидов в воде и возрастании ее вклада с усложнением молекул растворенного вещества. Концентрационные изменения чисел гидратации дипептидов в воде, обусловленные перекрыванием их гидратных сфер, сопровождаются понижением их молярной сжимаемости

$$\beta_{s,h} V_h = \beta_{2,h} V_{2,h} + h \beta_{1,h} V_{1,h}, \quad (5)$$

где $V_{2,h}$ и $V_{1,h}$ – объем полости, занимаемой молекулой дипептида без гидратной оболочки, и молярный объем воды в гидратной сфере, $\beta_{2,h}$ и $\beta_{1,h}$ – сжимаемости полости с дипептидом и гидратной воды, соответственно.

Как показали проведенные исследования, зависимости $\beta_{s,h} V_h = f(h)$ носят линейный характер ($R_{\text{кор}} > 0.999$) для всех дипептидов в воде (Рис. 5). В соответствии с (5) постоянство величин $\beta_{1,h} V_{1,h}$ для различных пептидов означает ее независимость от концентрации растворенного вещества. Следовательно, основной вклад в изменение молярной сжимаемости гидратного комплекса дипептида вносит изменение числа его гидратации. Полученные значения $\beta_{1,h} V_{1,h}$ для различных пептидов изменяются в последовательности, отражающей изменение степени взаимодействия растворителя с растворенным веществом: glygly < glyala ≤ glyval ≤ glyleu и glyser < glythr. Для glyala, glyval, glyleu, имеющих аполярные боковые цепи, гид-

ратная вода ($\beta_{1,h} V_{1,h}$) более сжимаема, чем для glygly, оказывающего наибольшее электрострикционное воздействие на окружающие молекулы воды. Меньшая степень сжатия гидратной воды в glythr по сравнению с glyser обусловлена, по-видимому, присутствием метильной группы наряду с одинаковым вкладом от аминной и карбоксильной групп. Можно отметить, что значения $\beta_{1,h} V_{1,h}$, полученные для гидратных комплексов glythr, меньше по величине, чем для thr, что свидетельствует о большей степени структурируемости водных растворов дипептида.

Молекулы растворенных дипептидов обладают собственной молярной сжимаемостью ($\beta_{2,h} V_{2,h}$), величины которых с учетом погрешности убывают в ряду: glyval > glyleu > glygly > glyala ≥ glyphe > glyser > glyasp > glythr. Такая последовательность, по-видимому, является отражением структурных особенностей молекул дипептидов. Так, введение бензольного кольца в аминокислотный остаток аланина в glyala приводит к некоторому понижению сжимаемости glyphe.

Объемное сжатие ($V_1 - V_{1,h}$), вызываемое взаимодействиями воды с дипептидами, может быть оценено по уравнению (6) [3]:

$$\phi_V = V_{2,h} - h(V_1 - V_{1,h}), \quad (6)$$

где ϕ_V – кажущийся молярный объем дипептида в воде. Зависимость $\phi_V = f(h)$ является линейной ($R > 0.999$), и величины $V_{2,h}$ и $(V_1 - V_{1,h})$ не зависят от концентрации дипептида (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики гидратных комплексов (V_{2h} , V_{1h} , см³/моль; β_{1h} , см²/дин) дипептидов при разных температурах

$t^\circ\text{C}$	V_{2h}	V_{1h}	$\beta_{1h} \times 10^{11}$	V_{2h}	V_{1h}	$\beta_{1h} \times 10^{11}$	V_{2h}	V_{1h}	$\beta_{1h} \times 10^{11}$
	glygly			glyala			glyval		
15	90.2	17.4	2.30	107.2	17.5	3.12	113.2	18.1	2.96
25	92.0	17.4	2.30	–	18.7	2.91	–	–	–
35	92.7	17.5	2.29	116.0	17.4	3.14	133.0	17.9	2.99
	glyleu			glyser			glythr		
15	141.4	18.0	3.05	105.9	17.5	2.94	113.2	17.8	3.95
25	151.5	17.8	3.07	105.4	17.6	2.92	116.0	17.9	3.91
35	152.4	17.9	3.06	106.0	17.6	2.91	118.7	17.9	3.93
	glyasp			glyphe					
15	118.3	17.7	3.82	162.7	17.8	3.65			
25	118.4	17.8	3.80	157.7	18.0	3.62			
35	118.0	17.9	3.77	162.5	18.0	3.62			

Таким образом, представленные результаты для водных растворов дипептидов позволяют оценить сжимаемости образуемых гидратных комплексов и выявить их структурные особенности. Изменение

объемных свойств исследуемых веществ с ростом концентрации сопровождается изменением молярной сжимаемости гидратных комплексов, уменьшением чисел их гидратации (h). Полученные результаты позволяют рассматривать величину h как основную составляющую концентрационной зависимости сольватации, а температуру как фактор, влияющий на нее через изменение структуры растворителя. Представленные данные указывают на доминирующую роль гидрофобной гидратации при взаимодействии пептидов с водой и возрастание ее вклада с усложнением биомолекул.

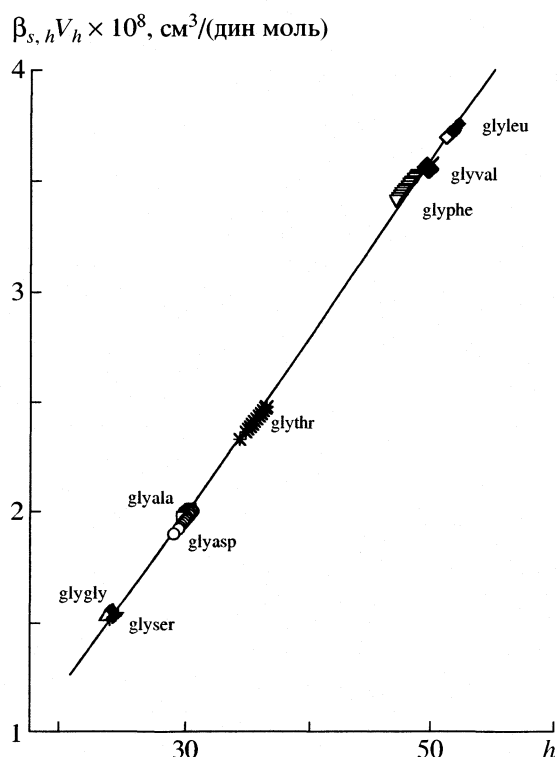


Рис. 5. Зависимость молярной сжимаемости гидратных комплексов ($\beta_{s,h} V_h$) дипептидов от чисел их гидратации (h).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elcock A.H., McCammon J.A. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P.9624.
2. Honig B., Yang A.S. // Adv. Protein Chem. 1995. V. 46. P.27.
3. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Рябова В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1200.
4. Onori G. // J.Chem.Phys. 1988. V. 89. P.510.
5. Hedwig G.R. et al. // J. Sol. Chem. 1996. V. 25. P.615.
6. Reading J.F. et al. // J. Chem. Thermodynamic. 1990. V. 22. P. 159.
7. Reading J.F., Hedwig G.R. // J. Sol. Chem. 1989. V. 18. P.159.
8. Hedwig G.R. et al. // Ibid. 1996. V. 25. P.1041.
9. Hedwig G.R., Höiland H. // J. Chem. Thermodynamic. 1991. V. 23. P. 1029.
10. Hedwig G.R. et al. // J. Sol. Chem. 1991. V. 20. P.1113.
11. Cohn E.J., McMeekin T.L., Ferry J.D., Blanchard M.H. // J. Phys. Chem. 1939. V. 43. № 1. P. 169.
12. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 3. С. 386.

УДК 541.132.4: 546.161

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В РАСПЛАВАХ NH_4F – HF ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В ИНТЕРВАЛЕ 360–420 К

© 2004 г. В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, С. С. Суворов

Нижегородский государственный технический университет

E-mail: vlad@vorotyn.nnov.ru

Поступила в редакцию 02.06.2003 г.

Представлена методика расчета давления пара фтористого водорода над расплавами системы NH_4F – HF . Получено хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными. На основании полученных значений степени диссоциации фтористого водорода (от 0.32 до 0.33) сделан вывод о хороших электролитических свойствах расплавов системы NH_4F – HF .

В данной работе исследованы состав расплавов системы NH_4F – HF и парциальные давления паров компонентов.

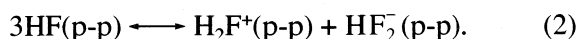
Расплав системы фторид аммония – фтористый водород является наиболее перспективным электролитом при электрохимическом синтезе трифторида азота [1, 2], который в настоящее время находит широкое применение в микроэлектронике. Для исследования электрохимических свойств расплава представляют интерес данные по константам электролитической диссоциации компонентов. Однако в литературе эти сведения практически отсутствуют. Кроме того, для решения технических задач по конструкции электролизера необходимы данные о летучести расплава, но в литературе сведения о температурной и концентрационной зависимости давлений паров над расплавами этой системы скудны и противоречивы [3, 4]. Так, экспериментально измеренная в [3, 4] величина суммарного давления паров над расплавами с содержанием аммиака выше 28.5 мас. % не согласуется с суммой экспериментально измеренных парциальных давлений пара фтористого водорода и аммиака.

Однако из представленных в литературе данных о парциальных давлениях над расплавами полифторидов аммония переменного состава для систем с содержанием аммиака менее 28.5 мас. % наиболее точными представляются данные [4], поскольку в этом случае в паре присутствует только фтористый водород, и общее давление совпадает с парциальным. Эти данные были использованы нами для расчета констант диссоциации компонентов расплава и его состава в исследуемом интервале значений температуры.

Свойства систем NH_4F – HF исследованы рядом авторов [3–6]. В результате термического анализа, а также измерения плотности, вязкости и теп-

лоемкости установлено [5, 6], что в данной системе возможно образование химических соединений $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{HF}$ как в твердом, так и в жидком состоянии, а $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF}$ – только в твердом состоянии. Однако состав расплава при повышенных значениях температуры ограничивается только присутствием NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ и HF , вследствие того, что $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ и $\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{HF}$ легко разлагаются уже при 23.2 и -8°C соответственно [6]. В [5] предложен механизм электролитической диссоциации в расплаве кислых фторидов аммония, который сводится к диссоциации фтористого водорода, стимулируемой присутствием полифторидов аммония, а, как отмечают авторы [5], сам NH_4F практически не диссоциирует.

Учитывая изложенное выше, химическое равновесие в расплаве полифторидов аммония при повышенных значениях температуры можно описать уравнениями [6, 7]



Равновесные концентрации компонентов связаны между собой в соответствии с законом действующих масс

$$K_1 = c_0 c_{\text{HF}} / c_1, \quad (3)$$

$$K_2 = c_{\text{H}_2\text{F}^+} c_{\text{HF}_2^-} / c_{\text{HF}}^3, \quad (4)$$

где c_0 и c_1 , – концентрации NH_4F и $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ соответственно; $c_{\text{H}_2\text{F}^+}$ и $c_{\text{HF}_2^-}$ – равновесные концентрации ионов H_2F^+ и HF_2^- соответственно; c_{HF} – концентрация фтористого водорода, которая соответствует концентрации недиссоциированного фтористого водорода, т.е. не распавшегося на ионы и не вошедшего в состав сольватных оболочек

в соответствии с уравнением (2); K_1 и K_2 – константы равновесия, связанные со стандартными энтальпиями $\Delta_r H_j$ и энтропиями $\Delta_r S_j$ реакций уравнением [8]

$$K_j = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_j}{RT} + \frac{\Delta_r S_j}{R}\right), \quad j = 1, 2, \quad (5)$$

где T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

Согласно определению, получаем выражение для степени диссоциации фтористого водорода α в виде:

$$\alpha = c_{\text{H}_2\text{F}^+}/c_{\text{HF}} = c_{\text{HF}_2^-}/c_{\text{HF}}, \quad (6)$$

где $c_{\text{HF}} = 3c_{\text{H}_2\text{F}^+} + c_{\text{HF}} = 3c_{\text{HF}_2^-} + c_{\text{HF}}$ – суммарная концентрация HF, не связанного с молекулой фторида аммония.

При совместном решении уравнений (4) и (6) с учетом мольных соотношений компонентов из уравнения (2) можно записать

$$K_2 = \left(\frac{\alpha}{1-3\alpha}\right)^2 \frac{1}{c_{\text{HF}}}. \quad (7)$$

Так как содержание фтористого водорода в расплаве достаточно велико (~70 мол. %), то согласно уравнению Гиббса–Дюгема его коэффициент активности близок к единице, и для расчета концентрации HF в i -й экспериментальной точке использовали уравнение Рауля,

$$c_{\text{HF},i}^x = p_i/p^\circ(T_i), \quad (8)$$

где $c_{\text{HF},i}^x$ – концентрация фтористого водорода в мольных долях. При этом мы использовали массив экспериментальных данных [4] по давлению пара HF над расплавом при различных значениях температуры $\{p_i, T_i\}$ и известную из литературы [9] температурную зависимость давления пара чистого HF – $p^\circ(T)$.

Кроме того, учитываем, что равновесные концентрации компонентов расплава связаны с общей концентрацией аммиака и плотностью расплава следующими соотношениями

$$c_0 + c_1 = c_{\text{NH}_3}^\circ, \quad (9)$$

$$M_0 c_0 + M_1 c_1 + M_{\text{HF}} \frac{c_{\text{HF}}}{1-3\alpha} = \rho, \quad (10)$$

где $c_{\text{NH}_3}^\circ$ – суммарная концентрация аммиака в расплаве; M_0, M_1, M_{HF} – молярные массы $\text{NH}_4\text{F}, \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ и HF соответственно; ρ – плотность расплава, равная 1298 г/дм³ [5]. Плотность в исследуемом температурном интервале слабо зависит от

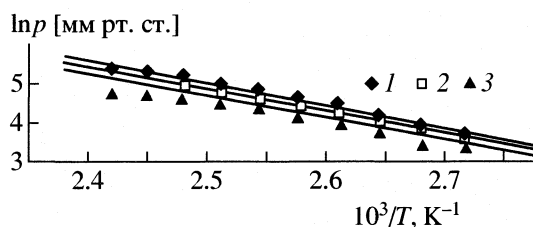


Рис. 1. Давление пара фтористого водорода над системами $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}$ с содержанием аммиака 26.0 (1), 26.9 (2) и 27.4 мас. % (3); точки – экспериментальные данные [4], линии – расчет.

температуры и состава расплава [5], поэтому ее принимали постоянной.

В итоге получается система из уравнений (3), (5) для $j = 1, (9), (10)$, где параметрами являются $\Delta_r H_1, \Delta_r S_1$ и α , а неизвестными функциями – c_0, c_1 и c_{HF} , с несколькими решениями, из которых выбиралось одно, удовлетворяющее условиям

$$0 < c_0 < c_{\text{NH}_3}^\circ, \quad 0 < c_1 < c_{\text{NH}_3}^\circ, \quad c_{\text{HF}} > 0, \quad (11)$$

$$0 < \alpha < 1.$$

Критерием корректности решения было равенство значения концентрации фтористого водорода, вычисленной из уравнения Рауля (8), и концентрации, полученной при решении системы уравнений (3), (5), (9), (10) в i -ой экспериментальной точке. Для приведения всех параметров к одной системе единиц измерения молярную активность, полученную в результате решения системы уравнений (3), (5), (9), (10), пересчитывали в мольные доли, используя соотношение

$$c_{\text{HF},i}^x = c_{\text{HF},i} \left/ \left[c_{0i} + c_{1i} + c_{\text{HF},i} + \frac{2\alpha_i c_{\text{HF},i}}{(1-3\alpha_i)} \right] \right. \quad (12)$$

Окончательное расчетное уравнение выглядит следующим образом

$$c_{\text{HF},i} \left/ \left[c_{0i} + c_{1i} + c_{\text{HF},i} + \frac{2\alpha_i c_{\text{HF},i}}{(1-3\alpha_i)} \right] \right. = \frac{p_i}{p^\circ(T_i)}. \quad (13)$$

Путем совместного решения уравнений (3), (5) для $j = 1, (9), (10)$ и (13) относительно $c_{0i}, c_{1i}, c_{\text{HF},i}$ и α_i нами рассчитаны степень диссоциации фтористого водорода и концентрации компонентов в расплавах с содержанием аммиака 26.0, 26.9 и 27.4 мас. % для каждой экспериментальной точки (p_i, T_i) из [4]. Одновременно по уравнению (7) рассчитаны величины константы диссоциации фтористого водорода в этих расплавах K_2 .

На рис. 1 представлены результаты расчета температурной зависимости давления пара HF над расплавами с различным содержанием аммиака, а также экспериментальные данные по давлению фтористого водорода над этой системой

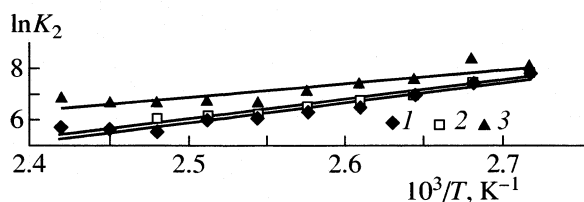


Рис. 2. Константа диссоциации (K_2) фтористого водорода в расплавах системы $\text{NH}_4\text{F-HF}$ с различным содержанием аммиака; 1–3 – см. рис. 1; линии – линейная аппроксимация K_2 .

[4]. Видно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. При расчете были использованы значения энтальпии и энтропии реакции (1) $\Delta_r H_1 = 54$ кДж/моль и $\Delta_r S_1 = 89.7$ Дж/(моль К), взятые из работ [6, 10].

На рис. 2 представлены полученные в результате расчета температурные зависимости константы диссоциации фтористого водорода в расплавах системы $\text{NH}_4\text{F-HF}$. Видно, что зависимость логарифма K_2 от обратной температуры практически линейна, поэтому ее можно аппроксимировать уравнением

Степень диссоциации фтористого водорода ($\alpha \times 10^4 \pm 5$) в расплавах системы $\text{NH}_4\text{F-HF}$ с содержанием аммиака 26.0, 26.9, 27.4 мас. %

T, K	26.0%	26.9%	27.4%
368.15	3276	3272	3271
373.15	3269	3263	3279
378.15	3260	3252	3262
383.15	3244	3245	3258
388.15	3239	3238	3252
393.15	3230	3231	3238
398.15	3228	3227	3242
403.15	3214	3225	3239
408.15	3217	–	3240
413.15	3220	–	3247

$$\ln K_2 = a/T + b, \quad (14)$$

где $a = -\Delta_r H_2/R = 7597.6 \pm 85$, $b = \Delta_r S_2/R = -13.0 \pm 0.3$ с квадратом смешанной корреляции 0.96. При 298.15 К значение константы диссоциации фтористого водорода в системе $\text{NH}_4\text{F-HF}$ составляет 2.6×10^5 .

В таблице представлена температурная зависимость степени диссоциации фтористого водорода в системах с различным содержанием аммиака. Степень диссоциации уменьшается при увеличении концентрации фтористого водорода в расплаве. Уменьшение α с ростом температуры объясняется увеличением концентрации HF при разложении фтористого аммония. Из значений степени диссоциации видно, что фтористый водород в исследуемой системе является кислотой средней силы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kikkawa A., Morokuma T., Hayashida H. US Patent 6361679. Cl.⁷ C25B 001/00. Process for producing high-purity nitrogen trifluoride gas.
2. Tarancon G. US Patent 6010605. Cl.⁷ C25C 003/00. Nitrogen trifluoride production apparatus.
3. Лазарева Л.Н., Андронов Б.В. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 9. С. 2087.
4. Юсова Ю.И., Алабышев А.Ф. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 8. С. 1870.
5. Семерикова И.А., Алабышев А.Ф. // Там же. 1962. Т. 36. № 6. С. 1341.
6. Higgins T.L., Westrum F. (Jr). // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 830.
7. Одрит Л., Клейнберг Я. Неводные растворители / Пер с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 320 с.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер с англ. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
9. Справочник по теплообменникам. В 2 т. Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1987. Т. 2. 352 с.
10. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. М.: Атомиздат, 1976. 400 с.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ LiBr В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2004 г. М. В. Федотова, А. А. Грибков, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mvf@isuct.ru

Поступила в редакцию 23.06.2003 г.

Исследована структура концентрированных водных растворов LiBr: $n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 15, 8, 4$) в широком диапазоне температур ($T = 298\text{--}623$ К) при высоком давлении ($p = 150$ МПа). Показано, что при $n = 15$ и 8 с ростом температуры наблюдается значительное разрушение упорядоченности в структуре объемной воды; при этом происходит ослабление межмолекулярного H-связывания, а тетраэдрическая структура растворителя существует только до $T = 373$ К. Обнаружено, что в растворе LiBr: $4\text{H}_2\text{O}$ тетраэдрическая упорядоченность молекул воды отсутствует уже при стандартной температуре, а число межмолекулярных H-связей с температурой растет, что может быть связано с высокой концентрацией данной системы. Установлено, что в растворах всех концентраций происходит значительное разрушение первой гидратной оболочки катиона, в то же время состояние первой гидратной оболочки аниона в условиях изобарического нагрева зависит от концентрации системы. Определено, что в менее концентрированных системах при изменении внешних условий резко увеличивается число контактных ионных пар, а доля гидраторазделенных ионных пар снижается; в системе LiBr: $4\text{H}_2\text{O}$ увеличиваются количества ассоциатов обоих видов.

Вода и водно-электролитные растворы при высоких температурах и давлениях являются важнейшими компонентами большинства существующих или вновь разрабатываемых промышленных технологий. Именно поэтому исследования физико-химических свойств таких систем в экстремальных условиях составляют научную основу развития ряда современных отраслей промышленности, таких как теплоэнергетика, гидрометаллургия, геохимия, минералогия, экология, гидротермальный синтез кристаллов и др. Так, среди перспективных разработок теплотехников и энергетиков – использование в качестве рабочего тела теплоэнергетического оборудования водно-паровых растворов (от разбавленных до насыщенных) при температурах до 873 К и давлениях в десятки мегапаскалей [1, 2].

Для выяснения процессов, протекающих в теплоэнергетических установках, и оптимизации режима их работы необходимо располагать широким набором свойств подобных систем. Особый интерес представляют исследования структурных характеристик водно-солевых растворов, поскольку поведение жидкостей во многом определяется их структурой. Однако на сегодняшний день работ по изучению структурных параметров водных растворов электролитов в экстремальных условиях относительно мало [3–12], что связано со сложностью проведения экспериментальных и компьютерных исследований. Одним из новых подходов, позволяющих получать информацию о структурных и термодинамических свой-

ствах подобных объектов, является метод интегральных уравнений (ИУ), интенсивно развиваемый в последние годы. Данный метод позволяет описывать диффузионно-усредненную структуру жидкофазных систем с разделением корреляций растворитель–растворитель (W–W), ион–растворитель (I–W), ион–ион (I–I).

Представляемая работа посвящена исследованию в рамках метода ИУ влияния температуры ($T = 298, 323\text{--}623$ К; $\Delta T = 50$ К) при высоком давлении ($p = 150$ МПа) на структуру концентрированных растворов LiBr: $n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 15, 8, 4$). Нетоксичные и пожаробезопасные водные растворы бромиды лития используются в качестве рабочего тела в абсорбционных тепловых машинах кондиционирования. В последние годы интенсивно создаются тепловые машины нового поколения с высокотемпературным режимом функционирования рабочего тела, что требует знания структурных и термодинамических свойств водно-солевых систем типа LiBr– H_2O в широком температурном диапазоне (от 273 до 523 К).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для расчетов структурных характеристик использовалось атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике [13] с замыканием типа гиперцепного. Подробное рассмотрение данного уравнения в теории ионно-молекулярных систем и метод его численного решения приведены нами в [14]. Исследованные растворы моделировались

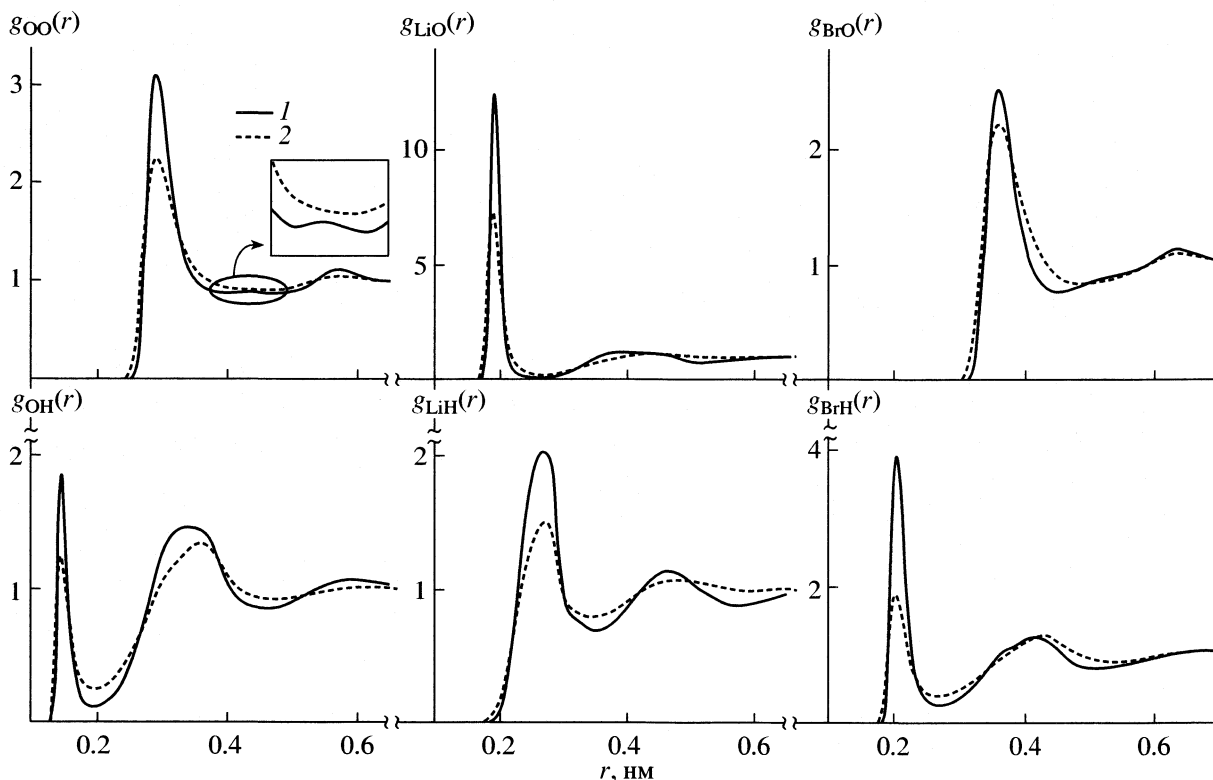


Рис. 1. ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ и $g_{iW}(r)$ для раствора LiBr : 15H₂O при давлении 150 МПа и различных температурах: 1 – 298, 2 – 623 К.

как смесь из молекул воды и ионов с парными потенциалами следующего вида. Для воды использовалась SPC-модель [15] с модифицированными параметрами [16]. Взаимодействия ион–вода описывались суммой потенциалов Леннарда-Джонса [17] и кулоновского, межйонные взаимодействия – потенциалом Хаггинса-Майера:

$$U_{\alpha\beta} = q_{\alpha}q_{\beta}/r + B_{\alpha\beta}\exp(-r/\rho_{\alpha\beta}) - C_{\alpha\beta}/r^6,$$

где q_{α} – заряд иона сорта α на расстоянии r от иона сорта β ; $B_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ – параметры, значения которых приведены в работе [18].

В рамках метода ИУ для исследуемых водных растворов LiBr были рассчитаны парные корреляционные функции (ПКФ) $g_{\alpha\beta}(r)$, которые в дальнейшем использовались для определения межчастичных расстояний, наличия и вида ионных ассоциатов в растворах, а также координационных чисел частиц:

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho^* \int_0^{r_{mi}} g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr,$$

где ρ^* – плотность системы относительно частиц данного сорта; α , β – сорта частиц; r_{mi} – положение i -го минимума функции $g_{\alpha\beta}(r)$. Для оценки влияния внешних условий на структурные пара-

метры исследуемых растворов рассчитывалось также относительное изменение величины $n_{\alpha\beta}$:

$$\Delta n_{\alpha\beta} = \frac{n_{\alpha\beta}^T - n_{\alpha\beta}^{298}}{n_{\alpha\beta}^{298}} \times 100\%,$$

где $n_{\alpha\beta}^T$ – значение координационного числа частицы при температуре, отличной от стандартной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристические значения ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ для водных растворов LiBr в интервале температур 298–623 К при $p = 150$ МПа представлены в табл. 1–3. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены функции $g_{WW}(r)$ и $g_{iW}(r)$ для системы LiBr : 15H₂O, а на рис. 2 – функции $g_{LiBr}(r)$ для растворов всех концентраций при 298 и 623 К. При анализе полученных результатов использованы также диаграммы “координационное число – внешние условия” (рис. 3).

Корреляции вода–вода (W–W). С ростом температуры на функции $g_{OO}(r)$ для всех трех систем происходит заметное снижение основного пика на расстоянии 0.288–0.290 нм, соответствующем расстоянию между молекулами воды – ближайшими соседями (табл. 1–3, рис. 1). Второй пик в области 0.430–0.440 нм, характеризующий тетраэд-

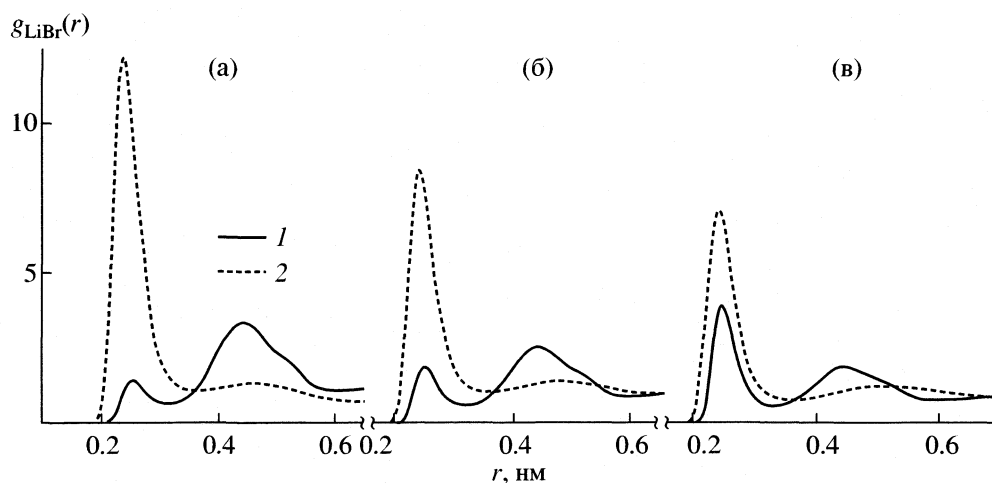


Рис. 2. ПКФ $g_{\text{LiBr}}(r)$ для растворов LiBr : $n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 15$ (а), 8 (б), 4 (в) при 150 МПа и различных температурах: 1 – 298, 2 – 623 К.

ричность структуры воды, для раствора LiBr : $4\text{H}_2\text{O}$ отсутствует уже при стандартной температуре (табл. 3), а для растворов LiBr : $8\text{H}_2\text{O}$ и LiBr : $15\text{H}_2\text{O}$ существует лишь до температуры 373 К (табл. 1, 2). Для менее концентрированных систем первый пик на $g_{\text{OO}}(r)$ с нагревом исчезает, а второй – “размывается” (рис. 1), что свидетельствует об исчезновении тетраэдрической сетки воды в этих растворах при $T > 373$ К. В результате в интервале температур 423–623 К оказывается невозможным установить число молекул воды–ближайших соседей $n_{\text{OO}}^{(I)}$. Однако происходящие структурные изменения можно проанализировать при помощи величины $n_{\text{OO}}^{(I+II)}$, которая берется на расстоянии, соответствующем положению второго минимума ПКФ $g_{\text{OO}}(r)$, и равна сумме значений $n_{\text{OO}}^{(I)}$ и $n_{\text{OO}}^{(II)}$. Величина $n_{\text{OO}}^{(I+II)}$ в диапазоне 298–623 К уменьшается при $n = 15$ на 25.4%, а при $n = 8$ на 19.1% (рис. 3). Аналогичные результаты были также получены и для объемной воды в рамках молекулярно-динамического моделирования раствора LiI при $T = 508$ К и $p = 300$ МПа [4].

Как видно из табл. 3, в случае системы LiBr : $4\text{H}_2\text{O}$ с температурой на функции $g_{\text{OO}}(r)$ происходит “размытие” первого минимума. При $T > 423$ К он оказывается в области нахождения второго минимума. Поэтому в интервале 423–623 К структурные изменения также оценивались на основании величины $n_{\text{OO}}^{(I+II)}$, ее значение в рассматриваемом температурном интервале уменьшилось на 11.2% (рис. 3).

Уменьшение величин $n_{\text{OO}}^{(I+II)}$, снижение высоты основного пика функций $g_{\text{OO}}(r)$ и его уширение свидетельствуют о значительном нарушении упо-

рядочности структуры воды в растворах LiBr при изобарическом нагреве. Подобные выводы были также сделаны в ходе исследований околокритической и сверхкритической воды рентгенодифракционным методом [19, 20] и методом Монте-Карло [21].

Как видно из полученных данных (табл. 1, 2, рис. 1), изобарический нагрев систем LiBr : $15\text{H}_2\text{O}$ и LiBr : $8\text{H}_2\text{O}$ вызывает на ПКФ $g_{\text{OH}}(r)$ заметное снижение интенсивности основного пика, его уширение и смещение его положения в область меньших расстояний. Одновременно с температурой происходит существенное уменьшение глубины первого минимума. При этом наблюдается сокращение количества межмолекулярных водородных связей n_{OH} : в растворе LiBr : $15\text{H}_2\text{O}$ – на 18.3%, в растворе LiBr : $8\text{H}_2\text{O}$ – на 5.8% (рис. 3). Как показывают результаты компьютерного моделирования высоко- и низкоплотной воды в околокритических и сверхкритических условиях [22], с повышением температуры при постоянном высоком давлении доля водородносвязанных молекул воды значительно уменьшается, а их оставшаяся часть сохраняется в виде димеров и тримеров.

В отличие от менее концентрированных систем, изобарический нагрев раствора LiBr : $4\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению основного пика на функции $g_{\text{OH}}(r)$, его уширению и уменьшению глубины первого минимума (табл. 3). В результате число межмолекулярных H-связей в данной системе возрастает на 34.2% (рис. 3). Такое поведение n_{OH} не характерно для водно-электролитных систем и может быть обусловлено очень высокой концентрацией данного раствора, что уже отмечалось нами ранее для системы LiCl : $3\text{H}_2\text{O}$ [23].

Корреляции ион–вода (I–W). Для всех исследованных растворов рост температуры вызывает

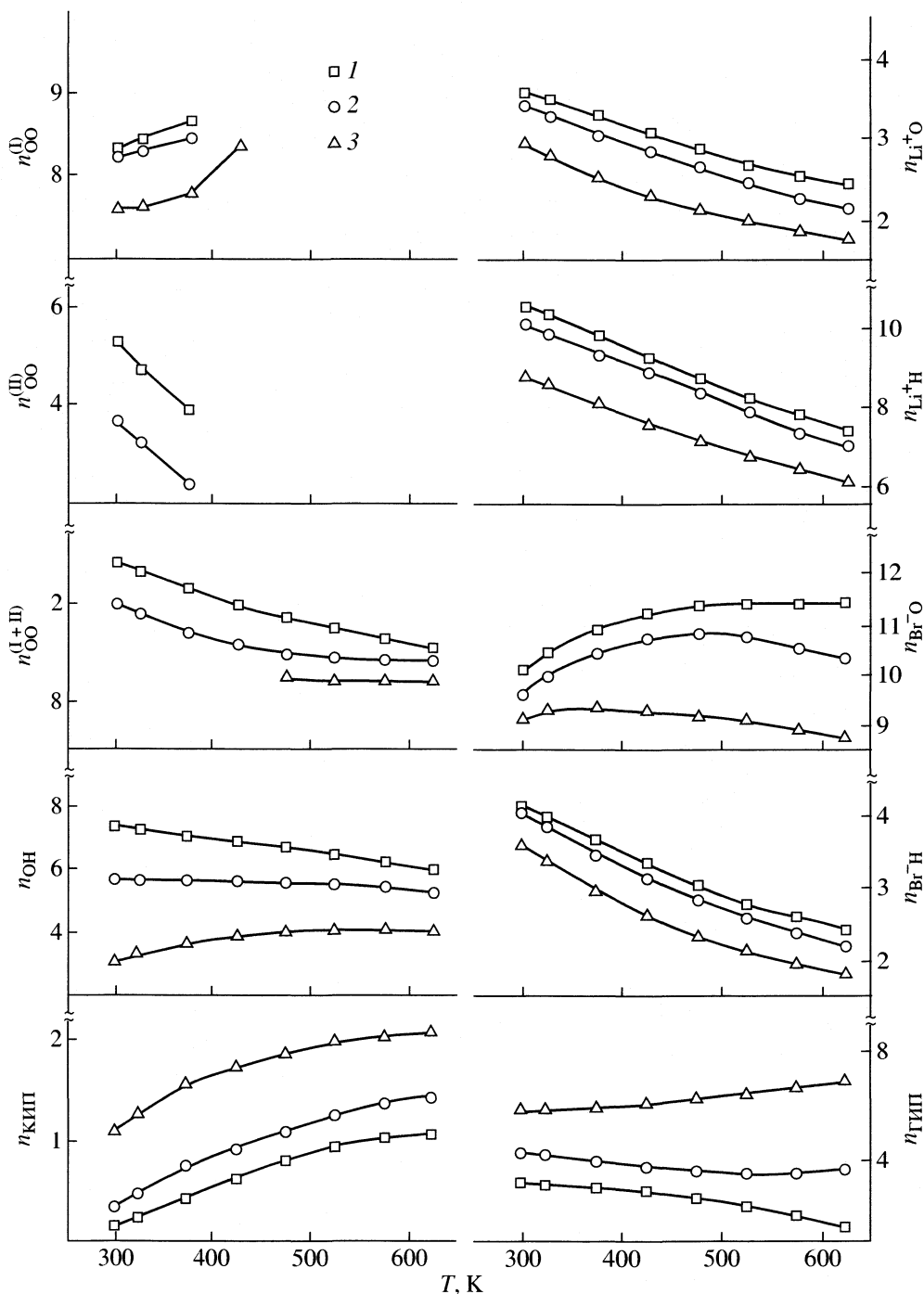


Рис. 3. Температурные зависимости координационных чисел частиц в растворах $\text{LiBr} : n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 15$ (1), 8 (2), 4 (3) при $p = 150$ МПа.

существенное снижение интенсивности основных пиков на функциях $g_{\text{LiW}}(r)$ (табл. 1–3, рис. 1). При этом происходит смещение положений первых максимумов: в случае корреляций Li–O – в сторону меньших расстояний, в случае корреляций Li–H – в область больших. Одновременно на данных функциях уменьшается глубина первых минимумов. В результате с ростом температуры

число молекул воды в ближнем окружении иона лития (n_{LiW}) снижается более чем на 30% (рис. 3). Таким образом, изобарический нагрев вызывает в растворах значительное разрушение первой гидратной оболочки катиона.

Увеличение температуры приводит также к уменьшению основных пиков на ПКФ $g_{\text{BrW}}(r)$, практически не влияя на положения первых мак-

Таблица 1. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы LiBr : 15N₂O в интервале температур 298–623 К при $p = 150$ МПа (r_{Ml} – положение i -го максимума, r_{ml} – положение i -го минимума)

Параметр	298 К	323 К	373 К	423 К	473 К	523 К	573 К	623 К
$r_{\text{OO}} (r_{\text{Ml}})$	3.101 (0.290)	2.011 (0.290)	2.844 (0.290)	2.694 (0.290)	2.561 (0.290)	2.446 (0.290)	2.340 (0.290)	2.248 (0.290)
$r_{\text{OO}} (r_{\text{ml}})$	0.873 (0.396)	0.873 (0.400)	0.875 (0.408)	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
$r_{\text{OO}}^{(1)}$	8.34	8.47	8.69	–	–	–	–	–
$r_{\text{OO}} (r_{\text{M2}})$	0.883 (0.428)	0.879 (0.428)	0.877 (0.428)	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
$r_{\text{OO}} (r_{\text{m2}})$	0.863 (0.476)	0.865 (0.472)	0.869 (0.468)	0.875 (0.464)	0.882 (0.464)	0.889 (0.462)	0.891 (0.462)	0.898 (0.462)
$r_{\text{OO}}^{(II)}$	5.33	4.75	3.91	–	–	–	–	–
r_{OO}^{I+II}	13.66	13.31	12.59	11.94	11.45	11.02	10.59	10.19
$r_{\text{OH}} (r_{\text{Ml}})$	1.867 (0.146)	1.767 (0.146)	1.613 (0.146)	1.509 (0.144)	1.430 (0.144)	1.363 (0.144)	1.298 (0.144)	1.249 (0.144)
$r_{\text{OH}} (r_{\text{ml}})$	0.104 (0.194)	0.119 (0.194)	0.146 (0.194)	0.169 (0.194)	0.189 (0.194)	0.206 (0.194)	0.221 (0.194)	0.234 (0.194)
r_{OH}	0.74	0.73	0.71	0.69	0.67	0.65	0.63	0.60
$r_{\text{LiO}} (r_{\text{Ml}})$	12.513 (0.190)	11.849 (0.190)	10.661 (0.190)	9.616 (0.190)	8.814 (0.188)	8.149 (0.188)	7.765 (0.188)	7.321 (0.188)
$r_{\text{LiO}} (r_{\text{ml}})$	0.053 (0.258)	0.064 (0.258)	0.085 (0.260)	0.103 (0.262)	0.120 (0.262)	0.136 (0.264)	0.161 (0.266)	0.177 (0.266)
r_{LiO}	3.55	3.47	3.27	3.06	2.85	2.67	2.54	2.45
$r_{\text{LiH}} (r_{\text{Ml}})$	2.031 (0.268)	1.972 (0.268)	1.861 (0.270)	1.754 (0.272)	1.661 (0.272)	1.581 (0.272)	1.552 (0.272)	1.498 (0.272)
$r_{\text{LiH}} (r_{\text{ml}})$	0.682 (0.352)	0.695 (0.352)	0.717 (0.352)	0.733 (0.350)	0.744 (0.350)	0.751 (0.350)	0.778 (0.348)	0.783 (0.348)
r_{LiH}	10.49	10.32	9.78	9.21	8.68	8.19	7.80	7.38
$r_{\text{BrO}} (r_{\text{Ml}})$	2.548 (0.354)	2.556 (0.354)	2.529 (0.354)	2.464 (0.354)	2.382 (0.354)	2.313 (0.354)	2.296 (0.354)	2.231 (0.356)
$r_{\text{BrO}} (r_{\text{ml}})$	0.770 (0.448)	0.780 (0.452)	0.792 (0.460)	0.792 (0.460)	0.798 (0.472)	0.800 (0.478)	0.840 (0.482)	0.846 (0.484)
r_{BrO}	10.07	10.46	10.91	11.23	11.39	11.40	11.41	11.43
$r_{\text{BrH}} (r_{\text{Ml}})$	3.943 (0.204)	3.660 (0.202)	3.196 (0.202)	2.793 (0.202)	2.473 (0.202)	2.218 (0.202)	2.055 (0.202)	1.902 (0.202)
$r_{\text{BrH}} (r_{\text{ml}})$	0.261 (0.268)	0.285 (0.268)	0.320 (0.268)	0.343 (0.268)	0.359 (0.268)	0.370 (0.268)	0.390 (0.268)	0.397 (0.268)
r_{BrH}	4.12	3.97	3.66	3.33	3.03	2.78	2.61	2.42
$r_{\text{LiBr}} (r_{\text{Ml}})$	1.360 (0.252)	2.093 (0.250)	4.023 (0.248)	6.151 (0.246)	8.243 (0.242)	10.049 (0.242)	10.849 (0.240)	12.149 (0.238)
$r_{\text{LiBr}} (r_{\text{ml}})$	0.572 (0.312)	0.716 (0.318)	0.960 (0.326)	1.112 (0.334)	1.188 (0.342)	1.219 (0.348)	1.037 (0.358)	1.011 (0.366)
r_{LiBr}	0.15	0.23	0.43	0.63	0.81	0.96	1.03	1.07
$r_{\text{KLiBr}} (r_{\text{M2}})$	3.325 (0.442)	3.126 (0.442)	2.747 (0.444)	2.400 (0.446)	2.119 (0.450)	1.913 (0.456)	1.376 (0.452)	1.254 (0.456)
$r_{\text{LiBr}} (r_{\text{m2}})$	1.036 (0.602)	1.017 (0.608)	0.988 (0.620)	0.970 (0.636)	0.964 (0.646)	0.974 (0.656)	0.707 (0.648)	0.707 (0.652)
r_{LiBr}	3.15	3.10	2.96	2.84	2.56	2.34	1.99	1.60

Таблица 2. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы LiBr : 8H₂O в интервале температур 298–623 К при $p = 150$ МПа

Параметр	298 К	323 К	373 К	423 К	473 К	523 К	573 К	623 К
g_{OO} (r_{M1})	3.277 (0.290)	3.168 (0.290)	2.989 (0.290)	2.827 (0.290)	2.691 (0.288)	2.564 (0.290)	2.470(0.290)	2.368 (0.290)
g_{OO} (r_{m1})	0.845 (0.404)	0.847 (0.406)	0.853 (0.412)	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
$r_{OO}^{(I)}$	8.33	8.31	8.43	–	–	–	–	–
g_{OO} (r_{M2})	0.853 (0.434)	0.852 (0.436)	0.854 (0.438)	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
g_{OO} (r_{m2})	0.848 (0.466)	0.850 (0.462)	0.854 (0.454)	0.856 (0.450)	0.859 (0.446)	0.867 (0.452)	0.883 (0.458)	0.889 (0.460)
$r_{OO}^{(II)}$	3.68	3.27	2.41	–	–	–	–	–
r_{OO}^{I+II}	12.00	11.59	10.84	10.37	9.96	9.81	9.74	9.71
g_{OH} (r_{M1})	1.528 (0.146)	1.469 (0.146)	1.379 (0.146)	1.301 (0.146)	1.248 (0.144)	1.206 (0.144)	1.174 (0.144)	1.133 (0.144)
g_{OH} (r_{m1})	0.102 (0.192)	0.116 (0.192)	0.145 (0.192)	0.169 (0.192)	0.191 (0.192)	0.209 (0.194)	0.225 (0.194)	0.239 (0.194)
r_{OH}	0.57	0.57	0.57	0.56	0.56	0.56	0.55	0.53
g_{LiO} (r_{M1})	13.069 (0.190)	12.273 (0.190)	10.771 (0.190)	9.697 (0.188)	8.806 (0.188)	8.064 (0.188)	7.343 (0.188)	6.599 (0.188)
g_{LiO} (r_{m1})	0.051 (0.258)	0.060 (0.258)	0.078 (0.260)	0.100 (0.262)	0.117 (0.262)	0.134 (0.264)	0.141 (0.264)	0.179 (0.266)
r_{LiO}	3.39	3.27	3.02	2.85	2.65	2.47	2.27	2.15
g_{LiH} (r_{M1})	2.134 (0.270)	2.061 (0.270)	1.912 (0.272)	1.818 (0.272)	1.709 (0.272)	1.617 (0.272)	1.503 (0.272)	1.452 (0.274)
g_{LiH} (r_{m1})	0.712 (0.352)	0.723 (0.352)	0.740 (0.352)	0.774 (0.350)	0.783 (0.350)	0.789 (0.350)	0.765 (0.350)	0.780 (0.350)
r_{LiH}	10.03	9.80	9.30	8.84	8.35	7.89	7.36	7.01
g_{BrO} (r_{M1})	2.601 (0.354)	2.596 (0.354)	2.546 (0.354)	2.564 (0.354)	2.490 (0.354)	2.412 (0.354)	2.232 (0.354)	2.173 (0.354)
g_{BrO} (r_{m1})	0.785 (0.450)	0.789 (0.456)	0.783 (0.462)	0.806 (0.468)	0.805 (0.474)	0.807 (0.476)	0.792 (0.480)	0.786 (0.484)
r_{BrO}	9.61	10.00	10.45	10.74	10.84	10.87	10.52	10.35
g_{BrH} (r_{M1})	4.185 (0.204)	3.842 (0.202)	3.241 (0.202)	2.791 (0.202)	2.429 (0.202)	2.166 (0.202)	1.910 (0.202)	1.804 (0.202)
g_{BrH} (r_{m1})	0.276 (0.268)	0.297 (0.268)	0.330 (0.268)	0.362 (0.268)	0.379 (0.268)	0.388 (0.268)	0.386 (0.268)	0.393 (0.268)
r_{BrH}	4.03	3.83	3.45	3.13	2.84	2.59	2.39	2.21
g_{LiBr} (r_{M1})	1.819 (0.250)	2.631 (0.248)	4.264 (0.246)	5.367 (0.244)	6.526 (0.242)	7.588 (0.240)	8.633 (0.240)	8.416 (0.240)
g_{LiBr} (r_{m1})	0.551 (0.318)	0.657 (0.322)	0.810 (0.330)	0.823 (0.338)	0.856 (0.344)	0.855 (0.350)	0.958 (0.356)	0.976 (0.362)
$r_{K1П}$	0.33	0.47	0.75	0.93	1.11	1.26	1.40	1.45
g_{LiBr} (r_{M2})	2.538 (0.444)	2.390 (0.444)	2.104 (0.448)	1.663 (0.450)	1.474 (0.454)	1.329 (0.460)	1.472 (0.480)	1.363 (0.496)
g_{LiBr} (r_{m2})	0.893 (0.598)	0.879 (0.602)	0.876 (0.616)	0.748 (0.632)	0.748 (0.640)	0.745 (0.646)	0.957 (0.664)	0.966 (0.668)
$r_{Г1П}$	4.24	4.16	3.97	3.75	3.58	3.50	3.53	3.67

Таблица 3. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы LiBr : 4H₂O в интервале температур 298–623 К при $p = 150$ МПа

Параметр	298 К	323 К	373 К	423 К	473 К	523 К	573 К	623 К
$r_{OO} (r_{M1})$	3.586 (0.288)	3.466 (0.288)	3.259 (0.288)	3.092 (0.288)	2.948 (0.288)	2.823 (0.288)	2.712 (0.288)	2.611 (0.288)
$r_{OO} (r_{m1})$	0.792 (0.408)	0.803 (0.410)	0.822 (0.418)	0.839 (0.434)	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
$r_{OO}^{(I)}$	7.60	7.61	7.80	8.38	–	–	–	–
$r_{OO} (r_{M2})$	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
$r_{OO} (r_{m2})$	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.	0.851 (0.446)	0.861 (0.452)	0.871 (0.456)	0.880 (0.458)
$r_{OO}^{(II)}$	–	–	–	–	–	–	–	–
r_{OO}^{I+II}	–	–	–	–	8.96	8.93	8.87	8.86
$r_{OH} (r_{M1})$	0.899 (0.146)	0.951 (0.146)	0.987 (0.146)	1.013 (0.146)	1.013 (0.146)	0.998 (0.144)	0.984 (0.144)	0.967 (0.144)
$r_{OH} (r_{m1})$	0.090 (0.190)	0.105 (0.190)	0.137 (0.190)	0.166 (0.190)	0.190 (0.190)	0.212 (0.190)	0.230 (0.190)	0.246 (0.190)
r_{OH}	0.30	0.33	0.36	0.39	0.40	0.41	0.41	0.41
$r_{LiO} (r_{M1})$	13.474 (0.190)	12.369 (0.190)	10.647 (0.188)	9.348 (0.188)	8.360 (0.188)	7.600 (0.188)	6.957 (0.188)	6.434 (0.188)
$r_{LiO} (r_{m1})$	0.043 (0.258)	0.050 (0.260)	0.065 (0.260)	0.080 (0.262)	0.095 (0.262)	0.111 (0.264)	0.126 (0.264)	0.140 (0.266)
r_{LiO}	2.92	2.77	2.51	2.29	2.12	1.99	1.87	1.77
$r_{LiH} (r_{M1})$	2.220 (0.272)	2.115 (0.272)	1.937 (0.272)	1.779 (0.272)	1.655 (0.272)	1.559 (0.272)	1.479 (0.274)	1.407 (0.274)
$r_{LiH} (r_{m1})$	0.756 (0.350)	0.762 (0.352)	0.769 (0.352)	0.770 (0.352)	0.770 (0.352)	0.769 (0.352)	0.768 (0.352)	0.767 (0.352)
r_{LiH}	8.69	8.54	8.03	7.53	7.11	6.75	6.41	6.11
$r_{BrO} (r_{M1})$	2.718 (0.354)	2.676 (0.354)	2.588 (0.354)	2.487 (0.352)	2.395 (0.352)	2.314 (0.352)	2.235 (0.352)	2.163 (0.352)
$r_{BrO} (r_{m1})$	0.790 (0.460)	0.775 (0.464)	0.753 (0.468)	0.735 (0.472)	0.727 (0.474)	0.724 (0.478)	0.724 (0.480)	0.726 (0.482)
r_{BrO}	9.13	9.30	9.35	9.30	9.20	9.10	8.94	8.79
$r_{BrH} (r_{M1})$	4.319 (0.204)	3.847 (0.204)	3.142 (0.202)	2.607 (0.202)	2.233 (0.202)	1.964 (0.202)	1.749 (0.202)	1.582 (0.202)
$r_{BrH} (r_{m1})$	0.294 (0.268)	0.312 (0.270)	0.340 (0.270)	0.360 (0.270)	0.374 (0.268)	0.386 (0.268)	0.394 (0.268)	0.400 (0.268)
r_{BrH}	3.57	3.35	2.94	2.60	2.32	2.13	1.96	1.82
$r_{LiBr} (r_{M1})$	3.920 (0.246)	4.468 (0.246)	5.537 (0.244)	5.994 (0.244)	6.420 (0.242)	6.836 (0.240)	7.003 (0.240)	7.128 (0.240)
$r_{LiBr} (r_{m1})$	0.590 (0.328)	0.636 (0.332)	0.701 (0.338)	0.733 (0.344)	0.752 (0.348)	0.763 (0.352)	0.769 (0.356)	0.773 (0.360)
r_{KIP}	1.09	1.26	1.57	1.74	1.87	2.00	2.06	2.10
$r_{LiBr} (r_{M2})$	1.924 (0.446)	1.795 (0.450)	1.596 (0.454)	1.457 (0.464)	1.369 (0.476)	1.324 (0.500)	1.304 (0.508)	1.292 (0.512)
$r_{LiBr} (r_{m2})$	0.822 (0.594)	0.845 (0.598)	0.872 (0.642)	0.892 (0.652)	0.914 (0.660)	0.935 (0.668)	0.952 (0.676)	0.966 (0.686)
$r_{ГИП}$	5.81	5.82	5.90	6.04	6.20	6.39	6.60	6.89

симумов (табл. 1–3, рис. 1). При этом положение первого минимума функции $g_{\text{BrH}}(r)$ не меняется, а положение первого минимума функции $g_{\text{BrO}}(r)$ смещается в сторону больших r . Как видно из рис. 3, характер изменения величины n_{BrH} подобен характеру изменения n_{LiW} . В то же время влияние изобарического нагрева на величину n_{BrO} для каждого из растворов различно, что определяется рядом отличий в поведении функций $g_{\text{BrO}}(r)$. Так, в случае раствора LiBr : 15H₂O происходят уширение первого пика и уменьшение глубины первого минимума функции $g_{\text{BrO}}(r)$ во всем интервале температур (табл. 1, рис. 1). В результате количество молекул H₂O в ближнем окружении иона Br⁻(n_{BrO}) увеличивается на 13.5% (рис. 3).

Для раствора LiBr : 8H₂O также наблюдается уширение основного пика на ПКФ $g_{\text{BrO}}(r)$, но меньшее, чем для раствора LiBr : 15H₂O. Кроме того, глубина первого минимума данной функции уменьшается только до $T = 523$ К, а с дальнейшим нагревом начинает увеличиваться (табл. 2). В итоге в растворе LiBr : 8H₂O число молекул воды в ближнем окружении аниона растет до $T = 523$ К, а затем уменьшается (рис. 3). В целом во всем интервале температур (298–623) К значение n_{BrO} увеличивается на 7.7%. В случае раствора LiBr : 4H₂O уширения основного пика функции $g_{\text{BrO}}(r)$ не наблюдается, а глубина первого минимума увеличивается во всем температурном диапазоне (табл. 3). В результате количество молекул воды в ближнем окружении аниона n_{BrO} уменьшается на 3.8% (рис. 3).

Таким образом, состояние первой гидратной оболочки аниона в условиях изобарического нагрева зависит от концентрации системы. В растворе LiBr : 4H₂O рост температуры при постоянном давлении 150 МПа приводит к незначительному разрушению связей между анионом и молекулами H₂O его ближнего окружения. В растворе LiBr : 8H₂O до $T = 523$ К происходит усиление структурированности в ближнем окружении иона Br⁻, а дальнейший нагрев вызывает частичное разрушение первой гидратной оболочки аниона. В растворе LiBr : 15H₂O усиление структурированности в ближнем окружении Br⁻ наблюдается во всем интервале температур.

Корреляции катион–анион (Li⁺–Br⁻). Как видно из рис. 2, функции g_{LiBr} при $T = 298$ К, $p = 150$ МПа для всех исследованных растворов имеют два хорошо разрешенных пика. Первый – в области 0.246–0.252 нм – определяется наличием в системах контактных ионных пар (КИП) Li⁺–Br⁻. Второй – на расстоянии 0.442–0.446 нм – характеризует присутствие в растворах гидраторазделенных ионных пар (ГИП) Li⁺–H₂O–Br⁻. Сравнение величин $n_{\text{КИП}}$ и $n_{\text{ГИП}}$ показывает (табл. 1–3), что во всех системах более предпочтительным является образование ГИП. Присутствие контактных ас-

социатов в растворе LiBr : 4H₂O обусловлено его высокой концентрацией.

Изобарический нагрев вызывает значительное увеличение высоты и ширины первого пика на ПКФ $g_{\text{LiBr}}(r)$ (рис. 2). При этом происходит сдвиг положений первого максимума в сторону меньших r , а первого минимума – в область больших. В результате наблюдается резкое увеличение количества КИП в системах: в растворе LiBr : 15H₂O – в 7 раз, в растворе LiBr : 8H₂O – в 4.4 раза, в растворе LiBr : 4H₂O – в 1.9 раза (рис. 3, $n_{\text{КИП}}(T)$).

Для всех исследованных систем рост температуры при $p = 150$ МПа приводит к заметному уменьшению интенсивности второго пика на $g_{\text{LiBr}}(r)$ и смещению положений второго максимума и второго минимума в область больших r (табл. 1–3, рис. 2). В то же время в случае раствора LiBr : 15H₂O второй минимум углубляется во всем интервале температур (табл. 1). В случае раствора LiBr : 8H₂O глубина второго минимума увеличивается до $T = 523$ К, а с дальнейшим ростом температуры – уменьшается (табл. 2). Для раствора LiBr : 4H₂O глубина второго минимума на ПКФ $g_{\text{LiBr}}(r)$ уменьшается во всем температурном диапазоне (табл. 3). В результате при изобарическом нагреве количество ГИП в системе LiBr : 15H₂O снижается на ~50%, в системе LiBr : 8H₂O – на 13.3%, а в системе LiBr : 4H₂O – возрастает на 18.8% (рис. 3, $n_{\text{ГИП}}(T)$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32278).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валяшко В.М., Кравчук К.Г.* // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях. Иваново, 1986. С. 3.
2. *Мартынова О.И.* // Тез. докл. Всесоюз. симп. “Химия водных систем при высоких температурах и давлениях”. М.: Наука, 1985. С. 64.
3. *Jancso G., Heinzinger K., Bopp P.* // Z. Naturforsch. 1985. V. 40a. № 12. S. 1235.
4. *Szasz G. I., Heinzinger K.* // Earth and Planetary Science Letters. 1983. V. 64. P. 163.
5. *Cui S.T., Harris J.G.* // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49, № 17. P. 2749.
6. *Balbuena P.B., Johnston K.P., Rossky P.J.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 7. P. 2706.
7. *Balbuena P.B., Johnston K.P., Rossky P.J.* // Ibid. 1996. V. 100. № 7. P. 2716.
8. *Hummer G., Soumpasis D., Neumann M.* // Mol. Phys. 1992. V. 77. № 4. P. 769.
9. *Reagan M.T., Harris J.G., Tester J.W.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 37. P. 7935.
10. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* // Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. N.Y.: Wiley & Sons. 1999. V. 109. P. 115.

11. Yamaguchi T., Yamagami M., Ohzono H. et al. // *Physica B*. 1995. V. 213/214. P. 480.
12. Cummings P.T., Cochran H.D., Simonson J.M. et al. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 8. P. 5606.
13. Chandler D., Andersen H.C. // *Ibid.* 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
14. Калюжный Ю.В., Федотова М.В., Головки М.Ф., Тростин В.Н. // Препр. Ин-та физики конденсир. систем НАН Украины. Львов, 1994. ИФКС-93-27Р. 25 с.
15. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // *Intermolecular Forces (Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry)*/ Ed. by B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.
16. Pettitt B.M., Rossky P.J. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
17. Lee S.H., Rasaiah J. C. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 4. P. 1420.
18. Грибков А.А., Федотова М.В., Тростин В.Н. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76, № 12. С. 2172.
19. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. // *Журн. структур. химии*. 1983. Т. 24. № 3. С. 66.
20. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. // Там же. 1983. Т. 24. № 5. С. 74.
21. Kalinichev A.G., Bass // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101, № 50. P. 9720.
22. Gorbaty Yu.E., Kalinichev A.G. // *Ibid.* 1995. V. 99, № 15. P. 5336.
23. Fedotova M.V., Oparin R.D., Trostin V.N. // *J. Mol. Liq.* 2001. V. 91. P. 123.

РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛА

© 2004 г. А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин

Университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

E-mail: atamasphys@mail.univ.kiev.ua

tasunia@yahoo.com

Поступила в редакцию 16.01.2003 г.

Методом Монте-Карло получены радиальные функции распределения для различных гидрофобных взаимодействий в водном растворе этанола в широком диапазоне концентраций при 300 К. Установлены закономерности поведения средних энергий взаимодействия в растворе как функций числа мольных фракций. Проведен анализ водородных связей системы этанол–вода. Определены пороговые числа мольных фракций этанола, определяющие особенности структурных эффектов в растворе.

Важность водородных связей в физике, химии и биологии ставит их в фокусе многочисленных исследований на протяжении многих лет. Как прототипы водородносвязанных молекул, вода и органические спирты получили специальный статус в этих исследованиях. Простейшие органические спирты являются представителями амфифильно-подобных молекул, т.е. молекул, которые самопроизвольно могут образовывать сложные структуры (мицеллы, слоистые структуры и т.п.) в сильно-полярных или же неполярных растворах [1, 2]. Из-за короткой алкильной цепочки метанол не показывает сильно выраженных амфифильных свойств. Наличие алкильной цепочки и сильно выраженной полярности у этанола позволяет рассматривать его в качестве модельного объекта при изучении процессов гидратации амфифильных веществ, которые находят широкое применение в химической промышленности и биологии. Понимание поведения амфифильно-подобных молекул является особенно исключительно важным при изучении явлений в биологических мембранах.

Изучение процессов гидратации в растворах находится в тесной взаимосвязи с исследованиями молекулярной структуры и макроскопического поведения жидкостей и растворов, позволяет понять особенности структурных эффектов и реакционные особенности молекул.

Популярными методами исследований структуры являются нейтронный эксперимент и компьютерные расчеты. Поэтому представляется интересным провести детальное изучение особенностей влияния гидрофобности молекул воды и этанола на энергетические и структурные характеристики раствора вода–этанол.

Модель

В настоящее время существует множество моделей для описания жидких систем, справедливых как для чистой жидкости, так и для растворов. При проведении исследований полагалось, что межмолекулярное взаимодействие в растворе может быть представлено выражением [3]

$$U = U_{LJ} + U_{Coul} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где σ_{ij} , ϵ_{ij} – параметры леннард-джонсовского взаимодействия, r_{ij} – расстояние между взаимодействующими частицами, q_i – заряд i -го частицы. В выражении (1) суммирование проводится по всем частицам системы. При проведении расчетов считали, что все атомы в системе имеют размер (табл. 1), электрический заряд, а межатомные связи в молекулах являются неупругими. Как молекулы воды, так и неполярные молекулы представлялись леннард-джонсовыми частицами и взаимодействие между ними описывалось при помощи OPLS-потенциалов. В табл. 2 даны значения параметров σ (Å) и ϵ (кДж/моль) для атомов молекул воды и этанола.

Для определения параметров взаимодействия между нетождественными атомами использовалось комбинационное правило. Также необходимо отметить, что при расчетах метильно-этильная группа в молекуле этанола представлялась как “единичный” атом, характеристики которого определялись также по комбинационному правилу. Для описания взаимодействия между молекулами воды между собой использовалась TIP4P модель

Таблица 1. Длина связи (r , Å) и угол (\angle , град) для молекул воды и этанола [4, 5]

Молекула	Связь	r , Å	Связь	\angle , град
H-O-H	ОН	1.00	НОН	109.47
H-O-CH ₂ -CH ₃	ОН	0.945	НОСН ₂	108.5
	О-СН ₂	1.430	НОСН ₂ СН ₃	107.8
	СН ₂ -СН ₃	1.5212		

Таблица 2. Заряды q (e) и OPLS-параметры σ (Å) и ϵ (кДж/моль) для атомов молекул воды и этанола [4, 5]

Молекула	Атом	q	σ	ϵ
H-O-H	H	0.4238	0.0	0.0
	O	-0.8436	3.169	0.6502
H-O-CH ₂ -CH ₃	H	0.265	0.0	0.0
	O	-0.7	3.071	0.71162
	СН ₂ -СН ₃	0.435	3.840	0.6542

воды [5, 6]. Отметим, что все молекулы при расчетах представлялись трехцентровой моделью.

Детали компьютерного эксперимента

Раствор моделировался с помощью метода Монте-Карло (NVT -ансамбль) при температуре 300 К и плотности 1 г/см³. Система состояла из 124 молекул в кубической решетке с периодическими граничными условиями [4]. Начальная система формировалась в виде кубической решетки с ребром 18.6 Å. Межмолекулярное взаимодействие рассчитывалось согласно (1). При расчетах полагалось, что взаимодействие между частицами парное и аддитивное. При каждом шаге для образования новой конфигурации случайным образом выбиралась молекула, которую поворачивали вокруг ее случайной оси и изменяли все три ее декартовых координаты, что обеспечивало получение ~50% удачных изменений конфигураций. Интервал для смещений составлял ± 0.15 Å и ± 15 град для оборотов. Все расчеты проводились по следующей схеме: 2×10^6 конфигураций для уравнивания NVT -ансамбля, последующие 10^6 конфигураций для получения конфигурационных данных и 5×10^5 конфигураций для получения энергетических характеристик системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Средние энергии взаимодействий в системе этанол-вода

В этом разделе представлены результаты расчетов по методу Монте-Карло средних энергий взаимодействия в чистых воде и этаноле, а также их смесях при различных мольных концентрациях этанола. Полная средняя энергия взаимодейст-

вия в двух-компонентном растворе является суммой всех возможных взаимодействий в системе. В случае двух-компонентного раствора этанол-вода она может быть представлена в виде следующих составляющих: энергии взаимодействия молекул воды между собой ($E^v - E^w$), энергии взаимодействия молекул этанола между собой ($E^{et} - E^{et}$), а также энергии взаимодействия между молекулами этанола и воды ($E^{et} - E^w$). С другой стороны, средняя энергия взаимодействия молекул в растворе, согласно (1), может быть представлена в виде суммы кулоновского и леннард-джонсового слагаемых.

Представляется интересным оценить изменение вкладов этих составляющих в суммарную среднюю энергию взаимодействия в водном растворе этанола с изменением концентрации этанола в растворе. Полученное поведение энергий взаимодействий (рис. 1) соответствует общим тенденциям, характеризующим поведение бинарных органических жидких смесей, а именно, парциальный вклад средней энергии взаимодействия каждой компоненты в суммарную среднюю энергию системы возрастает с возрастанием концентрации этой компоненты. Подобное поведение энергетических характеристик бинарных смесей наблюдалось авторами [7] для системы ацетон-вода. В свою очередь, увеличение взаимодействия вода-вода с понижением концентрации этанола в воде компенсируется изменениями, ведущими к уменьшению общей средней энергии взаимодействия в системе вода-этанол. Такое поведение раствора этанол-вода может быть охарактеризовано посредством принципа Ле-Шателье: уменьшение средней энергии взаимодействия в водных растворах приводит к увеличению агрегации водных взаимодействий. В свою очередь, увеличение взаимодействия между мо-

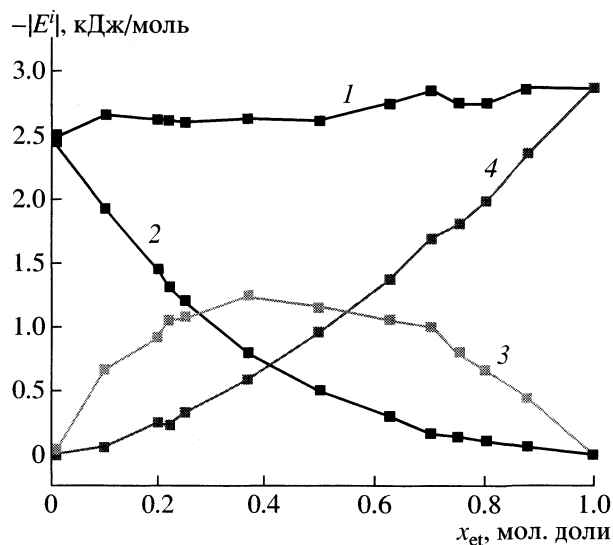


Рис. 1. Средние энергии взаимодействия в системе этанол–вода как функции содержания фракций этанола. Энергии взаимодействия: 1 – в растворе (E^{total}), 2 – между молекулами воды ($E^w - E^w$), 3 – между молекулами воды и этанола ($E^w - E^{\text{et}}$), 4 – между молекулами этанола ($E^{\text{et}} - E^{\text{et}}$).

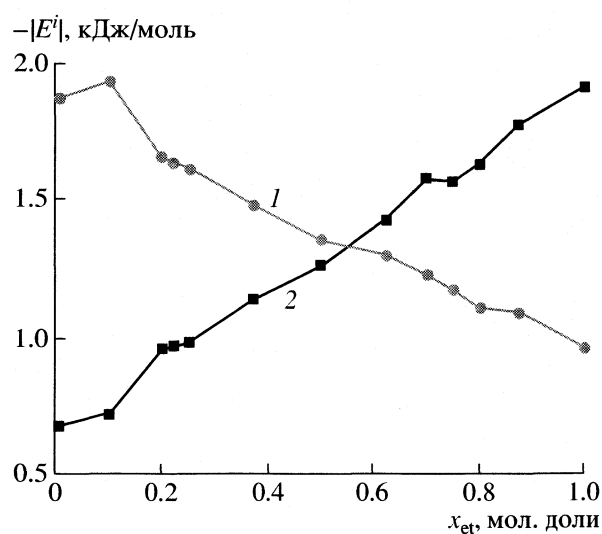


Рис. 2. Кулоновская (1) и леннард-джонсовая (2) составляющие средней энергии взаимодействия в системе этанол–вода как функции содержания фракций этанола.

лекулами воды в водном растворе при больших концентрациях этанола в воде свидетельствует о том, что в растворе преобладающими являются гидрофобные взаимодействия [8].

Как видно из рис. 1 при увеличении содержания этанола в воде происходит уменьшение средней энергии вода–вода ($E^w - E^w$). На рис. 2 представлены зависимости парциальных вкладов леннард-джонсово и кулоновской суммарных энергий взаимодействия в водном растворе этанола при изменении содержания этанола в системе. Из рис. 2. видно, что с увеличением концентрации этанола в водном растворе происходит снижение роли кулоновского и увеличения леннард-джонсовых взаимодействий между молекулами, что свидетельствует в свою очередь о возрастании роли гидрофобных взаимодействий между молекулами этанола при значительных концентрациях этанола в воде. В следствии этого, начиная с некоторой пороговой концентрации этанола в воде, происходит самообразование этанольных кластеров в воде. С другой стороны, при увеличении содержания этанола в водном растворе происходит увеличение средней энергии взаимодействия в системе (рис. 1), что также подтверждает высказанное выше предположение.

Представляется интересным определить значения порговых концентраций этанола в воде, при которых определяющую роль начинают играть процессы агрегации молекул одного сорта в растворе. Ответ на поставленную задачу может дать анализ структурных особенностей раствора

при различных значениях x_{et} (далее везде x_{et} в мол. долях).

Анализ структуры жидкости

Информация о локальной структуре жидкости может быть получена из анализа радиальных функций распределения (РФР), которые характеризуют вероятность нахождения частицы относительно “пробной” и дают информацию об образовании межмолекулярных связей.

РФР определяется выражением

$$G_{XY}(r, \Delta r) = \frac{V \langle \langle N(r, \Delta r) \rangle \rangle_M}{N 4\pi r^2 \Delta r}, \quad (2)$$

где $N(r, \Delta r)$ – число частиц в пространстве $(r - r + \Delta r)$, $4\pi r^2$ – объем сферической оболочки с исчезающим значением Δr . Пики РФР отождествляются с локальной межмолекулярной структурой жидкости.

Нами рассчитаны все возможные РФР для системы вода–этанол при $x_{et} = 0.1, 0.875$. Полученные в результате компьютерного эксперимента РФР представлены на рис. 3–5, где X и Y – атомы, которые принимают участие в межмолекулярном взаимодействии ($H^w, H^{\text{et}}, O^w, O^{\text{et}} \dots$). Согласно высказанному выше предположением, при достижении граничных концентраций должно наблюдаться изменение тенденций межмолекулярных взаимодействий в зависимости от значения x_{et} в растворе, которое и приведет к изменению его энергетических характеристик. Наиболее интересным представляется рассмотреть те взаимо-

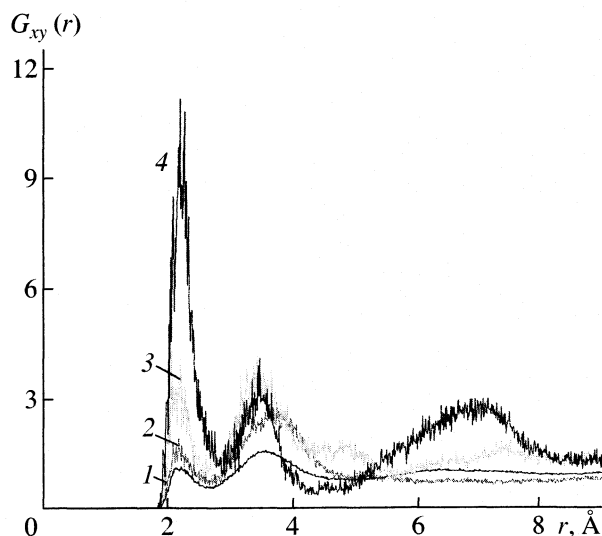


Рис. 3. РФР для взаимодействий между атомами молекул воды $O^w \dots H^w$ в растворе этанола при концентрациях этанола $x_{et} = 0.2$ (1), 0.7 (2), 0.8 (3), 0.875 мол. доли (4) при 300 К.

действия, которые принимают участие в образовании сильной межмолекулярной связи, а именно гидрофобные взаимодействия между молекулами воды $O^w \dots H^w$, взаимодействия между молекулами этанола $O^{et} \dots H^{et}$, а также взаимодействие между молекулами воды и этанола $O^w \dots H^{et}$, $O^{et} \dots H^w$.

Исследования раствора вода–этанол методом комбинационного рассеяния света [9, 10] показали существенное изменение формы низкочастотных колебательных спектров начиная с $x_{et} = 0.2$. Основываясь на этом экспериментальном факте, нами для исследования были выбраны следующие значения $x_{et} = 0.1, 0.2, 0.25, 0.37, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$.

На рис. 3 представлены полученные результаты для значений $x_{et} = 0.2, 0.7, 0.8, 0.875$. Значение функции $G_{XY}(r)$ для первого максимума увеличивается с увеличением содержания этанола в растворе, что свидетельствует о возрастании роли взаимодействий $O^w \dots H^w$ в первой гидратной сфере, размер которой остается неизменным и равен 2.7 Å. Существенные структурные изменения наблюдаются в третьей гидратной оболочке – с увеличением величины x_{et} изменяется положение третьего максимума (с 6.4 Å при $x_{et} = 0.2$ до 7.0 Å при $x_{et} = 0.875$) и увеличивается размер оболочки с 7.6 до 8.4 Å. Вторая гидратная оболочка не претерпевает существенных изменений – отсутствуют изменения формы функции $G_{XY}(r)$, положения второго максимума и минимума функций $G_{XY}(r)$. При $x_{et} = 0.875$ наблюдается не только узкий высокий первый максимум, но и существенный сдвиг положения третьего максимума (с 7.0 Å при $x_{et} = 0.875$ до 6.4 Å при $x_{et} = 0.5$).

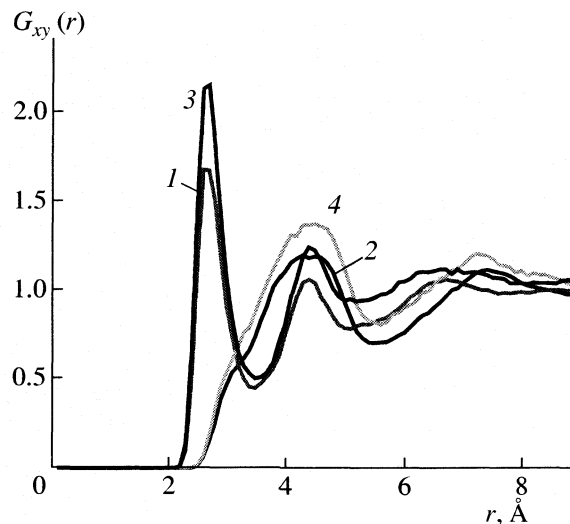


Рис. 4. РФР для взаимодействий между атомами молекул воды и этанола в растворе этанола при концентрациях этанола $x_{et} = 0.5$ (1, 2), 0.8 мол. доли (3, 4) при 300 К: 1, 3 – $O^{et} \dots H^w$; 2, 4 – $O^w \dots H^{et}$.

Для выяснения механизмов этого процесса рассчитаны РФР при промежуточных концентрациях $x_{et} = 0.7, 0.8$ (рис. 3). Увеличение значений значений $G_{XY}(r)$ соответствующих второму максимуму наблюдается до значений $x_{et} = 0.7$. При $x_{et} = 0.8$ значения $G_{XY}(r)$ для первого и второго максимумов функции совпадают.

Отметим, что при $x_{et} = 0.7$ не представляется возможным определить размер третьей сольватационной сферы. Взаимодействия $O^{et} \dots H^w$ и $O^w \dots H^{et}$ (рис. 4) имеют подобные тенденции при увеличе-

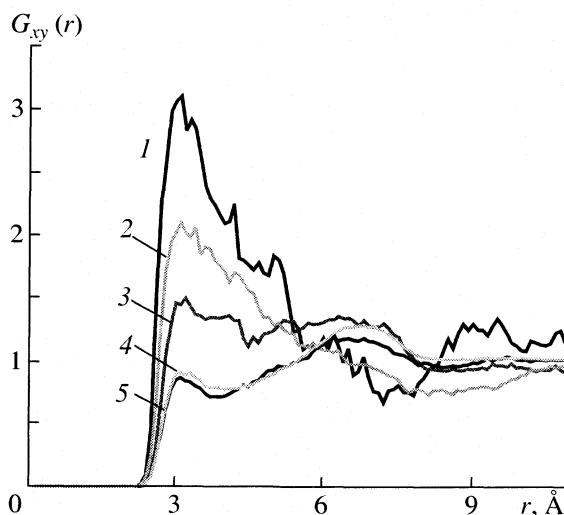


Рис. 5. РФР для взаимодействий между атомами молекул воды $O^{et} \dots C^{et}$ в растворе этанола при концентрациях этанола $x_{et} = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.22 (3), 0.5 (4), 0.8 мол. доли (5) при 300 К.

нии значений x_{et} , а именно происходит увеличение величин $G_{\text{XY}}(r)$ для первого и второго максимума функции. Для взаимодействия $\text{O}^{\text{w}} \dots \text{H}^{\text{et}}$ первый широкий максимум не изменяет своего положения и соответствует 4.4 Å, размеры первой и второй сольватационных оболочек не зависят от концентрации и соответственно равны 5.4 и 8.9 Å. Для взаимодействия $\text{O}^{\text{et}} \dots \text{H}^{\text{w}}$ первый узкий максимум наблюдается при 2.6 Å, размер первой сольватационной сферы равен 3.6 Å, а размер второй составляет 5.1 Å.

В случае взаимодействия молекул этанола между собой $\text{O}^{\text{et}} \dots \text{H}^{\text{et}}$ (рис. 5) поведение функции $G_{\text{XY}}(r)$ имеет две противоположные тенденции, которые могут быть рассмотрены в следующих интервалах: $0 < x_{\text{et}} \leq 0.5$ и $0.5 < x_{\text{et}} \leq 0.875$. При $0 < x_{\text{et}} \leq 0.5$ происходит уменьшение значения $G_{\text{XY}}(r)$ с увеличением значений x_{et} в следующем ряду: 0.1, 0.22, 0.2, 0.5. Положение первого максимума фиксируется при 3.0 Å. При $x_{\text{et}} = 0.22$ происходит резкое увеличение значения $G_{\text{XY}}(r)$ по сравнению с $x_{\text{et}} = 0.2$ и вид функции почти аналогичен виду $G_{\text{XY}}(r)$ при $x_{\text{et}} = 0.1$. В случаях при $x_{\text{et}} = 0.1, 0.22$ не существует возможности определить границы даже первой сольватационной сферы. Следует отметить, что при $x_{\text{et}} = 0.22$, согласно результатам [11], наблюдается минимум функции объемного отношения V/V_{ideal} , где V – это объем жидкости при данном x_{et} и 300 К, V_{ideal} – объем той же жидкости при идеальных условиях.

Таким образом, значение $x_{\text{et}} = 0.2$ является граничным для определения параметров второй сольватной оболочки. При концентрациях $x_{\text{et}} = 0.2$ определяющим является взаимодействие молекул этанола с молекулами воды, взаимодействие молекул этанола между собой определяется в этом диапазоне концентраций дальнедействующими взаимодействиями. В области концентраций $0.2 < x_{\text{et}} < 0.5$ постепенно возрастает роль взаимодействия молекул этанола между собой, что и приводит к образованию этанольных ассоциатов в растворе.

В области значений $0.5 \leq x_{\text{et}}$ представляется возможным проводить анализ положений первого и второго максимумов $G_{\text{XY}}(r)$, первого минимума функции $G_{\text{XY}}(r)$ и размеров сольватационных оболочек. При дальнейшем увеличении величины x_{et} (рис. 5) значения $G_{\text{XY}}(r)$ уменьшаются незначительно. Следует заметить, что наблюдаемый сдвиг положения первого максимума фиксируется в рамках погрешности определения расстояний, которая составляет 0.1 Å.

Анализ водородных связей

Положение первого максимума РФР зависит от длины межмолекулярной связи, образуемой взаимодействующими молекулами. Из анализа

РФР (рис. 3–5) видно, что в растворе этанол–вода образуются устойчивые водородные связи между молекулами воды $\text{O}^{\text{w}}\text{--H}^{\text{w}}$, этанола $\text{O}^{\text{et}}\text{--C}^{\text{et}}$ и между молекулами воды и этанола $\text{O}^{\text{w}}\text{--H}^{\text{et}}$, $\text{O}^{\text{et}}\text{--H}^{\text{w}}$. При анализе нами использовался следующий критерий водородной связи: расстояние между ближайшими взаимодействующими соседними атомами кислорода $r(\text{O} \dots \text{O})$ должно быть меньше 3.5 Å, длина водородной связи определялась как минимальное расстояние между $\text{O} \dots \text{H}$ из всех возможных межмолекулярных расстояний [12].

Согласно (1) средняя энергия взаимодействия является суммой леннард-джонсовой и кулоновской составляющих. Кулоновская составляющая является определяющей в случае использования оптимизованных модельных потенциалов для жидкостей. В случае использования OPLS-потенциалов водородные связи в водных растворах в основном представляются посредством кулоновского взаимодействия между отрицательно заряженными кислородом воды и положительно заряженными водородом молекул в растворе. Поэтому следует ожидать, что наиболее сильным является взаимодействие между отрицательно заряженным кислородом и положительным водородом молекулы воды. Взаимодействия между $\text{O}^{\text{w}} \dots \text{H}^{\text{et}}$, $\text{O}^{\text{et}} \dots \text{H}^{\text{w}}$ должны быть значительно слабее. Взаимодействие $\text{O}^{\text{et}} \dots \text{H}^{\text{et}}$ будет наиболее слабым в изучаемом ряду. Подобные предположения справедливы и для устанавливаемых посредством этих взаимодействий водородных связей.

Полученные значения $G_{\text{XY}}(r)$ подтверждают справедливость указанных выше высказываний. Наиболее интересным является поведение величин $G_{\text{XY}}(r)$, полученных для взаимодействия между молекулами воды. Установлено, что при $x_{\text{et}} \leq 0.2$ преобладают устойчивые водородные связи $\text{O}^{\text{w}} \dots \text{H}^{\text{w}}$ с длиной 3.6 Å. При $0.2 \leq x_{\text{et}} \leq 0.5$ одинакова вероятность установления водородных связей $\text{O}^{\text{w}}\text{--H}^{\text{w}}$ с длиной 3.6 и 2.3 Å. При дальнейшем увеличении $0.5 \leq x_{\text{et}} \leq 0.7$ преобладающей вновь является тенденция установления водородных связей с длиной 3.6 Å. При дальнейшем увеличении $0.8 \leq x_{\text{et}} \leq 0.875$ преобладающими являются водородные связи с длиной 2.3 Å. Таким образом, как при малом $x_{\text{et}} \leq 0.2$, так и при большом $0.8 \leq x_{\text{et}}$ количестве мол. долей этанола в воде между молекулами воды преобладающими являются гидрофобные взаимодействия, которые приводят к ассоциации молекул воды между собой. При $0.8 \leq x_{\text{et}}$ происходит сжатие сетки водородных связей между молекулами воды в растворе, относительно сетки водородных связей чистой воды.

Гидрофобные взаимодействия между молекулами этанола в воде также приводят к ассоциации молекул этанола между собой при значениях $x_{\text{et}} = 0.2$. Длина водородной связи между молекулами этанола составляет 3.0 Å. При увеличении числа

мол. долей этанола $0.2 \leq x_{\text{et}} \leq 0.5$ равновероятным является взаимодействия как с молекулами воды так и с молекулами этанола. В случае $0.5 \leq x_{\text{et}} \leq 0.875$ наиболее вероятным является установление водородной связи $\text{O}^{\text{et}} \dots \text{H}^{\text{et}}$ с намного большей длиной, чем в предыдущем случае. Значение $x_{\text{et}} = 0.2$ в случае связи $\text{O}^{\text{et}} \dots \text{H}^{\text{et}}$ как и в случае связи $\text{O}^{\text{w}} - \text{H}^{\text{w}}$ является пороговым, так как при достижении $x_{\text{et}} = 0.2$ начинают равную роль играть взаимодействия между ближайшими и относительно далеко расположенными молекулами этанола друг от друга. Как и следовало ожидать, вероятность образования связей между молекулами воды и этанола возрастает пропорционально возрастанию концентрации этанольных молекул в растворе. Наиболее вероятным является установление водородной связи $\text{O}^{\text{et}} - \text{H}^{\text{w}}$ с длиной 2.7 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiselev M., Noskov S. // J. Mol. Graphics Modell. 2001. V. 19. № 5. P. 412.
2. Matsumoto M., Gubbins K.E. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 1. P. 1981.
3. Allen M.P., Tildesley D.Y. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarenton Press, 1981. 620 p.
4. Timmermans J. Physical-Chemical Constants of Binary Systems. V. 4. London: Inter-science Publishers LTD, 1978. 1320 p.
5. Tanaka H. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2627.
6. Jorgansen W. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 335.
7. Gomide Freitas L.K., Cordeiro J. // J. of Molecular Liquids. 1999. V. 79. P. 1.
8. Wiggins P.W. // Physics A. 1997. V. 238. P. 113.
9. Amo Y., Tominaga Y. // Chem. Phys. Letters. 2000. V. 320. P. 703.
10. Egashira E., Nishi N. // J. Chem. Phys. B. 1998. V. 102. P. 4054.
11. Petong P., Pottel R., Kaatze U. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 7420.
12. Caldwell J.W., Kollman P.A. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6208.

КЛАСТЕРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ И МЕТОД КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ МНОГОСПИНОВЫХ СИСТЕМ

© 2004 г. С. И. Кубарев*, И. С. Кубарева**

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

**Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 14.04.2003 г.

Новый приближенный метод расчета термодинамических функций для многоспиновых систем рассмотрен на примере простейших изинговских решеток. Идея метода основана на гипотезе о том, что энергия Гельмгольца системы получается при усреднении по решетке энергии Гельмгольца кластеров. Статистическая сумма кластера вычислена следующим образом: по узлам, составляющим его ядро, произведено обычное вычисление шпура, а по узлам ближайшего окружения усреднение – с весом. В качестве веса введены некоторые случайные коррелированные функции. Предположено, что соответствующие им корреляционные функции и содержат корреляцию между спинами, т.е. учитывают какие-то элементы дальнего порядка. Рассмотрены два кластера: одно и двухядерный, и сформулированы два подхода. В первом для определения неизвестных параметров использован вариационный принцип. Во втором-введены временные спиновые корреляционные функции. Необходимые уравнения для определения параметров получены из граничных условий для временных корреляционных функций. Отмечено, что оба подхода уже в нулевом приближении эквивалентны приближению Бете–Пайерлса.

Наиболее простой многоспиновой системой, сравнительно хорошо изученной и допускающей фазовый переход, является модель Изинга. Эта модель может быть применена к проблемам ферро- и антиферромагнетизма, теории бинарных сплавов, решеточной теории жидкости, адсорбции и абсорбции, теории конденсации. Неугасающий интерес к модели Изинга обусловлен, прежде всего, надеждой построить на ее основе микроскопическую теорию фазовых переходов. Ссылки на эту модель можно найти в любом учебнике по статистической физике, в любой монографии, посвященной магнитным явлениям. Наиболее полный обзор, не потерявший актуальности и в настоящее время, принадлежит Домбу [1]. Обзор различных методов исследования этой модели можно найти также в [2–7]. Основная задача в этой модели состоит в расчете термодинамических функций. Стандартные подходы к решению этой задачи, восходящие еще к Онсагеру [8], основываются на том или ином способе прямого расчета статистической суммы. Несмотря на кажущуюся простоту модели, точные аналитические выражения для намагниченности, статистической суммы, энергии Гельмгольца и др. получены только для одномерной модели и в случае нулевого магнитного поля для двухмерных решеток. Для трехмерных решеток аналитическое решение неизвестно даже для нулевого магнитного поля.

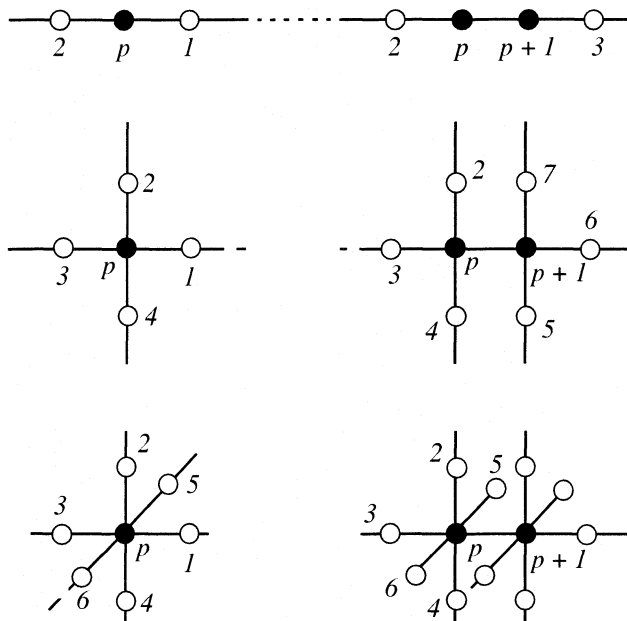
Получение решения в ненулевом магнитном поле даже для двухмерной модели позволило бы

сделать шаг вперед в теории фазовых переходов. А, следовательно, можно было бы ожидать новых результатов в областях, далеко выходящих за рамки модели Изинга. Получение аналитических решений для трехмерных моделей Изинга позволило бы по-новому рассмотреть проблему конденсации, ферро- и антиферромагнетизма и др. Поэтому поиск новых подходов для решения проблемы Изинга остается актуальной задачей. Актуальным также является и поиск новых приближенных методов рассмотрения многоспиновых систем. Наконец, исследование модели Изинга для двух- и трехмерных систем может оказаться полезным при постановке такой проблемы химической физики, как проблемы кинетики элементарных процессов в разнообразных химических реакциях, протекающих в среде, термодинамические параметры которой близки к критическим. Действительно, протекание разнообразных химических процессов в значительной степени зависит от состояния среды, в которой происходят эти процессы. Влияние термодинамических параметров, вязкости, коэффициента диффузии на скорость и направление того или иного процесса может оказаться решающим. На скорости химических реакций сильное влияние оказывает и конкретная молекулярная структура среды. Однако существует такая окрестность некоторой термодинамической точки, в которой среда находится в особом состоянии. Это околоскритическая окрестность. В данном случае можно говорить о

некой универсальности свойств вблизи критической точки.

В различных по молекулярному строению средах в этой окрестности значений термодинамических параметров сильно меняется характер подвижности, отмечаются значительные флуктуации для энергии и плотности, изменяются времена релаксации различных процессов, резко возрастает радиус корреляции. Поэтому можно предположить, что в окрестности критической точки протекание большинства элементарных процессов будет характеризоваться новыми особенностями. Учитывая универсальность свойств среды в околоскритической области, можно предположить, что модель Изинга будет идеальной для аппроксимации такой среды. Вероятно, особенно интересной будет такая аппроксимация для задач спиновой химии. С нашей точки зрения, одной из первых здесь была бы задача о поведении геминальной радикальной пары в околоскритической среде.

Известно, что в окрестности критических точек в жидкостях заметно замедляются диффузионные процессы, что могло бы непосредственно проявиться в ходе химической реакции. Первое сообщение о наблюдении критического замедления реакции рекомбинации радикалов [9] связывалось с уменьшением коэффициента диффузии при приближении к критической точке. В последующих работах [10, 11] показано, что ситуация в окрестности критической точки значительно более сложная. Оказалось, что для замедления химической реакции вблизи критической точки необходимо выполнение дополнительных довольно жестких условий. С другой стороны, рекомбинация радикалов очень чувствительна к молекулярному движению окружения. Поэтому применение высокочувствительных методов исследования таких процессов как рождение геминальной радикальной пары (РП), движения радикалов в клетке, рекомбинации или диссоциации РП может оказаться очень перспективным для исследования молекулярной динамики в окрестности критической точки. Одним из таких методов является метод РИДМР [12–16]. (РИДМР–аббревиатура от RYDMR:–Reaction Yield Detected Magnetic Resonance). Исследование с помощью этого метода рекомбинации геминальных РП, находящихся в среде в условиях, близких к критическим, может привести к новому способу изучения молекулярной динамики. Уже этот далеко не полный перечень проблем и задач, теснейшим образом связанных с проблемой Изинга, показывает, насколько актуальными являются поиски как точных, так и приближенных новых подходов к проблеме Изинга.



Кластеры первого и второго порядков для простейших изинговских решеток.

В настоящей работе рассматривается одна из таких попыток построения нового подхода, в котором магнитное поле вводится с самого начала. Предлагаемый метод основывается на рассмотрении простейших кластеров в изинговской решетке и в какой-то степени напоминает как методы вычисления химического потенциала [5], так и методы, основанные на приближении постоянной связи [7]. Но имеются и существенные отличия. Кластерные суммы состояний и кластерные временные спиновые корреляционные функции рассматриваются как не полностью усредненные величины и при их вычислении используется аппарат случайных функций [17]. Иными словами, с самого начала рассматривается не изолированный кластер, а кластер, погруженный в бесконечную решетку. Влияние решетки проявляется в том, что усреднение по узлам ближайшего окружения производится с весом, в качестве которого и вводятся некоторые случайные коррелированные функции. Естественно, что новый метод проверяется на примере одномерной модели, для которой известно точное решение. Рассматриваются решетки, в которых спины взаимодействуют только с ближайшими соседями, причем ближайшие соседи не связаны прямым взаимодействием. На рисунке изображены типы решеток, для которых и будет предлагаться метод расчета основных термодинамических функций.

МЕТОД КЛАСТЕРОВ ДЛЯ МОДЕЛИ ИЗИНГА

Гамильтониан модели Изинга запишем в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -H \sum_p S_p^z - \frac{\varepsilon}{2} \sum_{p,g} S_p^z S_{p+g}^z = \\ &= -\frac{H}{2} \sum_p \Delta_p - \frac{\varepsilon}{8} \sum_{p,g} \Delta_p \Delta_{p+g}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь для удобства введено обозначение $\Delta_p = 2S_p^z$, H – напряженность магнитного поля, ε – обменный интеграл.

На рисунке изображены кластеры первого и второго порядков. Под кластером первого порядка понимается один узел решетки, занятый спиновым оператором Δ_p , (черный кружок на рисунке), окруженный квазиоператорами u_{p+g} (белые кружки на рисунке). Аналогично кластер второго порядка – это два спина, связанные прямым взаимодействием (черные кружки), окруженные квазиоператорами (белые кружки). Таким образом, для гамильтонианов кластеров получаем

$$\mathcal{H}_p^{(1)} = -\frac{H}{2} \Delta_p - \frac{\varepsilon}{4} \Delta_p \sum_g u_{p+g}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{p,p+1}^{(2)} &= -\frac{H}{2} (\Delta_p + \Delta_{p+1}) - \frac{\varepsilon}{4} \Delta_p \Delta_{p+1} - \\ &- \frac{\varepsilon}{4} \Delta_p \sum_{g_p} \hat{u}_{p+g_p} - \frac{\varepsilon}{4} \Delta_{p+1} \sum_{g_{p+1}} \hat{u}_{p+1+g_{p+1}}. \end{aligned} \quad (3)$$

По своим квантово-механическим свойствам квазиоператоры u_{p+g} ничем не отличаются от операторов Δ_{p+g} , отличие проявляется только при усреднении. Статистическая сумма для модели Изинга $Q = \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H})$. Ее расчет предполагает прямое суммирование, в котором каждый из операторов Δ_p , входящий в (1), принимает значения ± 1 с весом, равным единице для каждого узла p .

В кластерном подходе вычисляются статсуммы кластеров:

$$\begin{aligned} Q_p^{(1)} &= \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)}) = \\ &= \text{Sp} \exp \left[\left(\beta H/2 + K \sum_g \hat{u}_{p+g} \right) \Delta_p \right], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} Q_{p,p+1}^{(2)} &= \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_{p,p+1}^{(2)}) = \text{Sp} \exp \left[\Delta_p \left(\frac{\beta H}{2} + \right. \right. \\ &+ K \sum_{g_p} u_{p+g_p} \left. \right) + \Delta_{p+1} \left(\beta H/2 + K \sum_{g_{p+1}} u_{p+1+g_{p+1}} \right) + \\ &\left. \left. + K \Delta_p \Delta_{p+1} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где $\beta \varepsilon = 4K$.

При вычислении (4) и (5) предполагается обычное взятие шпура по черным точкам, по белым точкам шпур вычисляется с весом, в качестве которого выбираются некоторые коррелированные между собою случайные функции. Предполагается также операция усреднения по этим случайным функциям. В результате получаем:

$$\begin{aligned} Q_p^{(1)} &= \text{Sp} \left[\text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g} \right) + \Delta_p \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} + \right. \right. \\ &+ K \sum_g u_{p+g} \left. \left. \right) \right] = \text{Sp}_u \left[\exp \left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g} \right) + \right. \\ &+ \exp \left(-\frac{\beta H}{2} - K \sum_g u_{p+g} \right) \left. \right] = \exp \left(\frac{\beta H}{2} \right) \times \\ &\times \left\langle \prod_g (a_g e^K + b_g e^{-K}) \right\rangle + \exp \left(-\frac{\beta H}{2} \right) \times \\ &\times \left\langle \prod_g (a_g e^{-K} + b_g e^K) \right\rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь a_g, b_g – весовые случайные коррелированные функции, отвечающие, соответственно, значениям $u_{p+g} = \pm 1$. Для дальнейшего удобно ввести обозначения

$$x_g = a_g e^K + b_g e^{-K}, \quad y_g = a_g e^{-K} + b_g e^K. \quad (7)$$

В результате получаем:

$$Q_p^{(1)} = \exp \left(\frac{\beta H}{2} \right) \left\langle \prod_g x_g \right\rangle + \exp \left(-\frac{\beta H}{2} \right) \left\langle \prod_g y_g \right\rangle. \quad (8)$$

С помощью аналогичных вычислений можно показать, что

$$\begin{aligned} Q_{p,p+1}^{(2)} &= e^K \left\{ e^{\beta H} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} x_{g_p} x_{g_{p+1}} \right\rangle + \right. \\ &+ e^{-\beta H} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} y_{g_p} y_{g_{p+1}} \right\rangle \left. \right\} + \\ &+ e^{-K} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} x_{g_p} y_{g_{p+1}} + \prod_{g_p, g_{p+1}} y_{g_p} x_{g_{p+1}} \right\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Кластерные статсуммы, вообще говоря, зависят от индекса узла решетки. Основной нашей гипотезой будет предположение, что точная статсум-

ма решетки и кластерные статсуммы связаны соотношением

$$\ln Q_{\text{точн}} = (1/N) \sum \ln Q_p^{(1)} = (1/2N) \sum \ln Q_{p,p+1}^{(2)} \quad (10)$$

Таким образом предполагается, что энергия Гельмгольца кластера является не полностью усредненной величиной, а точная энергия Гельмгольца системы в расчете на один спин, может быть получена только после усреднения по решетке. Существенно заметить, что равенство $(Q^{(1)})^2 = Q^{(2)}$ получается из (10) только в случае, когда статсумма кластера не зависит от номера узла p .

Выражение для кластерного среднего от оператора Δ_p (для кластера первого порядка) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \langle \Delta_p \rangle^{(1)} &= \frac{\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]}{\text{Sp}[\exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]} = \\ &= \frac{e^{\frac{\beta H}{2}} \left\langle \prod_g x_g \right\rangle - e^{-\frac{\beta H}{2}} \left\langle \prod_g y_g \right\rangle}{e^{\frac{\beta H}{2}} \left\langle \prod_g x_g \right\rangle + e^{-\frac{\beta H}{2}} \left\langle \prod_g y_g \right\rangle}. \end{aligned} \quad (11)$$

Так как

$$\begin{aligned} \text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})] &= \text{Sp} \left\{ \Delta_p \exp \left[\left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g} \right) \Delta_p \right] \right\} = \text{Sp} \left\{ \Delta_p \text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g} \right) \right\} = \\ &= 2 \text{Sp}_u \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g} \right) = \quad (11a) \\ &= \left\langle \exp \left(\frac{\beta H}{2} \right) \prod_g (a_g e^K + b_g e^{-K}) - \right. \\ &\quad \left. - \exp \left(-\frac{\beta H}{2} \right) \prod_g (a_g e^{-K} + b_g e^K) \right\rangle = \\ &= e^{\frac{\beta H}{2}} \left\langle \prod_g x_g \right\rangle - e^{-\frac{\beta H}{2}} \left\langle \prod_g y_g \right\rangle. \end{aligned}$$

Аналогично, для кластера второго порядка

$$\begin{aligned} \langle \Delta_p \rangle^{(2)} &= \frac{\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_{p,p+1}^{(2)})]}{\text{Sp}[\exp(-\beta \mathcal{H}_{p,p+1}^{(2)})]} = \\ &= \frac{e^{K+\beta H} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} x_{g_p} x_{g_{p+1}} \right\rangle - e^{K-\beta H} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} y_{g_p} y_{g_{p+1}} \right\rangle}{e^{K+\beta H} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} x_{g_p} x_{g_{p+1}} \right\rangle + e^{K-\beta H} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} y_{g_p} y_{g_{p+1}} \right\rangle + e^{-K} \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} x_{g_p} y_{g_{p+1}} + \prod_{g_p, g_{p+1}} y_{g_p} x_{g_{p+1}} \right\rangle}. \end{aligned} \quad (12)$$

Заметим, что точно такие же выражения для кластерных средних (11) и (12) могут быть получены и из (10). В точном соответствии с (10) можно полагать, что

$$\langle \Delta_p \rangle = \langle \Delta \rangle = \frac{1}{N} \sum_p \langle \Delta_p \rangle^{(1)} = \frac{1}{N} \sum_p \langle \Delta_p \rangle^{(2)}. \quad (13)$$

Полученные общие выражения, по нашему предположению, пригодны для любой из рассматриваемых решеток. Различие должно проявляться

только в характере случайных процессов, аппроксимирующих влияние окружения на кластер в решетке. Естественно поэтому проверить предлагаемый метод на одномерной модели Изинга.

ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Учитывая обозначения на рисунке и выражения для кластерных статсумм и средних, получаем в случае одномерной модели

$$Q_p^{(1)} = \exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) \langle x_1 x_2 \rangle + \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right) \langle y_1 y_2 \rangle, \quad (14)$$

$$\langle \Delta_p \rangle^{(1)} = \frac{\exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) \langle x_1 x_2 \rangle - \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right) \langle y_1 y_2 \rangle}{\exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) \langle x_1 x_2 \rangle + \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right) \langle y_1 y_2 \rangle}, \quad (15)$$

$$Q_{p,p+1}^{(2)} = e^{K+\beta H} \langle x_2 x_3 \rangle + e^{K-\beta H} \langle y_2 y_3 \rangle + e^{-K} (\langle x_2 y_3 \rangle + \langle y_2 x_3 \rangle), \quad (16)$$

$$\langle \Delta_p \rangle^{(2)} = \frac{e^{K+\beta H} \langle x_2 x_3 \rangle - e^{K-\beta H} \langle y_2 y_3 \rangle}{e^{K+\beta H} \langle x_2 x_3 \rangle + e^{K-\beta H} \langle y_2 y_3 \rangle + e^{-K} (\langle x_2 y_3 \rangle + \langle y_2 x_3 \rangle)}. \quad (17)$$

Спецификой одномерной модели является отсутствие корреляции между белыми кружками в соответствующих кластерах. Действительно, по черным точкам производится взятие шнура, что эквивалентно разрыву соответствующей связи. Для одномерной модели вычисление шнура по любому узлу эквивалентно разрыву бесконечной цепочки на две полубесконечные, никак не связанные между собою. Поэтому, вводя обозначения:

$$\langle x_p \rangle = x, \quad \langle y_p \rangle = y, \quad \eta = y/x, \quad (18)$$

получим:

$$\begin{aligned} Q_p^{(1)} &= x^2 \exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) + y^2 \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right) = \\ &= x^2 \left[\exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) + \eta^2 \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right) \right], \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta_p \rangle^{(1)} &= \frac{x^2 \exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) - y^2 \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right)}{x^2 \exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) + y^2 \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right)} = \\ &= \frac{1 - \eta^2 \exp(-\beta H)}{1 + \eta^2 \exp(-\beta H)}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} Q_{p,p+1}^{(2)} &= e^K (x^2 e^{\beta H} + y^2 e^{-\beta H}) + 2xy e^{-K} = \\ &= x^2 (e^{K+\beta H} + \eta^2 e^{K-\beta H} + 2\eta e^{-K}), \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta_p \rangle^{(2)} &= \frac{e^K (x^2 e^{\beta H} - y^2 e^{-\beta H})}{x^2 (e^{K+\beta H} + \eta^2 e^{K-\beta H} + 2\eta e^{-K})} = \\ &= \frac{1 - \eta^2 e^{-2\beta H}}{1 + \eta^2 e^{-2\beta H} + 2\eta e^{-(2K+\beta H)}} \end{aligned} \quad (22)$$

Заметим, что для одномерной модели кластерные статсуммы и средние не зависят от индекса узла, т.е., в этом случае из (10) и (13) получаем два уравнения для определения двух неизвестных параметров x и y .

$$\langle \Delta \rangle = \langle \Delta_p \rangle^{(1)} = \langle \Delta_p \rangle^{(2)}, \quad (23)$$

$$(Q^{(1)})^2 = Q^{(2)}. \quad (24)$$

Первое из этих уравнений приводит к уравнению для параметра η

$$\eta^2 + \eta e^{2K} (e^{\beta H} - 1) - e^{\beta H} = 0, \quad (25)$$

решение которого имеет вид:

$$\eta = \exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) \left[\left(1 + e^{4K} \operatorname{sh}^2 \frac{\beta H}{2}\right)^{1/2} - e^{2K} \operatorname{sh} \frac{\beta H}{2} \right]. \quad (26)$$

Подстановка его в (20) приводит к результату

$$\langle \Delta_p \rangle = \frac{\operatorname{sh}(\beta H/2)}{\left(e^{-4K} + \operatorname{sh}^2 \frac{\beta H}{2}\right)^{1/2}}, \quad (27)$$

который совпадает с точным результатом для одномерной модели.

Исключая x из уравнения (24), получаем выражение для статсуммы в расчете на один узел:

$$\begin{aligned} Q^{(1)} &= \frac{e^K (e^{\beta H} + \eta^2 e^{-\beta H}) + 2\eta e^{-K}}{\exp(\beta H/2) + \eta^2 \exp(-\beta H/2)} = \\ &= e^K \operatorname{ch}\left(\frac{\beta H}{2}\right) + e^{-K} \left(1 + e^{4K} \operatorname{sh}^2 \frac{\beta H}{2}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (28)$$

Выражение (28) также совпадает с точным значением статсуммы для одномерной модели Изинга. Таким образом, предлагаемый метод ведет к точному результату для одномерной модели Изинга.

Этих же результатов можно добиться, сформулировав вариационный принцип для расчета интересующих нас величин. Исключая параметр x из уравнения (24), получаем, что статсумма кластера первого порядка зависит от параметра η (см.(28). Объявляя этот параметр вариационным,

определяем его из уравнения: $\frac{\partial Q^{(1)}}{\partial \eta} = 0$. Легко видеть, что в результате для параметра η получается уравнение, полностью совпадающее с уравнением (25).

О ВАРИАЦИОННОМ ПРИНЦИПЕ ДЛЯ МОДЕЛИ ИЗИНГА

Полученный только что результат может быть обобщен для решетки с произвольным чис-

лом ближайших соседей γ при условии, что ближайшие соседи не связаны прямым взаимодействием. Введем случайные функции ξ_g и ζ_g , определяемые равенствами

$$x_g = x\xi_g, \quad y_g = y\zeta_g, \quad \langle \xi_g \rangle = 1, \quad \langle \zeta_g \rangle = 1.$$

Тогда статсуммы для кластеров первого и второго порядков могут быть записаны в виде:

$$Q_p^{(1)} = x^\gamma M_1, \quad Q_{p,p+1}^{(2)} = x^{2(\gamma-1)} M_2, \quad (29)$$

где

$$M_1 = \exp\left(\frac{\beta H}{2}\right) \left\langle \prod_{g_p} \xi_{g_p} \right\rangle + \eta^\gamma \exp\left(-\frac{\beta H}{2}\right) \left\langle \prod_{g_p} \zeta_{g_p} \right\rangle,$$

$$M_2 = \exp(K + \beta H) \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} \xi_{g_p} \right\rangle + \eta^{2(\gamma-1)} \times$$

$$\times \exp(K - \beta H) \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} \zeta_{g_p} \right\rangle + e^{-K} \eta^{\gamma-1} \times$$

$$\times \left\langle \prod_{g_p, g_{p+1}} \xi_{g_p} \zeta_{g_{p+1}} + \prod_{g_p, g_{p+1}} \zeta_{g_p} \xi_{g_{p+1}} \right\rangle.$$

Учитывая (10), запишем:

$$\begin{aligned} \ln Q &= \gamma \ln x + \frac{1}{N} \sum_p \ln M_1 = \\ &= (\gamma - 1) \ln x + \frac{1}{2N} \sum_p \ln M_2. \end{aligned} \quad (30)$$

Откуда получаем, что

$$\ln x = \frac{1}{N} \sum_p \left(\frac{1}{2} \ln M_2 - \ln M_1 \right)$$

и

$$\ln Q = \frac{1}{N} \sum_p \left[\frac{\gamma}{2} \ln M_2 - (\gamma - 1) \ln M_1 \right]. \quad (31)$$

Рассматривая параметр η в качестве вариационного параметра, получаем первое уравнение

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \ln Q = \frac{1}{N} \sum_p \left[\frac{\gamma}{2} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln M_2 - (\gamma - 1) \frac{\partial}{\partial \eta} \ln M_1 \right] = 0. \quad (32)$$

Вторым уравнением может быть условие (13). Другие недостающие уравнения могут быть получены при варьировании $\ln Q$ по другим параметрам, возникающим при усреднении по случайным функциям.

Если для одномерной модели отсутствие корреляции между белыми кружками в кластерах ка-

жется естественным, то для плоских и пространственных решеток вычисление шнура по черным кружкам не может разорвать косвенных связей между всеми белыми кружками. Поэтому пренебрежение корреляцией в этом случае должно вести к некоторой приближенной процедуре. И действительно, такое пренебрежение эквивалентно для всех этих решеток приближению Бете–Пайерлса [4]. Покажем, что в этом приближении из вариационного принципа следует хорошо известное выражение для критической точки при $H = 0$. Действительно, приближение Бете–Пайерлса эквивалентно тому, что $\xi_g = \zeta_g = 1$, а, следовательно, M_1 и M_2 не зависят от индекса узла. Поэтому уравнение (32), как легко показать, ведет к соотношению

$$e^{-2K} \frac{1}{\eta} = \frac{1 - \eta^{\gamma-2}}{1 - \eta^\gamma}.$$

По физическому смыслу при $T = T_c$, $x = y$, $\eta = 1$. Раскрывая неопределенность, окончательно получаем

$$\exp(-2K_c) = (\gamma - 2)/\gamma. \quad (33)$$

Рассмотренный выше подход основан на исследовании двух простейших кластеров. Его недостатком является достаточно большая громоздкость, которая видна уже на примере квадратной изинговской решетки. К достоинствам же его можно отнести то, что он позволяет сформулировать вариационный подход. В принципе это снимает хорошо известную старую трудность, когда число неизвестных параметров оказывалось больше числа уравнений для них. Однако вопрос обоснования метода еще остается открытым, хотя то, что в нулевом приближении он совпадает с приближением Бете–Пайерлса внушает некоторый оптимизм. Обоснование метода может быть получено, если дополнить его рассмотрением спиновых корреляционных функций или функций Грина, вычисленных для рассмотренных выше кластеров.

МЕТОД КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ И ФУНКЦИЙ ГРИНА ДЛЯ МОДЕЛИ ИЗИНГА

Метод корреляционных функций для произвольных статистических систем, как известно, приводит к бесконечной системе зацепляющихся уравнений, содержащих корреляционные функции (КФ) более высокого порядка, чем исходная КФ. Замечательно, что модель Изинга является тем редким примером, когда такая система оказывается конечной. С помощью перестановочных соотношений для спиновых операторов и уравнений движения для КФ удается получить ряд точных соотношений для этих функций (изящнее и проще это можно сделать с помощью

функций Грина). К сожалению, число неизвестных КФ оказывается больше числа точных соотношений, поэтому, строго говоря, не удастся получить

точного решения даже для одномерной модели.

Для системы с гамильтонианом \mathcal{H} (см. (1)) простейшая КФ имеет вид:

$$\langle S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle = \frac{\text{Sp}[\exp(i\mathcal{H}t)S_p^+\exp(-i\mathcal{H}t)S_p^-\exp(-\beta\mathcal{H})]}{\text{Sp}\exp(-\beta\mathcal{H})} = \frac{\Gamma_p(t)}{Q}. \quad (34)$$

(Здесь и далее принята система единиц, в которой $\hbar = 1$, а $S_p^+(t)$ определяется следующим выражением: $S_p^+(t) = \exp(i\mathcal{H}t)S_p^+\exp(-i\mathcal{H}t)$.)

Очевидно, что $\Gamma_p(0) + \Gamma_p(-i\beta) = Q$, где Q точная статсумма.

По аналогии с (34) введем кластерную КФ:

$$\langle S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle^{(1)} = \frac{\text{Sp}[\exp(i\mathcal{H}_p^{(1)}t)S_p^+\exp(-i\mathcal{H}_p^{(1)}t)S_p^-\exp(-\beta\mathcal{H}_p^{(1)})]}{\text{Sp}\exp(-\beta\mathcal{H}_p^{(1)})} = \frac{\Gamma_p^{(1)}(t)}{Q_p^{(1)}}. \quad (35)$$

Выражение для $\langle S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle^{(2)}$ может быть получено из (35) заменой $\mathcal{H}_p^{(1)}$ на $\mathcal{H}_{p,p+1}^{(2)}$. Напомним, что под операцией Sp в формуле (35) мы понимаем обычное вычисление шпура по черным точкам и суммирование с весовыми функциями по белым точкам с последующим усреднением по случайным функциям. (См. рисунок).

Точное уравнение движения для спинового оператора $S_p^+(t)$ имеет вид:

$$i\frac{dS_p^+}{dt} = HS_p^+ + \varepsilon S_p^+ \sum_g S_{p+g}^Z. \quad (36)$$

Решение его (это исключительное свойство модели Изинга):

$$S_p^+(t) = S_p^+(0) \exp\left(-iHt - i\varepsilon t \sum_g S_{p+g}^Z\right). \quad (37)$$

Соответственно, для кластера первого порядка

$$(S_p^+(t))^{(1)} = S_p^+(0) \exp\left(-iHt - \frac{i\varepsilon t}{2} \sum_g u_{p+g}\right).$$

В результате получаем

$$\begin{aligned} \Gamma_p^{(1)}(t) &= \text{Sp}\{S_p^+(t)S_p^-(0)\exp(-\beta\mathcal{H}_p^{(1)})\} = \\ &= \text{Sp}\left\{S_p^+(0)S_p^-(0)\exp\left(-iHt - \frac{i\varepsilon t}{2} \sum_g u_{p+g}\right) \times \right. \\ &\times \left. \exp\left[\Delta_p \left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g}\right)\right]\right\} = \text{Sp}\left\{\frac{1}{2}(1 + \Delta_p) \times \right. \end{aligned}$$

$$\times \exp\left(-iHt - \frac{i\varepsilon t}{2} \sum_g u_{p+g}\right) \left[\text{ch}\left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g}\right) + \right. \quad (38)$$

$$\left. + \Delta_p \text{sh}\left(\frac{\beta H}{2} + K \sum_g u_{p+g}\right) \right] \Bigg\} = \exp\left(-iHt + \frac{\beta H}{2}\right) \times$$

$$\times \text{Sp}_u \exp\left[\left(K - \frac{i\varepsilon t}{2}\right) \sum_g u_g\right] = \exp\left(-iHt + \frac{\beta H}{2}\right) \times$$

$$\times \left\langle \prod_g \left(a_g e^{K - \frac{i\varepsilon t}{2}} + b_g e^{-K + \frac{i\varepsilon t}{2}}\right) \right\rangle =$$

$$= \exp\left(-iHt + \frac{\beta H}{2}\right) \left\langle \prod_g x_g(t) \right\rangle,$$

где введены функции

$$x_g(t) = a_g e^{K - \frac{i\varepsilon t}{2}} + b_g e^{-K + \frac{i\varepsilon t}{2}}. \quad (39)$$

Нетрудно видеть, что (см.(7)) $x_g(0) = x_g$; $x_g(-i\beta) = y_g$.

Выражение для $\Gamma_p^{(2)}(t)$ может быть получено аналогичным путем и имеет вид:

$$\begin{aligned} \Gamma_p^{(2)}(t) &= \exp\left(-iHt + K + \beta H - i\frac{\varepsilon t}{2}\right) \times \\ &\times \left\langle \prod_{g', g_{p+1}} x_{g'}(t) x_{g_{p+1}}(0) \right\rangle + \\ &+ \exp\left(-iHt - K + i\frac{\varepsilon t}{2}\right) \left\langle \prod_{g', g_{p+1}} x_{g'}(t) y_{g_{p+1}} \right\rangle. \end{aligned} \quad (40)$$

Выражение для статсуммы кластера второго порядка приводилось выше (см.(9)).

Принимая основную гипотезу (10), будем полагать, что

$$\langle S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_p \frac{\Gamma_p^{(1)}(t)}{Q_p^{(1)}} = \frac{1}{N} \sum_p \frac{\Gamma_p^{(2)}(t)}{Q_{p,p+1}^{(2)}}. \quad (41)$$

В качестве примера приведем для плоской квадратной решетки соответствие между точными КФ и кластерными средними (для кластера первого порядка)

$$\begin{aligned} \langle S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_p e^{-iHt + \frac{\beta H}{2}} \frac{\langle x_1(t)x_2(t)x_3(t)x_4(t) \rangle}{Q_p^{(1)}}, \\ \langle S_1^Z S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_p \frac{1}{Q_p^{(1)}} e^{-iHt + \frac{\beta H}{2}} \left\langle \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_1(t) \right) x_2(t)x_3(t)x_4(t) \right\rangle, \\ \langle S_1^Z S_2^Z S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_p \frac{1}{Q_p^{(1)}} e^{-iHt + \frac{\beta H}{2}} \left\langle \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_1(t) \right) \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_2(t) \right) x_3(t)x_4(t) \right\rangle, \quad (42) \\ \langle S_1^Z S_2^Z S_3^Z S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_p \frac{1}{Q_p^{(1)}} e^{-iHt + \frac{\beta H}{2}} \left\langle \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_1(t) \right) \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_2(t) \right) \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_3(t) \right) x_4(t) \right\rangle, \\ \langle S_1^Z S_2^Z S_3^Z S_4^Z S_p^+(t)S_p^-(0) \rangle &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_p \frac{1}{Q_p^{(1)}} e^{-iHt + \frac{\beta H}{2}} \left\langle \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_1(t) \right) \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_2(t) \right) \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_3(t) \right) \left(\frac{i}{\epsilon} \dot{x}_4(t) \right) \right\rangle. \end{aligned}$$

В некоторых случаях удобнее иметь дело не с КФ, а с функциями Грина, с помощью которых можно получить точную систему уравнений для корреляционных функций разного порядка. (Вывод см. в приложении). Для модели Изинга нет необходимости составлять цепочку зацепляющихся уравнений (как это обычно и делалось практически во всех работах, посвященных модели Изинга, где использовался метод уравнений движения.). Действительно, все функции Грина, относящиеся к этой модели, могут быть выписаны сразу. Это связано с основным свойством этой модели, которое выражено в формуле (37).

Система точных уравнений содержит корреляционные функции разных порядков. Далее нужно воспользоваться основной гипотезой о соответствии между точными и кластерными средними.

Выражения для кластерных статсумм и кластерных средних от Δ_p уже получены (см. (8)–(9) и (11)–(12)). Можно показать, что все средние, входящие в систему уравнений (П.9), могут быть получены из (8) и (11а). Действительно, для кластера первого порядка

$$\begin{aligned} \text{Sp}[\Delta_1 \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})] &= \left[u_{p+1} \exp \Delta_p \left(\frac{\beta H}{2} + \right. \right. \\ &+ K \sum u_{p+g} \left. \left. \right) \right] = \exp \left(\frac{\beta H}{2} \right) \text{Sp} \left[u_{p+1} e^{K u_{p+1}} \times \right. \\ &\times \exp \left(K \sum_{g \neq 1} u_{p+g} \right) \left. \right] + \exp \left(-\frac{\beta H}{2} \right) \text{Sp} \left[u_{p+1} e^{-K u_{p+1}} \times \right. \\ &\times \exp \left(-K \sum_{g \neq 1} u_{p+g} \right) \left. \right] = \exp \left(\frac{\beta H}{2} \right) \times \\ &\times \langle (a_1 e^K - b_1 e^{-K})(a_2 e^K + b_2 e^{-K}) \dots \rangle + \\ &+ \exp \left(-\frac{\beta H}{2} \right) \langle (a_1 e^K - b_1 e^{-K})(a_2 e^K + b_2 e^{-K}) \dots \rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

Таким образом, выражение для $\text{Sp}[\Delta_g \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]$ может быть получено из выражения для $Q_p^{(1)}$, если в последнем заменить b_g на $(-b_g)$. Подобным же образом из $Q_p^{(1)}$ следуют и более сложные конструкции, содержащие произведения операторов Δ , относящихся к ближайшим соседям. Аналогично выражения типа $\text{Sp}[\Delta_1 \dots \Delta_f \Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]$ могут быть получены из выражения $\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]$ путем замены в последнем $b_1 b_2 \dots b_f$ на $-b_1, -b_2, \dots, -b_f$. Для кластера второго порядка результаты аналогичны.

На первый взгляд кажется, что для решения задачи достаточно рассмотреть только кластер первого порядка, так как после расчета $Q_p^{(1)}$ и $\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]$ можно с помощью указанной выше процедуры рассчитать и другие кластерные средние. Добавляя далее к системе (П.9) с учетом (41) очевидное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_p \frac{\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]}{Q_p^{(1)}} &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_p \frac{\text{Sp}[\Delta_1 \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]}{Q_p^{(1)}}, \end{aligned} \quad (44)$$

получаем систему уравнений для неизвестных параметров. Однако прямое вычисление кластер-

ных средних по изложенной выше схеме и подстановка их с учетом (41) в систему точных уравнений (П.9) приводит к тождеству. Остается только уравнение (44). Этот результат имеет место для всех рассматриваемых решеток и означает, что предлагаемая схема вычисления кластерных корреляционных функций (независимо от порядка кластера) приводит к точному динамическому решению для модели Изинга. Это не означает, что получено искомое решение, так как коэффициенты при временных экспонентах остаются неопределенными, но данный результат можно рассматривать в качестве обоснования предлагаемой схемы. Полученное тождество не означает, что точная система уравнений для спиновых корреляционных функций не может быть использована. Возможен вариант, когда, например, левые части системы будут вычислены с помощью кластера второго порядка, а правые части с помощью кластера первого порядка. К такой модифицированной системе следует добавить еще уравнения (10), (13) и (44).

Рассмотрим предлагаемую схему для одномерной модели. В этом случае оказывается достаточно только одного уравнения (44), которое можно записать в виде:

$$\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})] = \text{Sp}[\Delta_1 \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]. \quad (45)$$

Из (11а) и (43) следует, что

$$\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})] = 2 \left[a^2 \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) + b^2 \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) + 2ab \text{sh} \frac{\beta H}{2} \right],$$

$$\text{Sp}[\Delta_1 \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})] = 2 \left[a^2 \text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) - b^2 \text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) \right].$$

Подстановка последних выражений в (45) приводит к уравнению для параметра $q = b/a$.

$$q^2 + q e^{2K} (1 - e^{-\beta H}) - e^{-\beta H} = 0, \quad (46)$$

решение которого

$$q = \exp \left(-\frac{\beta H}{2} \right) \left[\left(1 + e^{4K} \text{sh}^2 \frac{\beta H}{2} \right)^{1/2} - e^{2K} \text{sh} \frac{\beta H}{2} \right]. \quad (47)$$

В нашем случае термодинамическое среднее

$$\langle \Delta_p \rangle = \langle \Delta_1 \rangle = \langle \Delta \rangle = \frac{\text{Sp}[\Delta_1 \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})]}{Q_p^{(1)}} = \frac{[a^2 \text{ch}(\beta H/2 + 2K) - b^2 \text{ch}(\beta H/2 - 2K)]}{a^2 \text{ch}(\beta H/2 + 2K) + b^2 \text{ch}(\beta H/2 - 2K) + 2ab \text{ch}(\beta H/2)}. \quad (48)$$

Подстановка (47) в (48) приводит к тому, что выражение для $\langle \Delta \rangle = \langle \Delta_p \rangle$ совпадает с (27), т.е. совпадает с точным результатом.

Итак, одного условия (44) оказалось достаточно для получения точного решения для намагниченности. Можно показать, что для вычисления других термодинамических величин достаточно рассмотреть только кластер первого порядка.

Рассмотрим далее применение предлагаемого метода для плоской квадратной решетки. Подробное исследование этого случая, разумеется, предмет отдельного исследования. Поэтому мы ограничимся постановкой задачи и нулевым приближением, которое, как и для первого подхода, ведет к приближению Бете-Пайерлса. Приведем выражения для основных кластерных средних (для кластера первого порядка)

$$Q_p^{(1)} = 2 \left\{ A_{-2} \text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} + 4K \right) + A_{-1} \text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) + A_0 \text{ch} \frac{\beta H}{2} + A_1 \text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) + A_2 \text{ch} \left(\frac{\beta H}{2} - 4K \right) \right\}, \quad (49)$$

$$\text{Sp}[\Delta_p \exp(-\beta \mathcal{H}_p^{(1)})] = 2 \left\{ A_{-2} \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} + 4K \right) + A_{-1} \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) + A_0 \text{sh} \frac{\beta H}{2} + A_1 \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) + A_2 \text{sh} \left(\frac{\beta H}{2} - 4K \right) \right\}. \quad (50)$$

Все остальные необходимые для расчетов кластерные средние могут быть получены из (49) и (50).

Необходимо также привести выражение для временной корреляционной функции

$$\Gamma_p^{(1)}(t) = \exp \left(-iHt + \frac{\beta H}{2} \right) \left\{ A_{-2} \exp(4K - 2i\epsilon t) + A_{-1} \exp(2K - i\epsilon t) + A_0 + A_1 \times \right. \quad (51) \\ \left. \times \exp(-2K + i\epsilon t) + A_2 \exp(-4K + 2i\epsilon t) \right\}.$$

В (49)–(51) введены обозначения:

$$A_{-2} = \langle a_1 a_2 a_3 a_4 \rangle; \quad A_2 = \langle b_1 b_2 b_3 b_4 \rangle;$$

$$A_{-1} = \langle a_1 a_2 a_3 b_4 + a_1 a_2 b_3 a_4 + a_1 b_2 a_3 a_4 + b_1 a_2 a_3 a_4 \rangle,$$

$$A_1 = \langle b_1 b_2 b_3 a_4 + b_1 b_2 a_3 b_4 + b_1 a_2 b_3 b_4 + a_1 b_2 b_3 b_4 \rangle, \quad (52)$$

$$A_0 = \langle a_1 a_2 b_3 b_4 + a_1 b_2 a_3 b_4 + a_1 b_2 b_3 a_4 +$$

$$+ b_1 a_2 a_3 b_4 + b_1 a_2 b_3 a_4 + b_1 b_2 a_3 a_4 \rangle.$$

В последних выражениях подразумевается усреднение по случайным функциям. При реализации системы точных уравнений и уравнений (10), (13), (44) понадобятся соответствующие выражения для кластера второго порядка. Мы не приводим здесь этих выражений, а отметим лишь, что выражение для $\Gamma_p^{(2)}(t)$ в компактном виде приведено в (40), а остальные два шпура равны, соответственно, $\Gamma_p^{(2)}(0) + \Gamma_p^{(2)}(-i\beta)$ и $\Gamma_p^{(2)}(0) - \Gamma_p^{(2)}(-i\beta)$. Существенно, что для всех случаев, кроме одномерной модели, кластерные средние должны зависеть от номера узла решетки. Руководящей идеей здесь могла бы быть идея о трансляционной инвариантности кластерных временных корреляционных функций.

Рассмотрим далее нулевое приближение, т.е. случай, когда отсутствует корреляция между случайными функциями. Нетрудно показать, что это ведет к приближению Бете-Пайерлса. Ограничимся для краткости случаем $H = 0$. Условие

$$\langle \Delta_p \rangle = \langle \Delta_1 \rangle = \frac{1}{N} \sum_p \frac{\text{Sp}(\Delta_p e^{-\beta \mathcal{H}_p^{(1)}})}{\text{Sp}(e^{-\beta \mathcal{H}_p^{(1)}})} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_p \frac{\text{Sp}(\Delta_1 e^{-\beta \mathcal{H}_p^{(1)}})}{\text{Sp}(e^{-\beta \mathcal{H}_p^{(1)}})} \quad (53)$$

приводит к уравнению:

$$(a^2 + b^2)e^{-4K} = 2ab(2\text{sh}2K - \text{ch}2K). \quad (54)$$

При $T \rightarrow T_c$, $a \rightarrow b$ и из (54) получаем, что $\exp(-2k_c) = 0.5$ т.е. результат приближения Бете-Пайерлса. (См. также (33)). Выражение для корреляционной функции (51) в этом случае полностью совпадает с результатом, полученным с помощью метода разновременных расщеплений [17–19], который для модели Изинга эквивалентен приближению Бете-Пайерлса и для случая $H \neq 0$.

Рассмотренные два подхода, таким образом, уже в нулевом приближении приводят к результату Бете-Пайерлса, который, как известно, эквивалентен точному учету ближнего порядка. Введение ненулевых корреляционных функций для случайных величин, физический смысл которых заключается в учете корреляций между спинами на разных узлах решетки, соответствует учету дальнего порядка. В данной работе поправки к приближению Бете-Пайерлса не рассматрива-

лись, так как основная цель статьи заключалась в изложении новых подходов к проблеме модели Изинга.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку (код проекта 02-03-32434).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Функции Грина и система точных уравнений для корреляционных функций

Введем совокупность запаздывающих функций Грина

$$G_p(L, t) = -i\theta(t) \langle LS_p^+(t)S_p^-(0) + S_p^-(0)LS_p^+(t) \rangle. \quad (П.1)$$

$$\text{Здесь } \theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases},$$

$\langle \dots \rangle$ – обычное термодинамическое среднее, L – некоторый оператор, коммутирующий с $S_p^+(0)$ и $S_p^-(0)$, который будет определен позднее.

Подставляя (37) в (П.1), получим (напомним, что ранее было введено обозначение $2S_{p+g}^Z = \Delta_g$)

$$G_p(L, t) = -i\theta(t)e^{-iHt} \left\langle L \exp \left(-i\epsilon t \sum_g S_{p+g}^Z \right) \right\rangle =$$

$$= -i\theta(t)e^{-iHt} \left\langle L \exp \left(-\frac{i\epsilon t}{2} \sum_g \Delta_g \right) \right\rangle =$$

$$= -i\theta(t)e^{-iHt} \left\langle L \prod_g \exp \left(-\frac{i\epsilon t}{2} \Delta_g \right) \right\rangle = \quad (П.2)$$

$$= -i\theta(t)e^{-iHt} 2^{-\gamma} \left\langle L \prod_g \left\{ (1 - \Delta_g) \exp \left(\frac{i\epsilon t}{2} \right) + \right. \right.$$

$$\left. \left. + (1 + \Delta_g) \exp \left(-\frac{i\epsilon t}{2} \right) \right\} \right\rangle.$$

Выполняя умножение, запишем $G_p(L, t)$ в виде

$$G_p(L, t) = i\theta(t)e^{-iHt} 2^{-\gamma} \sum_{n=-\gamma/2}^{+\gamma/2} e^{in\epsilon t} \Phi_n(L), \quad (П.3)$$

где $\Phi_n(L)$ – некоторые коэффициенты, легко определяемые из (П.2). Например,

$$\begin{aligned}\Phi_{\gamma/2}(L) &= \left\langle L \prod_g (1 - \Delta_g) \right\rangle; \\ \Phi_{-\gamma/2}(L) &= \left\langle L \prod_g (1 + \Delta_g) \right\rangle.\end{aligned}\quad (\text{П.4})$$

В дальнейшем под L будем понимать совокупность операторов

$$1, \Delta_g, \Delta_g \Delta_{g'}, \Delta_g \Delta_g \Delta_{g''} \text{ и т.д.}$$

Вводя фурье-образ функции $G_p(L, t)$ с помощью соотношения

$$G_p(L, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} G_p(L, t) dt, \quad (\text{П.5})$$

получаем для нее

$$\begin{aligned}\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (-i\theta(t)) e^{i(E-H+n\varepsilon)t} dt &= \\ = \frac{1}{2\pi E - H + n\varepsilon + i\delta}; \quad \delta \rightarrow 0.\end{aligned}\quad (\text{П.6})$$

Выражение (П.6) позволяет найти спектральную плотность $J_p(L, E)$ [20]

$$J_p(L, E) = \frac{1}{2^\gamma} \sum_{n=-\frac{\gamma}{2}}^{\frac{\gamma}{2}} \frac{\Phi_n(L)}{e^{\beta E} + 1} \delta(E - H + n\varepsilon), \quad (\text{П.7})$$

с помощью которой определим исходные корреляционные функции

$$\begin{aligned}\langle LS_p^+(t) S_p^-(0) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} J_p(L, E) e^{\beta E} e^{-iEt} dE, \\ \langle S_p^-(0) LS_p^+(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} J_p(L, E) e^{-iEt} dt,\end{aligned}\quad (\text{П.8})$$

Полагая $t = 0$ и учитывая, что L коммутирует с операторами S_p^+ , а также, принимая во внимание коммутационные соотношения для этих операторов, получим из (П.8)

$$\begin{aligned}\langle L\Delta_p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} J_p(L, E) (e^{\beta E} - 1) dE = \\ &= \frac{1}{2^\gamma} \sum_{n=-\frac{\gamma}{2}}^{\frac{\gamma}{2}} \Phi_n(L) \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 2Kn \right).\end{aligned}\quad (\text{П.9})$$

Это и есть искомая система точных соотношений между корреляционными функциями. Для одномерной модели эта система может быть записана в виде:

$$\begin{aligned}\langle L\Delta_p \rangle &= \frac{1}{4} \left[\Phi_{-1}(L) \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) + \right. \\ &\left. + \Phi_0(L) \text{th} \frac{\beta H}{2} + \Phi_1(L) \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) \right],\end{aligned}\quad (\text{П.10})$$

где

$$\begin{aligned}\Phi_{-1}(L) &= \langle L(1 + \Delta_1)(1 + \Delta_2) \rangle, \\ \Phi_0(L) &= \langle [L(1 - \Delta_1)(1 + \Delta_2) + \\ &\quad + (1 + \Delta_1)(1 - \Delta_2)] \rangle, \\ \Phi_1(L) &= \langle L(1 - \Delta_1)(1 - \Delta_2) \rangle.\end{aligned}\quad (\text{П.11})$$

Для плоской квадратной решетки такая система имеет вид:

$$\begin{aligned}\langle L\Delta_p \rangle &= \frac{1}{16} \left\{ \langle L \rangle \left[\text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 4K \right) + 4 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 6 \text{th} \frac{\beta H}{2} + 4 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) + \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 4K \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \langle Ld_1 \rangle \left[\text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 4K \right) + 2 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 2 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) - \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 4K \right) \right] + \langle Ld_2 \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[\text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 4K \right) - 2 \text{th} \frac{\beta H}{2} + \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 4K \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \langle Ld_3 \rangle \left[\text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 4K \right) - 2 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) - \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 4K \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \langle Ld_4 \rangle \left[\text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 4K \right) - 4 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} + 2K \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 6 \text{th} \frac{\beta H}{2} - 4 \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 2K \right) + \text{th} \left(\frac{\beta H}{2} - 4K \right) \right] \right\}.\end{aligned}\quad (\text{П.12})$$

Здесь для краткости введены обозначения

$$\begin{aligned}d_1 &= \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4, \\ d_2 &= \Delta_1 \Delta_2 + \Delta_1 \Delta_3 + \Delta_1 \Delta_4 + \Delta_2 \Delta_3 + \Delta_2 \Delta_4 + \Delta_3 \Delta_4, \\ d_3 &= \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 + \Delta_1 \Delta_2 \Delta_4 + \Delta_1 \Delta_3 \Delta_4 + \Delta_2 \Delta_3 \Delta_4, \\ d_4 &= \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \Delta_4,\end{aligned}\quad (\text{П.13})$$

а коэффициенты, входящие в разложение функции Грина:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{-2}(L) &= \langle L(1 + d_1 + d_2 + d_3 + d_4) \rangle \\ \Phi_{-1}(L) &= \langle L(4 + 2d_1 - 2d_3 - 4d_4) \rangle \\ \Phi_0(L) &= \langle L(6 - 2d_2 + 6d_4) \rangle \\ \Phi_1(L) &= \langle L(4 - 2d_1 + 2d_3 - 4d_4) \rangle \\ \Phi_2(L) &= \langle L(1 - d_1 + d_2 - d_3 + d_4) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{П.14})$$

Для $H = 0$

$$\begin{aligned} \langle L\Delta_p \rangle &= \frac{1}{8} \langle L(d_1 + d_3) \rangle \text{th} 4K + \\ &+ \frac{1}{4} \langle L(d_1 - d_3) \rangle \text{th} 2K. \end{aligned} \quad (\text{П.15})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domb C // Adv. Phys. 1960. V. 9. № 35–36. С. 149.
2. Маттис Д. Теория магнетизма. М.: Мир, 1967. С. 407.
3. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы М.: Мир, 1973. С. 92.
4. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. С. 419.
5. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978. С. 148.
6. Фишер М. Природа критического состояния М.: Мир, 1968. С. 221.
7. Сمارт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. С. 60.
8. Onsager L. // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 17.
9. Кричевский И.Р., Ротт Д.А., Цеханская Ю.В. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. С. 3.
10. Леонтович М.А. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. Вып. 5. С. 1624.
11. Паташинский А.З., Покровский В.Л., Фейгельман М.В. // Там же. 1982. Т. 82. вып. 5. С. 1470.
12. Кубарев С.И., Шустов А.С. // Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982. С. 198.
13. Frankevich E.L., Kubarev S.IU. // Triplet state ODMR spectroscopy. N.Y.: John Wiley & Sons, 1982. P. 137.
14. Steiner O.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
15. Кубарев С.И. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 6. С. 873.
16. Кубарев С.И., Кубарева И.С., Ермакова Е.А. // Там же 1995. Т. 14. № 8. С. 110.
17. Кубарев С.И. // ТМФ, 1975, Т. 22, № 2. С. 72.
18. Кубарев С.И., Пономарев О. А. // Физика металлов и металловедение, 1968. Т. 25. № 12. С. 977.
19. Кубарев С.И., Пономарев О. А. Эффекты динамической связи в статистической физике. М.: Наука, 1992. С. 139.
20. Зубарев Д.Н. // УФН, 1960. Т. 71. Вып. 1. С. 71.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49 541.128

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ АКТИВАТОРОВ
В СИСТЕМАХ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

© 2004 г. Л. Ю. Устынюк*, Э. А. Фушман**

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

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

E-mail: leila@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 30.05.2003 г.

Исследованы структуры аддуктов (I и II), образуемых $\text{Cr}_2^* \text{Zr}(\text{R})\text{Me}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cr}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) с двумя молекулами $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Показано, что образование аддуктов I и II выгодно с энергетической точки зрения. В качестве каталитически активной частицы рассмотрена ионная пара II $[\text{Cr}_2^* \text{ZrR}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al-Me-Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, в которой достигается высокая степень разделения зарядов, что позволяет этой частице вести полимеризацию олефинов. Предположено, что каталитическая активность связана с разницей энергий I и II, т.е. с концентрацией соединения II в равновесной смеси с I. Показано, что введение донорных заместителей в Cr-кольцо, также как и наращивание полимерной цепи (переход от $\text{R} = \text{Me}$ к Et), должно приводить к стабилизации ионной пары II по сравнению с соответствующим двойным аддуктом I. Сделанные выводы распространены на MAO-содержащие системы.

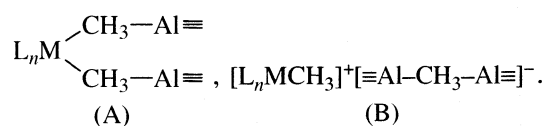
Свойства металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов в значительной степени определяются природой активатора. В настоящее время наиболее широко используемым промышленным активатором (сокатализатором) является полиметилалюмоксан $-(\text{Al}(\text{Me})\text{O})_n-$ (MAO). Характерной особенностью MAO-содержащих систем являются высокие соотношения MAO-катализатор (алюминий – переходный металл (M)), необходимые для протекания эффективной полимеризации [1]. Причем, это соотношение меняется на несколько порядков в зависимости от структуры соединения переходного металла. Высокие соотношения Al/M связывались со способностью MAO улавливать вредные примеси [2], с невысокими значениями констант равновесия образования активных комплексов из реагентов [3–5], а также с неоднородностью свойств алюминиевых центров в составе MAO [6].

В настоящее время общепризнано [7–12], что каталитический комплекс в системах циглеровского типа представляет собой координационно-ненасыщенную систему с разделением зарядов с общей структурой $L_n\text{M}(\text{Pol})^{\delta+}\text{A}^{\delta-}$, где L – лиганд, Pol – растущая полимерная цепь, A – сокатализатор или его фрагмент. Условно такую систему можно рассматривать как ионную пару. Причем, чем более “рыхлой” является такая ионная пара, т.е. чем выше степень разделения зарядов в ней, тем более высокой каталитической активностью она обладает [11, 12].

Структура и уникальные сокаталитические свойства MAO давно привлекают внимание исследователей–теоретиков [4–6]. Эти исследования значительно осложняются тем, что в настоящее время нет прямых экспериментальных данных, касающихся структуры MAO. Ни в одной из предложенных к настоящему времени многочисленных моделей каталитического центра бинарных систем, включающих MAO, не наблюдается значительной степени разделения зарядов.

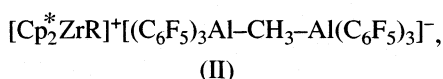
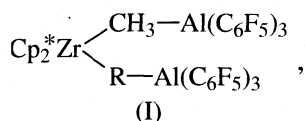
В самое последнее время в некоторых экспериментальных [13] и теоретических [14] работах высказывается идея о “двойной активации” в системах, включающих $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [13] и MAO [14]. Она предполагает “двойную” структуру льюисовского кислотного центра, т.е. два близкорасположенных алюминиевых центра, действующих согласованно. Эта идея кажется нам перспективной с точки зрения объяснения высокой активности систем на основе MAO и большого избытка MAO, необходимого для активации.

В самом общем виде можно предположить образование двух типов аддуктов с двумя льюисовскими кислотными центрами



В [13] предполагается существование равновесия между структурами A и B, причем именно структура типа B предполагалась в качестве активного

центра полимеризации в MAO-содержащих системах [14]. Для систем, в которых в качестве сокатализатора выступает $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, имеются данные рентгеноструктурного анализа и ЯМР-исследований соединений типа А, доказывающие их образование. Таким образом, имеющиеся в литературе данные позволяют предположить, что активность катализатора должна коррелировать с соотношением концентраций А и В в равновесной смеси, т.е., чем выше содержание В, тем выше должна быть активность катализатора. Поэтому в настоящей работе проводилось моделирование центров типа А и В с целью сравнить их структуру и энергии:



1) для $\text{R} = \text{Me}$, $\text{Cp}^* = \text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (1 и 2 для центров типа I и II соответственно) и $\text{R} = \text{Me}$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (3 и 4 для центров типа I и II соответственно);

2) для $\text{Cp}^* = \text{Cp}$, $\text{R} = \text{Me}$ (1 и 2) и $\text{Cp}^* = \text{Cp}$, $\text{R} = \text{Et}$ (5, 6, 7 для трех конформеров центров типа I и 8, 9, 10 и 11 для четырех конформеров центров типа II).

Сопоставление энергий центров типа I и II позволило нам оценить соотношение этих структур в равновесной смеси как на первой, так и на последующих стадиях полимеризации. Этильный фрагмент выбран в качестве простейшей модели растущей полимерной цепи. Ранее [15] было показано, что эта модель адекватно воспроизводит такую цепь. Сравнение систем, содержащих незамещенный ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) и замещенный ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) циклопентадиенильные лиганды, позволило выявить влияние замещения на соотношение энергий центров типа I и II и сопоставить их с экспери-

ментальными данными по активности соответствующих катализаторов полимеризации.

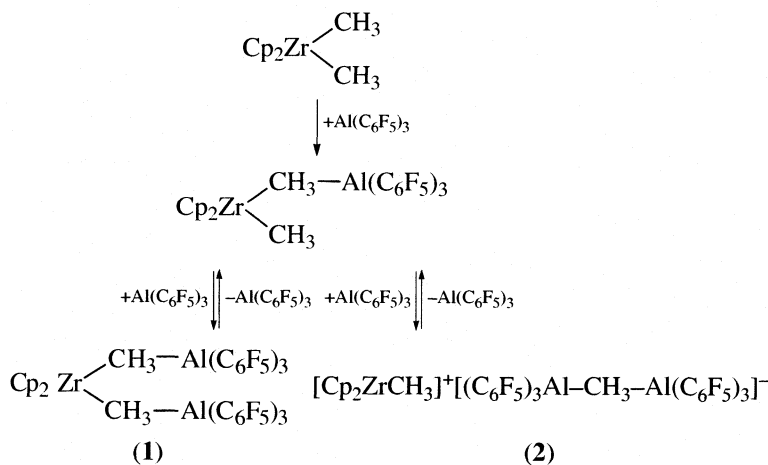
МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты выполнены в рамках метода функционала плотности (DFT). Использовался функционал PBE, включающий градиент электронной плотности [16], оригинальная программа "Природа" и базисы гауссова типа для решения уравнений Кона-Шэма и разложения электронной плотности во вспомогательном базисе [17]. Расчеты включали релятивистские поправки в рамках метода псевдопотенциалов для всех атомов кроме H (2, 2, 10 и 28 внутренних электронов для C, F, Al и Zr соответственно). Принципы построения псевдопотенциалов данного типа приведены в [18–20]. Орбитальные базисы, имеющие следующие образцы сжатия: $(5s1p)/[3s1p]$ для H, $(5s5p2d)/[3s3p2d]$ для C, F и для Al, $(9s9p8d)/[5s5p4d]$ для Zr, использованы для оставшихся внешних электронов. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера $(5s1p)$ для H, $(6s3p3d1f)$ для C, F и Al, $(10s6p6d5f5g)$ для Zr. Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы. Как показано ранее в [21], используемое приближение правильно передает геометрические параметры аддуктов, образуемых металлоценами с льюисовскими кислотными центрами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим подробно образование двойного аддукта типа I и ионной пары II на примере системы $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Двойной аддукт типа I (1) образуется путем последовательного присоединения к Cp_2ZrMe_2 двух молекул $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (схема). Присоединение одной



Схема

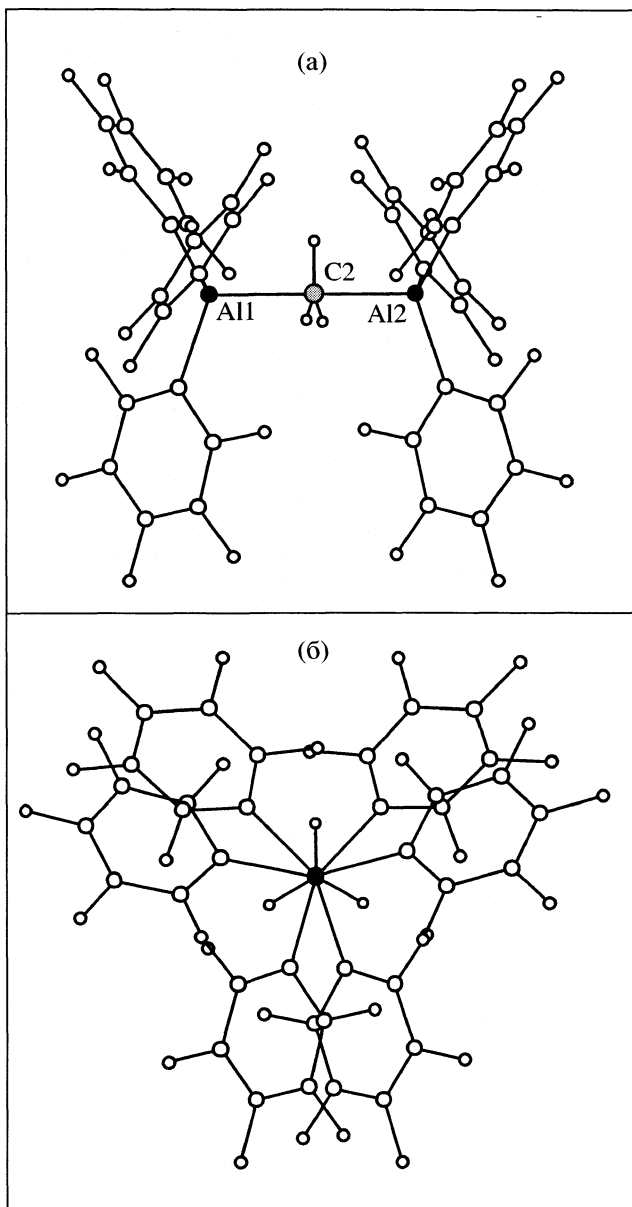


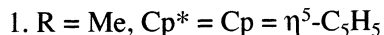
Рис. 1. Структура аниона $[(C_6F_5)_3Al-Me-Al(C_6F_5)_3]^-$: а – вид сверху, б – вид сбоку.

молекулы приводит к образованию первичного аддукта $Cr_2Zr(Me)-Me-Al(C_6F_5)_3$ и связано с понижением энергии системы на 21.3 ккал/моль, а присоединение двух молекул – к образованию комплекса **1** и понижению энергии системы на 35.1 ккал/моль относительно невзаимодействующих реагентов Cr_2ZrMe_2 и $Al(C_6F_5)_3$. Таким образом, образование двойного аддукта **1** приводит к значительному понижению энергии системы и позволяет предположить, что в условиях избытка $Al(C_6F_5)_3$ равновесие между $Cr_2Zr(Me)-Me-Al(C_6F_5)_3$ и **1** будет смещено в сторону **1**.

В образовании ионной пары типа II (**2**) также принимают участие две молекулы $Al(C_6F_5)_3$. Структура **2** характеризуется энергией на 27.3 ккал/моль более низкой, чем сумма невзаимодействующих реагентов Cr_2ZrMe_2 и $Al(C_6F_5)_3$. Противоион $[(C_6F_5)_3Al-Me-Al(C_6F_5)_3]^-$ симметричен в свободном состоянии (D_3) (рис. 1) и несколько искажен в составе ионной пары **2**. Образование аниона $[(C_6F_5)_3Al-Me-Al(C_6F_5)_3]^-$ из $[Me-Al(C_6F_5)_3]^-$ и $Al(C_6F_5)_3$ является энергетически выгодным процессом, энергия системы при этом понижается на 30.2 ккал/моль.

По нашему мнению, взаимопревращения **1** и **2** протекают через образование промежуточного соединения $Cr_2Zr(Me)-Me-Al(C_6F_5)_3$. К настоящему времени нам не удалось найти ни одного канала реакции для прямого превращения **1** в **2** и наоборот, не связанного с отщеплением одной молекулы $Al(C_6F_5)_3$. Следует также заметить, что образование тройных аддуктов является энергетически невыгодным. Нами была оптимизирована структура тройного аддукта $[Cr_2Zr(Me-Al(C_6F_5)_3)]^+[(C_6F_5)_3Al-Me-Al(C_6F_5)_3]^-$. При этом оказалось, что энергия такой ионной пары выше суммы энергий как **1** + $Al(C_6F_5)_3$, так и **2** + $Al(C_6F_5)_3$, т.е. в реальных условиях такой аддукт, по-видимому, не образуется.

Далее рассмотрим геометрии и энергии соединений типа I и II для всех изученных случаев.



Структура аддукта типа I (**1**), образуемого Cr_2ZrMe_2 с двумя льюисовскими кислотными центрами $Al(C_6F_5)_3$ представлена на рис. 2а, а избранные геометрические характеристики **1** – в табл. 1. Структура является симметричной (C_2).

Структура комплекса типа II (**2**) представлена на рис. 2б, а избранные геометрические характеристики **2** – в табл. 2. Основной особенностью структуры **2** является один короткий контакт Zr–F1 (табл. 2). Взаимодействия такого типа хорошо известны [22].

Комплекс **1** характеризуется более низкой энергией, чем ионная пара **2**, он лежит ниже по энергии на 7.8 ккал/моль. Эта разница в энергии весьма заметна и предполагает, что в интервале обычно используемых при полимеризации температур (50–100°C) равновесие будет смещено в сторону **1**. Важно отметить, что рассмотренные выше аддукты **1** и **2** могут образовываться до начала реакции полимеризации, т.е. до взаимодействия с первой молекулой олефина. На следующих стадиях реакции рост полимерной цепи приводит к образованию аддуктов типа I и II, отличающихся от **1** и **2**. В качестве простейшей модели растущей полимерной цепи нами рассмотрен этильный фрагмент. Как было показано ранее для реакции $Cr_2ZrR^+ + \text{этилен}$ [15] с использова-

нием того же метода расчета (того же приближения в рамках метода DFT), дальнейшее увеличение длины алкильного фрагмента R не приводит к заметному изменению энергий интермедиатов и переходных состояний на пути реакции.

Как хорошо известно, важную роль в процессе полимеризации олефинов на металоценовых катализаторах играют β -агостические связи металл–H, образуемые β -атомами водорода алкильного фрагмента с переходным металлом. Такие связи способны стабилизировать структуры с высокой степенью разделения зарядов. С другой стороны, введение электронодонорных заместителей, таких как Me, также должно изменять соотношение энергий I и II в пользу каталитически активной частицы типа II. Поэтому далее нами были рассчитаны пентаметилзамещенные аналоги **1** и **2** (**3** и **4** соответственно), а также их Cr-аналоги, в которых один из двух метильных фрагментов был заменен на этил (**5–7** и **8–11** соответственно).



Структура комплекса **3** (рис. 3а) в общих чертах совпадает со структурой его незамещенного циклопентадиенильного аналога **1**. Она также обладает симметрией C_2 . Среди отличий наиболее важными являются заметно большие расстояния Zr–C(1) и Zr–C(2) до атомов углерода мостиковых метилов и меньшие расстояния Al1–C1 и Al2–C2 по сравнению с соответствующими расстояниями в **1** (табл. 1). Для структуры ионной пары **4** (рис. 3б) имеются также качественные отличия от структуры **2**. Отталкивание метильных заместителей Cr^* -лигандов и противоиона приводит к тому, что в ионной паре **4** в отличие от **2** атом циркония взаимодействует не с F1, а с F2, расположенным ближе к периферии противоиона, чем F1.

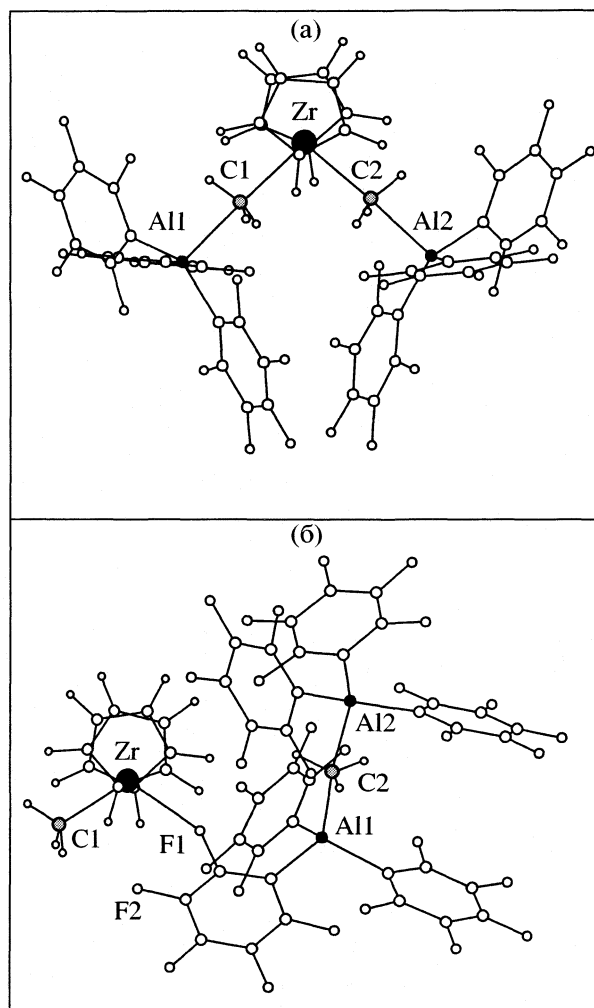


Рис. 2. Структуры соединений **1** (а) и **2** (б).

Аддукт **3** характеризуется энергией на 5.6 ккал/моль более низкой, чем ионная пара **4**. Таким образом, введение донорных заместителей

Таблица 1. Избранные расстояния (Å) для соединений типа I

Соединение	Zr–C1	Zr–C2	C1–Al1	C2–Al2	Zr–H $_{\beta}$ -agost
Cr_2ZrMe_2	2.30	2.30	–	–	–
$\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$	–	–	2.00	–	–
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{–Me–Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2.45	2.28	2.11	–	–
1	2.36	2.36	2.27	2.27	–
3	2.49	2.49	2.17	2.17	–
5	2.49	2.41	2.15	2.31	2.15
6	2.50	2.42	2.14	2.32	2.22
7	2.41	2.37	2.31	2.27	–

Примечание. C1 – атом С метильной или этильной (всегда в тех случаях, когда такая группа имеется) группы, непосредственно связанный с атомом Al1, а C2 – атом С метильной группы, непосредственно связанный с атомом Al2.

Таблица 2. Избранные расстояния (Å) для соединений типа II

Соединение	Zr–C1	Zr–F1	Zr–F2	Al1–C2	Al2–C2	Zr–H _{β-агост}
Cp ₂ ZrMe ⁺	2.23	–	–	–	–	–
(C ₆ F ₅) ₃ AlMeAl(C ₆ F ₅) ₃ [–]	–	–	–	2.13	2.13	–
2	2.28	2.41	3.14	2.08	2.24	–
4	2.28	4.20	2.42	2.08	2.22	–
8	2.28	2.52	3.40	2.08	2.24	2.35
9	2.28	2.43	3.22	2.07	2.24	–
10	2.32	2.54	2.64	2.07	2.24	–
11	2.28	2.66	3.81	2.09	2.22	2.12

Примечание. C1 – это атом С терминальной метильной или этильной (всегда в тех случаях, когда такая группа имеется), не связанный с атомами Al, а C2 – атом С мостиковой метильной группы, связанный с атомами Al1 и Al2; F1 – атом F одного из трех C₆F₅-колец, связанных с Al1, непосредственно связанный со вторым по счету атомом С от атома Al1, а F2 – такой же атом F, только связанный с третьим по счету атомом С от атома Al1.

уменьшает величину энергетической щели между каталитически неактивной формой I и активной формой II, что должно приводить к увеличению активности катализатора, как это и наблюдается

в действительности [23]. Рассмотрим далее влияние растущей полимерной цепи на разницу энергий I и II.

3. Cp* = Cp = η⁵-C₅H₅, R = Et

Замена метильной группы на этил приводит к возможности существования трех изомеров соединений типа I (**5**, **6** и **7** соответственно), относительные энергии которых составляют 0, 0,4 и 2,3 ккал/моль соответственно. Избранные геометрические параметры **5**, **6** и **7** представлены в табл. 1, а структуры – на рис. 4. Структуры **5** и **6** являются β-агостическими. В них имеются по одному короткому контакту Zr–H с β-атомом водорода этильного фрагмента. Структура **7** является неагостической и поскольку она характеризуется самой высокой энергией среди трех изомеров, то это позволяет сделать вывод о том, что образование β-агостической связи стабилизирует структуру двойного аддукта I.

Ионная пара II для случая R = Et также может существовать в виде нескольких (четырёх) изомеров (**8**, **9**, **10** и **11**), структуры которых представлены на рис. 5, а избранные геометрические характеристики – в табл. 2. Энергии изомеров **8**, **9**, **10** и **11**, рассчитанные относительно энергии рассмотренного выше соединения **5**, составляют 3,4, 4,2, 5,7 и 6,8 ккал/моль соответственно. Интересно отметить, что β-агостические структуры **8** и **11** характеризуются как самой низкой (**8**), так и самой высокой (**11**) энергиями среди всех изомеров, а неагостические формы **9** и **10** занимают промежуточное положение. Это, по-видимому, связано с конкуренцией между атомом F1 и β-H в координационной сфере Zr. В ионной паре **8** слабая агостическая связь (2,35 Å) в значительно меньшей степени ослабляет взаимодействие с анионом (о чем можно судить по расстояниям Zr–F в табл. 2),

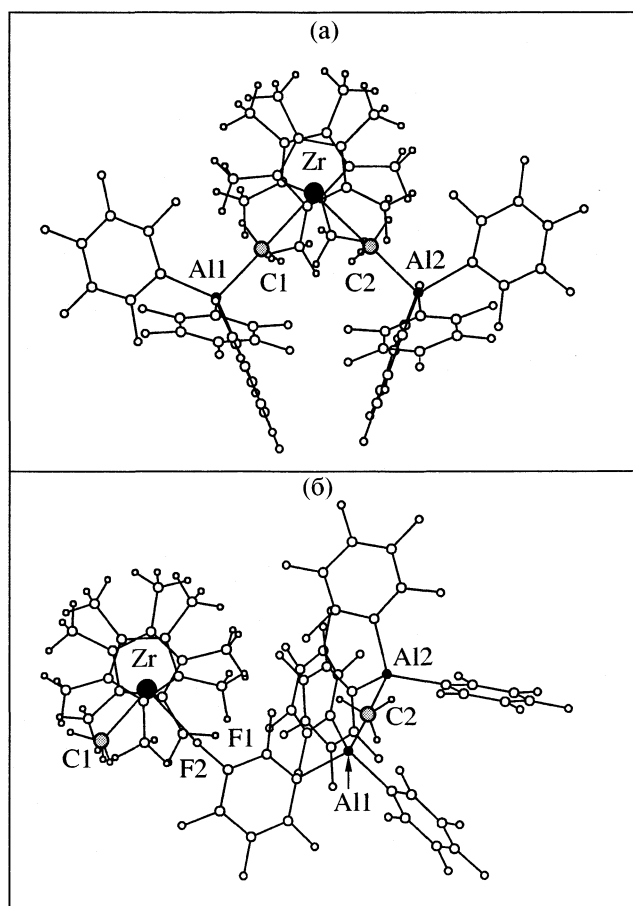


Рис. 3. Структуры соединений **3** (а) и **4** (б).

чем прочная агостическая связь (2.12 Å) в **11**. Ослабление взаимодействия с противоионом приводит к увеличению энергии системы. Неагостические структуры **9** и **10** отличаются друг от друга тем, что в **9** имеется один короткий контакт Zr–F1 (2.43 Å), расстояние до F2 велико (3.22 Å), а в соединении **10** имеются два контакта Zr “средней” длины с атомами F1 и F2 (2.54 и 2.64 Å соответственно). Таким образом, в этих структурах наблюдается конкуренция F1 и F2 за место в координационной сфере Zr. Если же к ним добавляется еще β-агостическая связь, то места для F2 в координационной сфере Zr не остается (соответствующее расстояние Zr–F2 всегда превышает 3 Å). Как было показано выше для случая R = Me, Cr* = η⁵-C₅Me₅, пространственные затруднения, создаваемые заместителями в Cr-кольце, могут сделать координацию F2 более выгодной с точки зрения энергии, чем F1.

Разница энергий соединений типа I и II для случая Cr* = Cr = η⁵-C₅H₅, R = Et для всех возможных пар конформеров типа I и II лежит в интервале от 1.1 до 6.8 ккал/моль, что во всех случаях меньше значения 7.8 ккал/моль, полученного ранее для случая R = Me. Разница энергий наиболее низких по энергии изомеров **5** и **8** составляет 3.4 ккал/моль, что приблизительно попадает в середину этого диапазона (1.1–6.8 ккал/моль) и заметно ниже, чем соответствующее значение для R = Me. Таким образом, наращивание полимерной цепи должно приводить к стабилизации ионной пары II по сравнению с соответствующим двойным аддуктом I.

Таким образом, как введение донорных заместителей в Cr-кольцо, так и наращивание полимерной цепи на первой стадии полимеризации уменьшает величину энергетической щели между каталитически неактивной формой I и активной формой II. Совместное действие этих двух факторов сдвигает равновесие между каталитически неактивной формой I и каталитическим центром II в сторону последнего. Все это позволяет катализаторам циглеровского типа эффективно полимеризовать олефины в присутствии алюминийсодержащих активаторов.

Как было показано в настоящей работе, образование “двойных” аддуктов I и II выгодно с энергетической точки зрения. Только в “двойной” ионной паре II достигается высокая степень разделения зарядов, что позволяет этой частице вести полимеризацию в отличие от ее предшественника Cr₂Zr(Me)–Me–Al(C₆F₅)₃, в котором степень разделения зарядов невелика. Сделанные здесь выводы могут быть распространены на MAO-содержащие системы. Для образования “двойных” ионных пар в таких системах необходимо наличие двух близкорасположенных льюисовских кислотных центров, причем ориентированных вполне

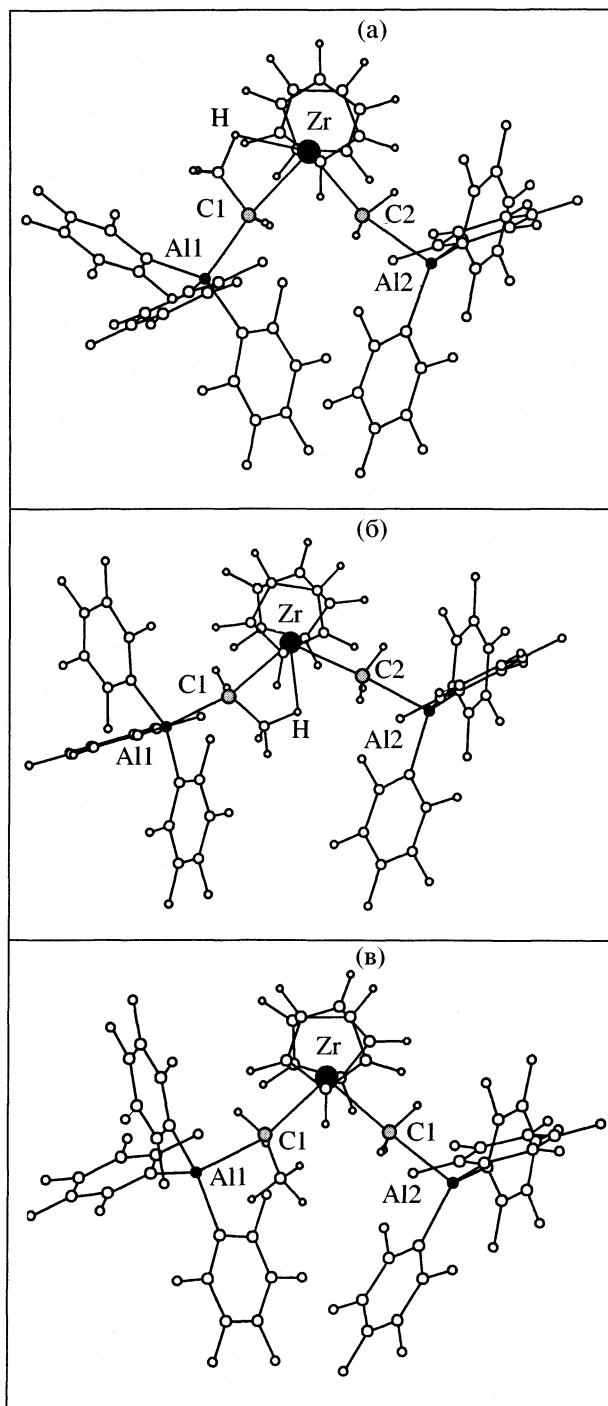


Рис. 4. Структуры соединений **5** (а), **6** (б) и **7** (в).

определенным образом друг по отношению к другу: атомы Al должны смотреть друг на друга и расстояние между этими атомами по нашим оценкам должно составлять приблизительно 4.3 Å. Вероятность реализации такой конфигурации тем выше, чем больше алюминиевых центров приходится на одну молекулу катализатора.

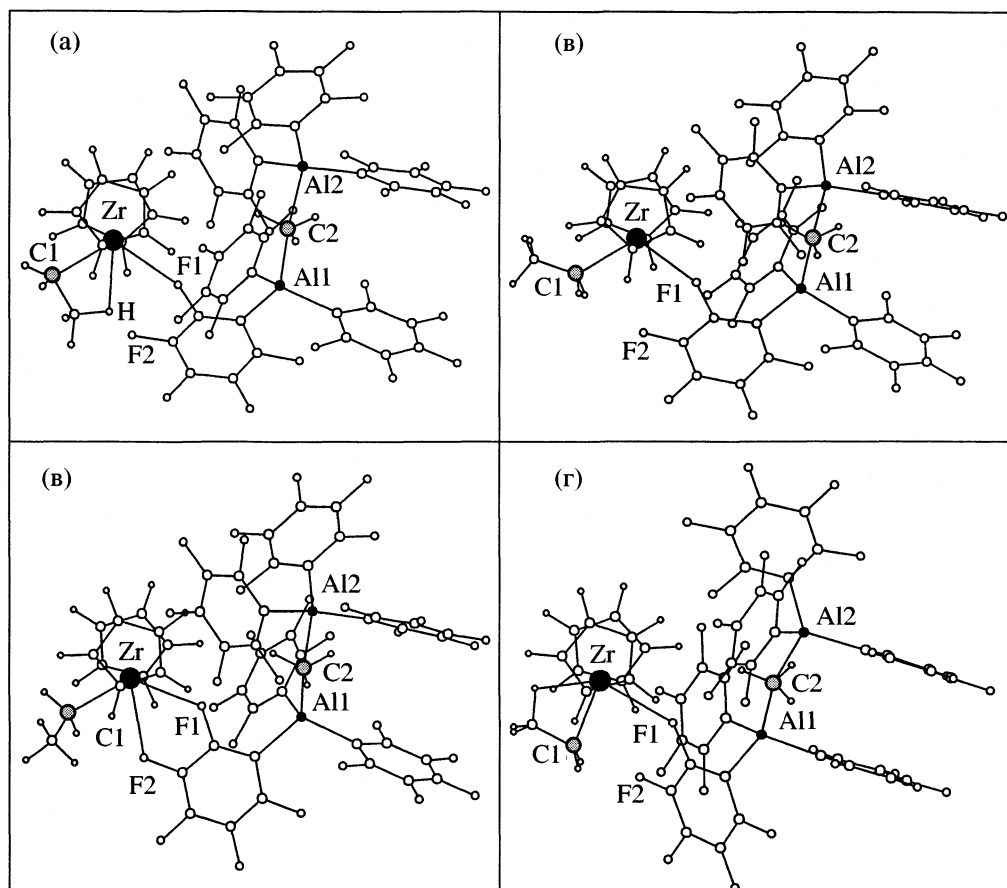


Рис. 5. Структуры соединений 8 (а), 9 (б), 10 (в) и 11 (г).

Таким образом, мы полагаем, что дальнейшие поиски в направлении объяснения уникальных свойств МАО должны быть сосредоточены на “двойных” ионных парах, в образовании которых принимают участие два алюминиевых центра, а не один как это рассматривалось в многочисленных теоретических исследованиях, выполненных до настоящего времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-33307, 02-03-32781). Авторы благодарят проф. Ю.А. Устынюка и доктора А. Разави за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations* / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 452 p.
2. *Chien J.C.W., He D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. P. 1585.
3. *Chien J.C.W., Wang B.-P.* // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990. V. 28. P. 15.
4. *Ystenes M., Eilertsen J.L., Liu J. et al.* // *Ibid.* 2000. V. 38. P. 3106.
5. *Chen E.Y.-X., Marks T.J.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1391.
6. *Zurek E., Ziegler T.* // *Organometallics.* 2002. V. 21. P. 83.
7. *Chan M.S.W., Vanka K., Pye C.C., Ziegler T.* // *Ibid.* 1999. V. 18. P. 4624.
8. *Vanka K., Chan M.S.W., Pye C.C., Ziegler T.* // *Ibid.* 2000. V. 10. P. 1841.
9. *Chan M.S.W., Ziegler T.* // *Ibid.* 2000. V. 24. P. 5182.
10. *Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 8257.
11. *Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N.* // *Organometallics.* 2001. V. 20. P. 5375.
12. *Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J.* // *Ibid.* 2002. V. 21. P. 5594.
13. *Chen E.Y.-X., Kruper W.J., Roof G., Wilson D.R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 745.
14. *Eilertsen J.L., Stivneng J.A., Ystenes M., Rytter E.* *Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis.* Technology and Education Publishers. Tokyo, 2002. P. 111.

15. *Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 49. № 10. С. 1754.
16. *Perdew J.P., Burke K.M., Ernzerhof N.P.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
17. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
18. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
19. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
20. *Cundari T.R., Stevens W.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
21. *Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1453.
22. *Yang X., Stern C.L., Marks T.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10 015.
23. *Stivneng J.A., Stokvold A., Thorshaug K., Rytter E.* // Proceedings from the International Symposium on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 274.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ
МОЛЕКУЛЫ β,β -ДИМЕТИЛАКРОЛЕИНА© 2004 г. В. И. Тюлин, Л. А. Королева, Л. Н. Баженова, С. В. Краснощекоев,
Л. С. Сурмина, В. В. Иванникова, Ю. А. Пентин

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

Поступила в редакцию 01.07.2003 г.

На основании изучения температурной зависимости ИК- и КР-спектров β,β -диметилакролеина, а также характерного соотношения интенсивностей полос $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=C}$ в газовой фазе в ИК-спектре, показано, что более устойчивым является *транс*-изомер. По изменению интенсивности двух пар полос в КР-спектре в температурном интервале от 178 до 295 К определена разность энергии в жидкой фазе: $\Delta H_0^0 = 180 \pm 30 \text{ см}^{-1}$. На основе квантово-механических расчетов двумя различными методами (HF и V3LYP) получены геометрические параметры *транс*- и *цис*-изомеров β,β -диметилакролеина, а также проведен расчет колебательных частот обеих изомерных форм. С применением масштабированных множителей получено надежное отнесение колебательных частот, исследованных ИК- и КР-спектров.

Проблема внутреннего вращения и поворотной изомерии привлекает исследователей, работающих в различных областях химии. Сведения о строении устойчивых конформаций и о параметрах потенциальных функций внутреннего вращения необходимы в статистической термодинамике, в теории полимеров и биополимеров, и важно при рассмотрении механизмов химических реакций. Для получения информации о константах равновесия *транс-цис*-изомерии обычно исследуются температурные зависимости интенсивностей в ИК-спектрах, спектрах комбинационного рассеяния, микроволновых и ЯМР-спектрах. Обзоры по различным проблемам внутреннего вращения для многих классов органических соединений приведены в монографии [1]. Поворотная изомерия ряда молекул с сопряженными двойными связями обсуждается в [2]. Потенциальные функции внутреннего вращения ряда замещенных винилсиланов, простейших дикарбонильных соединений, а также некоторых α,β -замещенных карбонильных соединений обобщены в [3].

При изучении проблемы внутреннего вращения для бензойных соединений и ряда α,β -ненасыщенных карбонильных соединений в наших работах широко использована ценная информация, полученная из анализа разрешенной колебательной структуры $n-\pi^*$ -электронных переходов УФ-спектров. Из колебательной структуры УФ-спектров, полученных для газообразного состояния, надежно определяются гармонические частоты (ω_e) и коэффициенты ангармоничности (x_{11}) различных изомерных форм этих молекул в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях из многочисленных таблиц Деландра,

которые удастся построить по соответствующим крутильным колебаниям. По этим экспериментальным данным находятся параметры V_n потенциальной функции $V(\varphi)$

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum V_n (1 - \cos n\varphi) \quad (1)$$

в S_0 - и S_1 -электронных состояниях.

Для многих молекул $CH_2=CR_2-COR_1$ с различными заместителями R_1, R_2 построены потенциальные функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ и найдены коэффициенты V_n в S_0 - и S_1 -состояниях: ($R_1=H, R_2=H$; $R_1=H, R_2=CH_3$; $R_1=F, R_2=H$; $R_1=F, R_2=CH_3$; $R_1=Cl, R_2=H$; $R_1=Cl, R_2=CH_3$ [4, 5]). Исследование потенциальных функций внутреннего вращения для соединений с сопряженными $C=O$ -связями описано в [6].

В последнее время для анализа колебательной структуры УФ-спектров молекул с целью облегчения и ускорения трудоемкого процесса расшифровки этих сложных спектров используется разработанный нами оригинальный комплекс программ [7–10].

Среди разных методов исследования поворотной изомерии широко применяется метод фурье-спектроскопии, который позволяет непосредственно наблюдать полосы поглощения ИК-спектра, относящиеся к переходам крутильного колебания изомерных форм в основном электронном состоянии. Однако, как показано в [11], этот метод имеет ряд существенных недостатков и часто приводит к ошибкам в определении гармоничес-

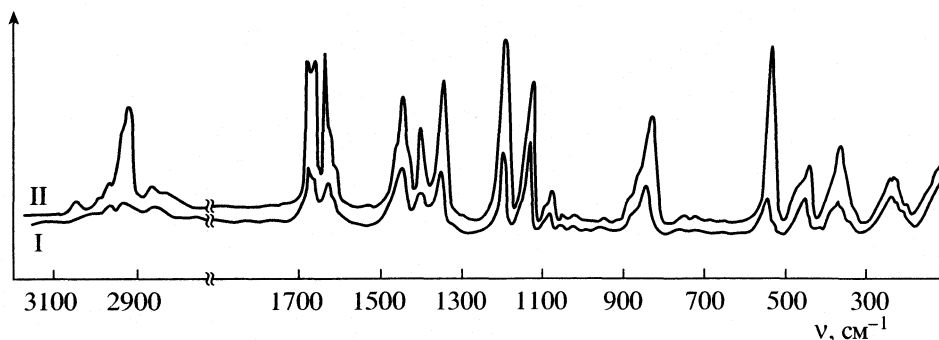


Рис. 1. КР-спектры жидкого β,β -диметилакролеина.

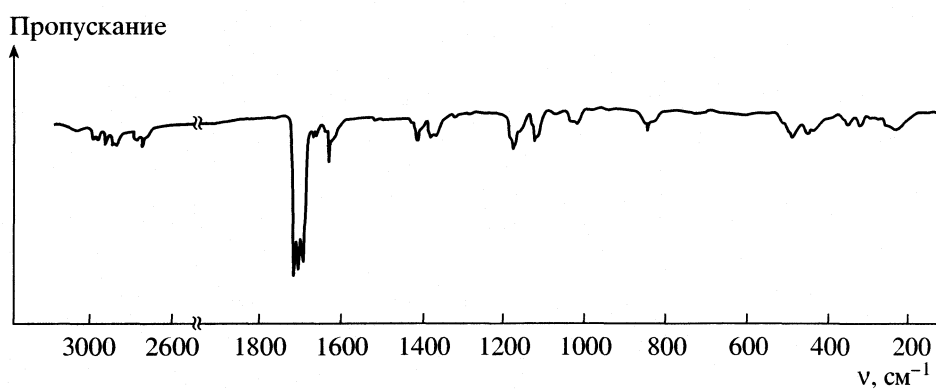


Рис. 2. ИК-спектры газообразного образца β,β -диметилакролеина.

ких частот и особенно коэффициентов ангармоничности. Это происходит из-за ряда объективных причин, в частности, переналожения полос поглощения, принадлежащих различным изомерам, из-за невозможности точного учета возмущений типа резонанса Ферми [11].

При анализе колебательной структуры УФ-спектров исследуемых нами молекул важным оказалось знание информации о всех фундаментальных частотах, получаемых обычно из ИК- и КР-спектров. Эти величины необходимы для правильного отнесения полос поглощения УФ-спектра, для определения 0-0-переходов отдельных изомерных форм молекул. Идентификация ряда фундаментальных частот определенного изомера служит дополнительным подтверждением надежности отнесения 0-0-переходов для *транс*- или *цис*-изомеров. Кроме того, фундаментальные частоты основного (S_0) и возбужденного (S_1) состояний часто являются “местными началами”, от которых строятся отдельные таблицы Деландра по крутильным частотам. Таким образом,

ИК-спектры и КР-спектры являются основой для расшифровки колебательной структуры УФ-спектра и получения информации об отдельных изомерах (ω_e и χ_{11}) и, следовательно, о параметрах V_n .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования настоящей работы является β,β -диметилакролеин. Образец β,β - (или 3,3-) диметилакролеина получен гидролизом диэтилацетата 3,3-диметилакролеина насыщенным водным раствором щавелевой кислоты. Очистка осуществлялась фракционированием на колонке в вакууме (в точке Ar) ($t_{кип} = 65-75^\circ\text{C}/63-65$ мм. Hg, $n_D^{20} = 1.4520$, выход – 60%). Затем 3,3-диметилакролеин был переведен в бисульфитное производное с последующим генерированием из него 3,3-диметилакролеина. Литературные данные: $t_{кип} = 132-133^\circ\text{C}$ (730 мм. Hg), $n_D^{20} = 1.4526$ [12]. Приведенный синтез 3,3-диметилакролеина представляет часть более сложного синтеза [13].

Спектры комбинационного рассеяния жидкого образца 3,3-диметилакролеина (в поляризован-

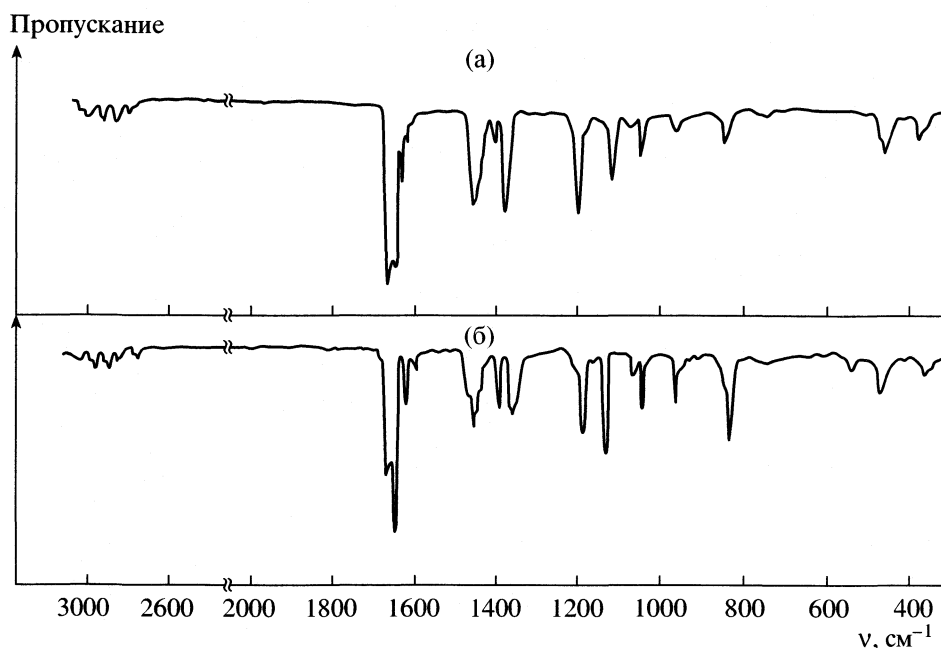


Рис. 3. ИК-спектры жидкого (а) и твердого (б) образца β,β -диметилакролеина.

ном свете) были получены на спектрометре РНО фирмы "Coderg" с гелий-неоновым лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 6238 \text{ \AA}$) в области $100\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1); ИК-спектры этого соединения – на спектрометре "Perkin-Elmer-180" в области от 200 до 4000 cm^{-1} . Спектр газа получен с использованием десятисантиметровой газовой кюветы с окнами из КВг и полиэтилена (рис. 2). Для получения ИК-спектров жидкости и твердого образца β,β -диметилакролеина применяли криостат с окнами из КВг и полиэтилена. При съемке спектра твердого образца проводилось охлаждение жидким азотом до $t \approx 77 \text{ K}$ (рис. 3). В [14, 15] приведены экспериментальные и расчетные значения обеих изомерных форм β,β -диметилакролеина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчетные значения фундаментальных частот для обеих изомерных форм близки к экспериментально полученным. Как видно по некоторым параметрам фундаментальных частот, относящимся к одному колебанию, но к разным изомерам (например, по частоте 540 cm^{-1} и 470 cm^{-1}), в твердом образце остаются только частоты *транс*-изомера (например 540 cm^{-1}). Это указывает на то, что более устойчивым для молекулы β,β -диметилакролеина является *транс*-изомер. Вывод, сделанный нами из ИК-спектров, согласуется с литературными данными [15–18]. Кроме того, обычно для α,β -ненасыщенных соединений в ИК-спектре газа полоса поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ оказывается значительно интенсивней полос $\nu_{\text{C=C}}$, если более устойчи-

вой является *S-транс*-форма. Для *цис*-изомера относительные интенсивности полос $\nu_{\text{C=C}}$ и $\nu_{\text{C=O}}$ примерно равны [19]. На рис. 4 показано соотношение интенсивностей полос $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{C=C}}$ для β,β - (или 3,3-) диметилакролеина, 3,3-диметилакрилоилфторида [20] и 3,3-диметилакрилоилхлорида [21] в газовой и твердой фазах. Как видно из этого рис. 4, для молекулы β,β -диметилакролеина интенсивность полосы $\nu_{\text{C=O}}$ существенно больше интенсивности полосы $\nu_{\text{C=C}}$. Это еще одно подтверждение нашего вывода, что *транс*-изомер более устойчив для молекулы β,β -диметилакролеина.

В то же время по литературным данным [20, 21] для молекулы 3,3-диметилакрилоилфторида интенсивность полосы $\nu_{\text{C=C}}$ составляет больше половины интенсивности полосы $\nu_{\text{C=O}}$; а для молекулы 3,3-диметилакрилоилхлорида интенсивность полосы $\nu_{\text{C=C}}$ больше интенсивности полосы $\nu_{\text{C=O}}$ (рис. 4). Это означает, что более устойчивым, согласно правилу, приведенному в [18], как для молекулы 3,3-диметилакрилоилфторида, так и для молекулы 3,3-диметилакрилоилхлорида, должен быть *цис*-изомер, что согласуется с выводами работ [20, 21].

Для *транс*- и *цис*-изомеров β,β -диметилакролеина нами проведены неэмпирические расчеты полностью оптимизированных равновесных геометрических структур и гармонических силовых полей по программе GAUSSIAN-98 [22] с использованием базисного набора 6-311++G** и метода V3LYP, учитывающего функционал плотности.

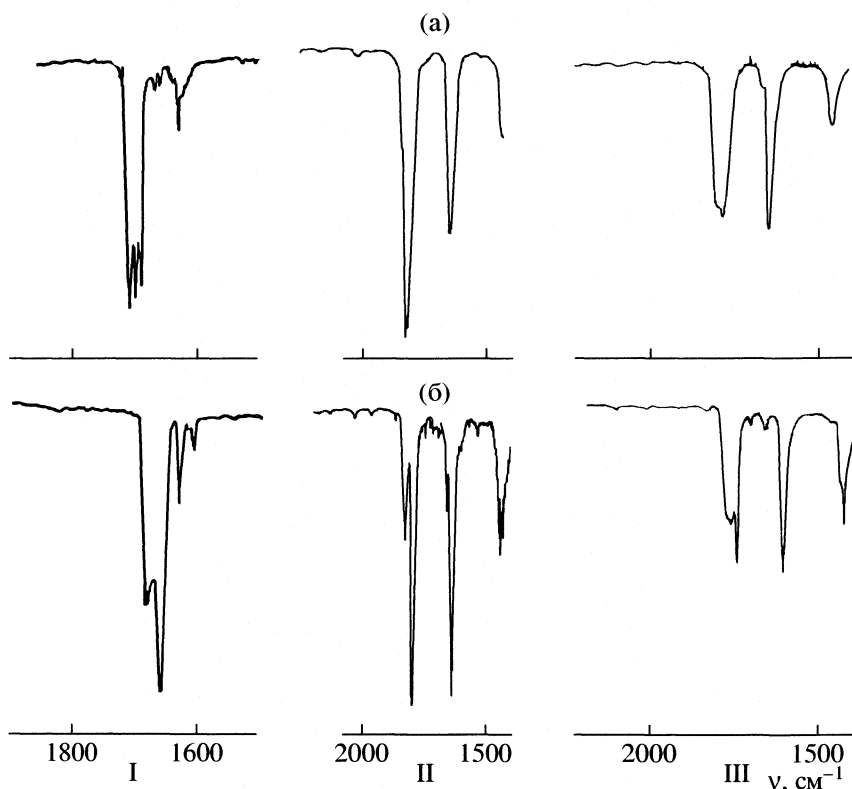


Рис. 4. Соотношение интенсивностей полос $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=C}$ в ИК-спектре газовой (а) и твердой (б) фаз для следующих молекул: I – β,β -диметилакролеина, II – 3,3-диметилакрилоилфторида [20] и III – 3,3-диметилакрилоилхлорида [21].

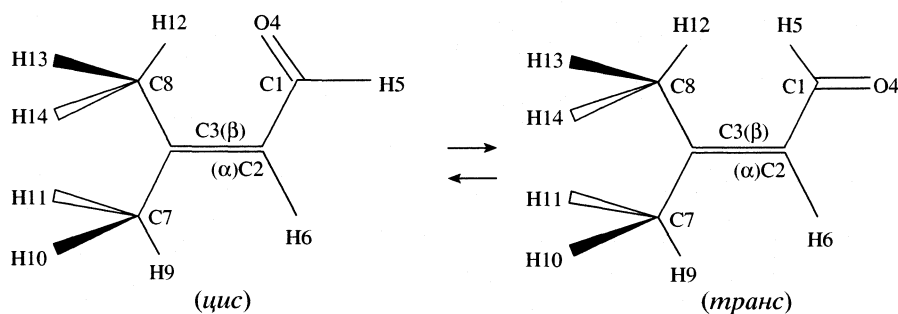


Рис. 5. Нумерация атомов *транс*- и *цис*-изомеров β,β -диметилакролеина.

Кроме того, для дополнительного подтверждения также рассчитаны геометрические параметры методом Хартри–Фока (HF) в том же базисе (табл. 1, рис. 5). Итоговые значения геометрических параметров приведены в табл. 1. Рассчитанные для равновесных структур силовые постоянные в декартовой системе координат преобразованы к независимой системе внутренних координат локальной симметрии и подвергнуты процедуре масштабирования по методу Пулай [23] для достижения лучшего согласия между экспериментальными и рассчитанными частотами. По ре-

зультатам расчетов нормальных колебаний отношение экспериментальных полос поглощения в ИК- и КР-спектрах для обоих поворотных изомеров [14, 15] частично пересмотрено и окончательное отношение дано в табл. 2 и 3. Близость значений масштабирующих множителей, приведенных в табл. 4 к аналогичным множителям, полученным нами для ряда более простых молекул родственного строения с использованием того же базиса и метода расчета, свидетельствует о достаточной надежности предлагаемого отнесения. Окончательные значения гармонических частот

Таблица 1. Полностью оптимизированные геометрические параметры (r , Å; \angle , град) *транс*- и *цис*- β , β -диметил-акролеина

Параметры	<i>транс</i>		<i>цис</i>	
	I	II	III	IV
$r(\text{C1-C2})$	1.4730	1.4636	1.4791	1.4713
$r(\text{C2=C3})$	1.3321	1.3491	1.3347	1.3512
$r(\text{O4=C1})$	1.1894	1.2164	1.1893	1.2165
$r(\text{C1-H5})$	1.0922	1.1072	1.0972	1.1111
$r(\text{C2-H6})$	1.0767	1.0866	1.0778	1.0873
$r(\text{C3-C7})$	1.5080	1.5056	1.5047	1.5017
$r(\text{C3-C8})$	1.5066	1.5047	1.5067	1.5046
$r(\text{C7-H9})$	1.0795	1.0880	1.0761	1.0858
$r(\text{C7-H10, 11})$	1.0869	1.0956	1.0878	1.0965
$r(\text{C8-H12})$	1.0824	1.0904	1.0827	1.0908
$r(\text{C8-H13, 14})$	1.0873	1.0960	1.0871	1.0959
$\angle(\text{C1-C2=C3})$	126.44	126.48	128.04	128.15
$\angle(\text{O4=C1-C2})$	122.81	123.30	127.75	127.71
$\angle(\text{C2=C1-H5})$	117.62	117.15	113.01	113.10
$\angle(\text{C1=C2-H6})$	113.76	114.08	113.56	113.72
$\angle(\text{C2=C3-C7})$	125.78	125.23	125.57	124.73
$\angle(\text{C2=C3-C8})$	120.29	120.30	119.95	120.09
$\angle(\text{C3-C7-H9})$	114.15	114.07	112.93	112.60
$\angle(\text{C3-C7-H10, 11})$	109.52	109.85	109.16	109.60
$\angle(\text{C3-C8-H12})$	111.96	112.09	112.20	112.40
$\angle(\text{C3-C8-H13, 14})$	110.24	110.49	110.06	110.33
$\varphi(\text{C2=C3-C7-H10, 11})$	121.45	121.62	121.77	121.91
$\varphi(\text{C2=C3-C8-H13, 14})$	120.98	121.21	121.13	121.35

Обозначения: I – HF 6-311++G**, $E = -268.9119138$ a.e.; II – B3LYP 6-311++G**, $E = -270.6332616$ a.e.; III – HF 6-311++G**, $E = -268.9098746$ a.e.; IV – B3LYP 6-311++G**, $E = -270.6317722$ a.e.

хорошо согласуются с экспериментальными, что позволяет надежно идентифицировать полосы поглощения, относящиеся к разным поворотным изомерам. Квантово-механический расчет полной энергии образования также подтвердил выводы о большей устойчивости *транс*-изомера:

$$\Delta H_0^0 = 447 \text{ см}^{-1} \text{ для метода Хартри-Фока и } \Delta H_0^0 = 327 \text{ см}^{-1} \text{ для метода B3LYP.}$$

При изучении поворотной изомерии важно знать экспериментальную разность энергии двух изомерных форм. В [24] приведены величины раз-

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные колебательные частоты *транс*- β , β -диметилакролеина (см⁻¹)

№	Отнесение	Расчет		Эксперимент				
		I	II	Принято	ИК (г)	ИК (ж)	ИК (тв.)	КР (ж)
	A'							
1	$\nu(\text{C-H6})$	3152.8	3024.1	3028	–	3028	3028	3035
2	$\nu_{\text{as}}(\text{C7-H3})$	3139.1	2994.4	2998	2998	2998	2998	2990
3	$\nu_{\text{as}}(\text{C8-H3})$	3116.0	2972.4	2988	2988	2988	2988	2982
4	$\nu_{\text{s}}(\text{C7-H3})$	3023.1	2883.7	2858	2858	2858	2858	2870
5	$\nu_{\text{s}}(\text{C8-H3})$	3013.2	2874.3	2848	2848	2848	2848	2860
6	$\nu(\text{C-H5})$	2917.3	2798.1	2768	2768	2768	2768	–
7	$\nu(\text{C=O})$	1741.0	1676.7	1668	–	1668	1668	1663
8	$\nu(\text{C=C})$	1685.0	1649.3	1635	1635	1635	1635	1636
9	$\delta_{\text{as}}(\text{C8H3})$	1488.7	1461.4	1465	1465	1460	1460	1460
10	$\delta_{\text{as}}(\text{C7H3})$	1481.8	1454.8	1447	1447	1447	1447	1447
11	$\rho_{\text{w}}(\text{C-H5})$	1432.2	1404.8	1405	1405	1400	–	–
12	$\delta_{\text{s}}(\text{C7H3})$	1414.2	1388.2	1388	1388	1378	–	1384
13	$\delta_{\text{s}}(\text{C8H3})$	1408.7	1383.6	1380	1380	–	1378	1380
14	$\rho_{\text{w}}(\text{C-H6})$	1344.1	1320.4	1320	(1320)	–	–	–
15	$\nu(\text{C-C8})$	1218.5	1198.5	1200	1200	1200	1200	1200
16	$\nu(\text{C1-C2})$	1144.5	1126.0	1130	–	1130	1134	1135
17	$\delta_{\text{r}}(\text{C8H3})$	1062.1	1044.0	1040	1040	–	–	–
18	$\delta_{\text{r}}(\text{C7H3})$	955.1	938.4	940	(940)	–	–	–
19	$\nu(\text{C-C7})$	847.8	835.0	836	836	836	841	840
20	$\delta(\text{C-C=O})$	536.1	528.2	540	540	–	540	540
21	$\delta_{\text{r}}(\text{C-Me2})$	477.2	469.7	480	480	480	485	–
22	$\delta(\text{C-Me2})$	368.2	361.6	365	365	370	365	374
23	$\delta(\text{C-C=C})$	226.2	223.2	210	210	–	–	215
	A''							
24	$\nu_{\text{as}}(\text{C7-H3})$	3063.4	2922.0	2948	2948	2948	2948	2948
25	$\nu_{\text{as}}(\text{C8-H3})$	3056.7	2915.7	2918	2918	2918	2918	2920
26	$\delta_{\text{as}}(\text{C7-H3})$	1492.0	1465.0	1465	1465	1460	1460	1460
27	$\delta_{\text{as}}(\text{C8-H3})$	1470.0	1443.3	1435	–	1435	1435	1435
28	$\rho_{\text{r}}(\text{C8-H3})$	1101.0	1083.1	1080	–	1080	–	1080
29	$\rho_{\text{w}}(\text{C-H5})$	1018.8	1005.9	1010	–	–	–	1010
30	$\rho_{\text{r}}(\text{C7-H3})$	1002.7	985.9	976	–	976	979	977
31	$\rho_{\text{w}}(\text{C-H6})$	861.8	849.6	861	–	–	861	–
32	$\rho_{\text{w}}(>\text{C-C})$	470.5	466.3	470	470	470	–	460
33	$\tau(\text{C=C})$	230.6	227.3	220	220	–	–	220
34	$\tau(\text{C3-C8})$	184.8	184.0					
35	$\tau(\text{C3-C7})$	132.2	132.0					
36	$\tau(\text{C1-C2})$	114.4	114.2					

Обозначения: I – ab initio, II – с масштабирующими множителями.

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные колебательные частоты *цис*-β, β-диметилакролеина (см⁻¹)

№	Отнесение	Расчет		Эксперимент				
		I	II	Принято	ИК (г)	ИК (ж)	ИК (тв.)	КР (ж)
	A'							
1	$\nu_{as}(C7-H3)$	3166.1	3020.2	3028	–	3028	3028	3035
2	$\nu(C-H6)$	3137.3	3009.1	2998	2998	2998	2998	2990
3	$\nu_{as}(C8-H3)$	3111.7	2968.4	2988	2988	2988	2988	2982
4	$\nu_s(C8-H3)$	3017.9	2878.9	2858	2858	2858	2858	2870
5	$\nu_s(C7-H3)$	3011.0	2872.2	2848	2848	2848	2848	2860
6	$\nu(C-H5)$	2880.0	2762.4	2788	–	–	2788	–
7	$\nu(C=O)$	1758.2	1698.5	1700	1700	1680	1680	1675
8	$\nu(C=C)$	1655.8	1617.3	1620	–	1620	1620	1620
9	$\delta_{as}(C8H3)$	1486.4	1459.2	1465	1465	1460	1460	1460
10	$\delta_{as}(C7H3)$	1466.3	1439.4	1430	1430	1425	–	–
11	$\rho_w(C-H5)$	1439.2	1411.2	1410	–	1410	1410	1405
12	$\delta_s(C8H3)$	1413.3	1387.7	1388	1388	1378	–	1384
13	$\delta_s(C7H3)$	1407.9	1382.6	1380	1380	–	1378	1380
14	$\rho_w(C-H6)$	1376.9	1351.8	–	–	–	–	–
15	$\nu(=C-C8)$	1226.6	1206.6	1215	–	–	1215	–
16	$\delta(C8H3)$	1117.9	1097.8	1130	–	1130	1134	1135
17	$\nu(C1-C2)$	993.3	976.8	1040	1040	–	–	–
18	$\delta_r(C7H3)$	953.9	937.4	940	(940)	–	–	–
19	$\nu(=C-C7)$	847.3	835.3	836	836	836	841	840
20	$\delta(C-C=O)$	729.9	719.0	–	–	–	–	–
21	$\delta(=C-Me2)$	397.1	390.0	395	–	–	395	395
22	$\delta_r(=C-Me2)$	375.3	369.2	378	378	378	378	378
23	$\delta(C-C=C)$	236.8	233.9	240	–	–	–	240
	A''							
24	$\nu_{as}(C8-H3)$	3060.86	2919.59	2948	2948	2948	2948	2948
25	$\nu_{as}(C7-H3)$	3051.37	2910.55	2918	2918	2918	2918	2920
26	$\delta_{as}(C7-H3)$	1503.85	1476.61	–	–	–	–	–
27	$\delta_{as}(C8-H3)$	1473.35	1446.67	1450	–	1450	1450	1450
28	$\rho_r(C8-H3)$	1103.47	1085.63	1080	–	1080	–	1080
29	$\rho_w(C-H5)$	1032.18	1020.64	1010	–	–	–	1010
30	$\rho_r(C7-H3)$	998.96	981.11	971	971	–	971	–
31	$\rho_w(C-H6)$	831.02	818.49	–	–	–	–	–
32	$\rho_w(>C-C)$	486.30	481.58	470	470	470	–	460
33	$\tau(C=C)$	235.00	232.19	220	220	–	–	220
34	$\tau(C3-C8)$	167.83	167.52	–	–	–	–	–
35	$\tau(C1-C2)$	107.53	106.67	–	–	–	–	–
36	$\tau(C3-C7)$	21.01	21.01	–	–	–	–	–

Обозначения: см. табл. 2.

Таблица 4. Величины масштабирующих множителей для колебательных спектров *транс*- и *цис*-изомеров β , β -диметилакролеина

<i>N</i>	Величина	Тип колебания	<i>N</i>	Величина	Тип колебания
1	0.9100	CН–СН ₃ (вал.)	8	0.9640	=C–Me (деф.)
2	0.9200	C–СН _{5,6} (вал.)	9	0.9786	Скелет (деф.)
3	0.9200	C = O (вал.)	10	0.9772	C–Н асим (деф.)
4	0.9700	C–C (вал.)	11	0.9860	C–C асим (деф.)
5	0.9571	C = C (вал.)	12	0.9506	C = C (крут.)
6	0.9640	СН ₃ (деф.)	13	1.0000	C–C (крут.)
7	0.9640	C–Н (сим деф.)	14	1.0000	C–СН ₃ (крут.)

ности энергии для многих представителей ряда α, β -ненасыщенных карбонильных соединений, а также видны закономерности изменений разности энергии поворотных изомеров α, β -ненасыщенных карбонильных соединений.

Измерения ΔH обычно проводятся методом исследования температурной зависимости интегральной интенсивности ИК-полос поглощения и линий в спектре КР. Для молекулы β, β -диметилакролеина изучалась температурная зависимость двух пар полос изомеров в КР-спектре: $\nu_{C=C} = 1636 \text{ см}^{-1}$ для *транс*-изомера и $\nu_{C=O} = 1675 \text{ см}^{-1}$ для *цис*-изомера, а также $\nu_{C=O} = 1663 \text{ см}^{-1}$ для *транс*-изомера и $\nu_{C=O} = 1675 \text{ см}^{-1}$ для *цис*-изомера. Спектры КР получены для жидкого образца β, β -диметилакролеина в термостатированной кювете на приборе "Coderg". Относительное содержание двух изомеров при заданной температуре определяется через константу равновесия $K = c_1/c_2$ известным соотношением

$$-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T. \quad (2)$$

Согласно этой формуле величина ΔH определяется по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln(I_{\text{транс}}/I_{\text{цис}})$ и $1/T$, где $\ln(I_{\text{транс}}/I_{\text{цис}})$ соответствует логарифму отношения интегральной интенсивности *транс*- и *цис*-изомеров. В табл. 5 для двух пар полос приведены отношения интегральных интенсивностей *транс*-, *цис*-изомеров β, β -диметилакролеина при различных значениях температуры. Для каждой пары полос найдена разность энергии по тангенсу угла наклона прямых I и II (рис. 6) $\Delta H_{\text{кр}} = 180 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ для изучаемой молекулы в жидкой фазе.

В [24] установлена связь между ΔH в жидком и газообразном состояниях для α, β -ненасыщенных карбонильных соединений. Согласно этой зависимости для β, β -диметилакролеина в газообразном состоянии $\Delta H = 150 \pm 30 \text{ см}^{-1}$. Эту величину мы используем в дальнейшем для определения параметров V_n потенциальной функции $V(\varphi)$ в основном электронном состоянии.

Таким образом, основным изомером молекулы β, β -диметилакролеина является *транс*-изомер, измерена разность энергии молекулы, на ос-

Таблица 5. Изменение интегральных интенсивностей для пар полос в спектрах КР жидкого образца β, β -диметилакролеина в зависимости от температуры

<i>T</i> , K	I_1/I_3	I_2/I_3
295	0.77	0.93
263	0.90	1.15
243	0.91	1.22
213	1.03	1.37
203	1.12	1.50
193	1.19	1.65
178	1.24	

Обозначения: I_1, I_2 и I_3 – интегральные интенсивности полос *транс*-изомера с $\nu = 1636 \text{ см}^{-1}$, *транс*-изомера с $\nu = 1663 \text{ см}^{-1}$ и *цис*-изомера с $\nu = 1675 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

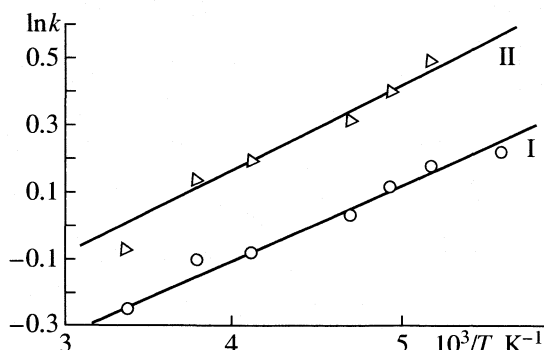


Рис. 6. Зависимости $\ln k$ от $10^3/T$ для двух пар полос I_1/I_3 (I) и I_2/I_3 (II).

нове квантово-механических расчетов получена геометрия транс- и цис-изомеров двумя различными методами, сделано надежное отнесение колебательных ИК-спектров и спектров КР с применением квантово-механических расчетов и масштабирования.

Авторы благодарят И.Г. Болесова, Л.Н. Марголина за помощь в работе и обсуждении результатов.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32304) и проектом "Научные школы" (№ 1275. 2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Orville-Thomas W.Y. Internal Rotation in Molecules. L.; N. Y.; Sydney; Toronto. 1974. 510 p.
- Тюлин В.И. //Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1973. Т. 7. С. 333.
- Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 1. С. 580.
- Марголин Л.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975. 18 с.
- Глебова Л.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 19 с.
- Годунов И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 16 с.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. С. 20.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. С. 9.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. С. 16.
- Матвеев В.К., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 363.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
- Fischek F.G., Ertel L., Löwenberg K. // Berichte Deutsch. Chem. Ges. 1931. V. 64. № 1. S. 30
- Бовин Н.Б., Сурмина Л.С., Якушкина Н.И., Болесов И.Г. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 13. № 9. С. 1885.
- Баженова Л.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 16 с.
- Баженова Л.Н., Коптев Г.С., Тюлин В.И. и др. М., 1984. – Деп. в ВИНТИ 26.12.84, № 836584.
- Liljefors T., Allinger N. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 10. P. 2748.
- Wolkowski Z.W. // Tetrahedron Letters. 1971. № 12. P. 821.
- Steinmetz W.E., Pollard J.E., Bloney J.M., Wiker B.K. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 1. P. 1543.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 163.
- Durig J.R., Guirgis J.Y. // J. Mol. Struct. 1996. V. 380. P. 31.
- Durig J.R., Guirgis J.Y. // Ibid. 1996. V. 376. P. 261.
- Gaussian 98. Revision A. 3 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery (Jr.), R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2550.
- Тюлин В.И., Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 392.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183+547.93

**АДСОРБЦИЯ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ
ГЕМИНСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

© 2004 г. Л. А. Белякова, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, Д. Ю. Ляшенко,
Л. Н. Бесараб, Н. В. Ройк

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: v-bel@mail.kar.net

Поступила в редакцию 28.04.2003 г.

Изучена адсорбция некоторых желчных кислот на поверхности высокодисперсных органокремнеземов, содержащих координационно-связанный гемин. Выявлены вклады различных активных центров поверхности модифицированных кремнеземов в суммарную адсорбционную способность геминсодержащих кремнеземов по отношению к желчным кислотам.

Желчные кислоты (ЖК) – основной продукт распада холестерина в живых организмах. В настоящее время для связывания избытка желчных кислот применяются сорбенты-секвестранты на основе полимерных смол [1, 2], однако, их эффективность невысока [3, 4].

Высокодисперсный аморфный кремнезем способен поглощать желчные кислоты из растворов с $pH < 7$, а его модифицирование азотсодержащими основными и гидрофобными группами приводит к повышению сорбционной способности и расширению pH -интервала сорбции ЖК [5]. Кремнезем обладает также способностью поглощать различные компоненты биологических жидкостей, в частности, молекулы порфиринового ряда [6]. Поэтому представляет интерес изучение влияния гемина (комплекс $Fe(III)$ с протопорфирином IX) на способность гидроксилированного и модифицированных кремнеземов поглощать желчные кислоты из растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного (гидроксилированного) кремнезема был выбран аэросил марки А-300 с удельной поверхностью (по метанолу) $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, нами были синтезированы [7] три типа модифицированных кремнеземов: аминопропилкремнезем, не содержащий остаточных силанольных групп; аминопропилкремнезем с соотношением $[Si-OH]:[(CH_2)_3NH_2] = 1:1$; аминопропилкремнезем, у которого силанольные группы были подвергнуты эндкеппингу с помощью гексаметилдисилазана, с соотношением $[Si(CH_3)_3]:[(CH_2)_3NH_2] = 1:1$. В таблице приведены физико-химические характеристики исходного и модифицированных кремнеземов.

Иммобилизацию гемина проводили при комнатной температуре путем контакта навесок кремнеземов с 1%-ным раствором гемина в диметилформамиде в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Содержание гемина во всех образцах кремнезема в несколько раз меньше по срав-

Химический состав и строение поверхности геминсодержащих кремнеземов и кремнеземных носителей, использованных для иммобилизации гемина

Кремнезем	Функциональные группы	$c_1 \pm 0.05$	$c_2 \pm 0.05$	c_3	$pK_b \pm 0.02$	c_4	$[-(CH_2)_3NH_2] : [гемин]$
ГК-1	$\equiv Si-OH$	1.00	–	–	6.90	0.380 ± 0.009	2.6
ГК-2	$-(CH_2)_3NH_2$	–	0.97	–	3.80	0.250 ± 0.007	3.9
ГК-3	$\equiv Si-OH, -(CH_2)_3NH_2$	0.53	0.47	–	4.30	0.120 ± 0.006	3.9
ГК-4	$\equiv Si(CH_3)_3, -(CH_2)_3NH_2$	–	0.47	0.50 ± 0.02	4.35	0.125 ± 0.006	3.8

Примечание. Для ГК-1 указаны величина pK_a ионизации силанольных групп и соотношение $[Si-OH] : [гемин]$; химический состав поверхности: c_1 , c_2 и c_3 – содержание силанольных, аминопропильных и триметилсилильных групп соответственно, ммоль/г; c_4 – содержание иммобилизованного гемина, ммоль/г.

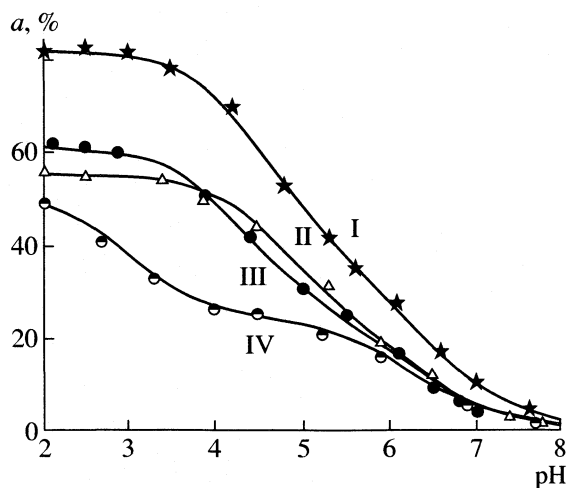


Рис. 1. Адсорбция желчных кислот I–IV на поверхности гидроксированного кремнезема А-300.

нению с концентрацией функциональных групп (таблица). С учетом посадочной площадки молекулы гемина, равной 1.912 nm^2 (взято из базы данных NuperChem5), на поверхности высокодисперсного пирогенного кремнезема А-300 параллельно поверхности кремнезема может разместиться не более $0.26 \text{ ммоль гемина/г кремнезема}$ (или $0.867 \text{ мкмоль гемина/м}^2$ поверхности). Гидроксированный кремнезем адсорбирует $0.38 \text{ ммоль гемина/г (ГК-1)}$, что свидетельствует о физической адсорбции ассоциатов порфириновых молекул. Для органокремнезёмов, содержащих аминпропильные группы, происходит иммобилизация гемина с образованием координационной связи между атомом азота аминпропильной группы поверхности и центральным ионом железа тетраазамакроцикла [8], причем в координационном связывании гемина с поверхностью аминпропилкремнезёмов участвует только каждая четвертая аминпропильная группа кремнезема (таблица).

В настоящей работе изучена адсорбция ряда желчных кислот: дезоксихолевой (I, $R = \text{OH}$, $R_1 = \text{H}$), холевой (II, $R = \text{OH}$, $R_1 = \text{OH}$), гликохолевой (III, $R = \text{NHCH}_2\text{COOH}$, $R_1 = \text{OH}$) и таурохолевой (IV, $R = \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $R_1 = \text{OH}$) из водных растворов на поверхности гидроксированного и аминпропилкремнезёмов, дополнительно модифицированных гемом:

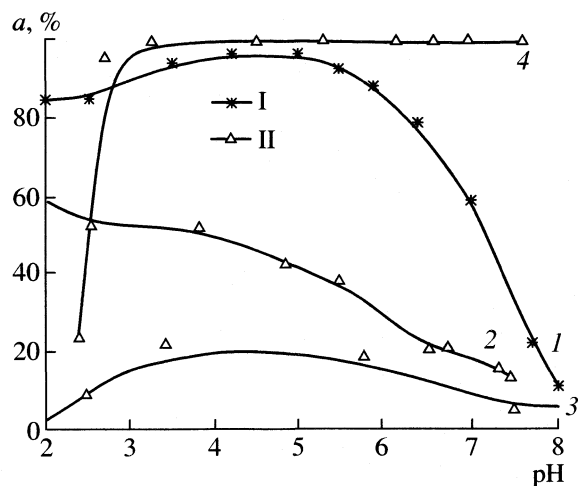
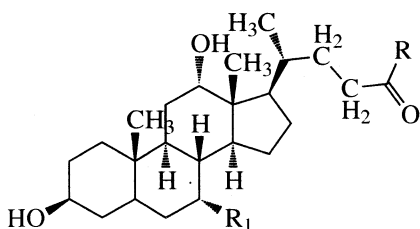


Рис. 2. Адсорбция желчных кислот I и II на поверхности аминпропилкремнезема (1, 2), кремнезема, содержащего 50% аминпропильных и 50% силанольных групп (3), а также на холастираме (4).

Желчные кислоты плохо растворимы в воде; поэтому навески ЖК, соответствующие концентрации 0.1 ммоль/л , растворяли сначала в 1 мл этилового спирта при нагревании, затем добавляли 100 мл горячей воды и доводили объем раствора до 1 л . Таким образом были получены растворы ЖК с концентрацией на один-два порядка меньше критической концентрации мицеллообразования для всех изученных ЖК. Адсорбцию желчных кислот изучали следующим образом: 10 мл раствора ЖК с концентрацией 0.1 ммоль/л приводили в контакт с навеской адсорбента (0.05 г), устанавливали определенное значение pH в интервале от 2 до 8 путем прибавления небольшого количества кислоты HCl (или щелочи NaOH) и выдерживали полученные суспензии при перемешивании в течение 1 ч . Значения pH растворов периодически измеряли и в случае существенного их отклонения от первоначальной величины pH доводили до нужного значения прибавлением раствора кислоты (или щелочи). После centrifугирования суспензий кремнезема определяли концентрацию желчных кислот в равновесных растворах, как описано в работе [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены результаты изучения адсорбции ЖК на кремнезёмных носителях, использованных нами для иммобилизации гемина (таблица). Как видно из рис. 1, на поверхности высокодисперсного гидроксированного кремнезема желчные кислоты адсорбируются при $\text{pH} < 7$. Однако адсорбция всех ЖК уменьшается при повышении pH, и при $\text{pH} > 7$ желчные кислоты уже практически не адсорбируются. Величины адсорбции ЖК в кислой области уменьшаются в ря-

ду $I > II > III > IV$. В этом же ряду уменьшается гидрофобность желчных кислот (константы распределения между *n*-октанолом и водой $\lg P_{o/w}$ равны 4.34–4.20, 3.36–3.04, 2.28–1.89, 2.06–1.59) и увеличивается их кислотность (pK_a желчных кислот равны 5.6, 5.0, 4.0, 2.8). Константа ионизации силанольных групп кремнезема, определенная с помощью рН-титрования аэросила А-300, составляет $10^{-6.9}$. Адсорбция ЖК на гидроксильном кремнеземе в кислой области происходит, главным образом, за счет взаимодействия функциональных групп ЖК с незаряженной поверхностью кремнезема. При $pH > 5-6$, когда поверхность кремнезема несет значительный отрицательный заряд, отталкивание одноименно заряженных частиц приводит к снижению адсорбции желчных кислот [10].

Адсорбция ЖК на кремнеземе, у которого силанольные группы поверхности полностью замещены на аминопропильные (рис. 2), уменьшается при $pH > 5$, когда аминопропильные группы полностью депротонированы. Вид адсорбционных кривых ЖК для аминопропилкремнезема указывает на то, что при $pH < 5$ основной вклад в поглощение желчных кислот вносит электростатическое взаимодействие поверхности органо кремнезема, несущей положительный заряд, и отрицательно заряженных анионов ЖК. При $pH > 5$ проявляется вклад в адсорбцию гидрофобных взаимодействий между скелетом молекул ЖК и аминопропильными группами кремнезема. Адсорбция дезоксиголевой кислоты как наиболее гидрофобной из изученных ЖК существенно превышает адсорбцию холевой кислоты. Холевая кислота на поверхности кремнезема, у которого половина силанольных групп замещена на аминопропильные, адсорбируется в меньшей степени (рис. 2, кривая 3), чем на гидроксильном кремнеземе и на аминопропилкремнеземе, не содержащем остаточных силанольных групп. По-видимому, это связано с тем, что количество центров поверхности кремнезема, которые ответственны за адсорбцию как молекул ЖК, так и за адсорбцию анионов ЖК уменьшилось в 2 раза по сравнению с исходным кремнеземом и аминопропилкремнеземом, не содержащим остаточных силанольных групп. Гидроксильный и аминированный кремнеземы существенно уступают по адсорбционной способности холестирамину (рис. 2, кривая 4) – анионообменной смоле, содержащей привитые четвертичные аммониевые группы, которая используется в медицинской практике для связывания желчных кислот.

На рис. 3 представлены результаты изучения адсорбции холевой и гликохолевой кислот на поверхности геминсодержащего кремнезема ГК-1 (таблица). Холевая кислота как более гидрофобная адсорбируется на поверхности ГК-1 несколько

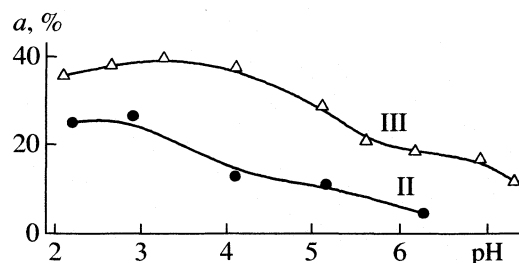


Рис. 3. Адсорбция холевой (II) и гликохолевой (III) кислот на поверхности геминсодержащего кремнезема ГК-1.

ко лучше, чем гликохолевая. Однако величины адсорбции ЖК меньше, чем на гидроксильном кремнеземе. Это связано с тем, что гемин, адсорбированный на поверхности гидроксильного кремнезема, находится в ассоциированном состоянии так же, как и в растворах [11]. Плоскости тетрапиррольных колец располагаются параллельно друг другу, образуя димеры и, возможно, пакеты с большим количеством порфириновых колец. Доступ к центральным ионам железа (3+) для потенциальных молекул-адсорбатов в таких ассоциатах затруднен, а сами молекулы гемина закрывают часть поверхности кремнезема, препятствуя тем самым адсорбции молекул ЖК на гидроксильной поверхности кремнезема.

При координационном закреплении гемина на поверхности частично аминированного кремнезема (ГК-3, таблица) ион железа, окруженный четырьмя атомами азота тетрапиррольного кольца, координируется к атому азота аминогруппы, химически связанной с поверхностью диоксида кремния. Шестое координационное место остается свободным и доступным для взаимодействия с другими молекулами-адсорбатами. На поверхности ГК-3 находится ~50% аминопропильных и 50% силанольных групп от общего содержания силанольных групп в исходном кремнеземе. Концентрация координационно-связанного гемина в 3.9 раз меньше, чем содержание аминопропильных групп (таблица). Аналогичная картина наблюдается и при координационном связывании гемина с поверхностью аминопропилкремнезема ГК-2 (таблица): содержание гемина в 3.8 раза меньше, чем количество аминопропильных групп. Это можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими при координационном связывании молекул гемина с поверхностью органо кремнеземов.

Так как при координационном закреплении гемина невозможно образование ассоциатов и порфириновые кольца располагаются параллельно плоскости поверхности кремнезема, то молекулы гемина оказываются доступными для взаимодействия с желчными кислотами. Адсорбционные

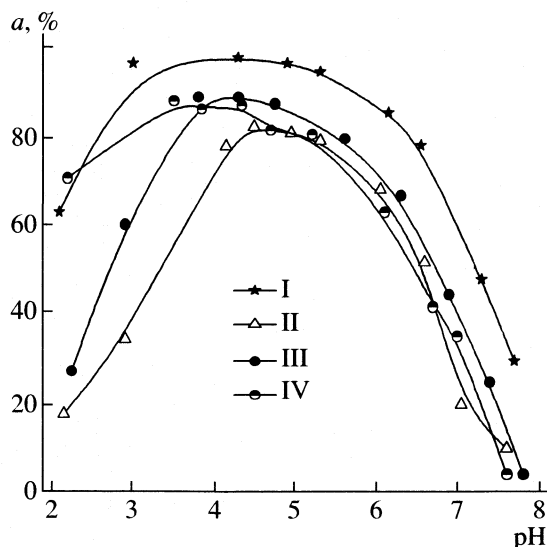


Рис. 4. Адсорбция желчных кислот I-IV на поверхности геминсодержащего кремнезема GK-3.

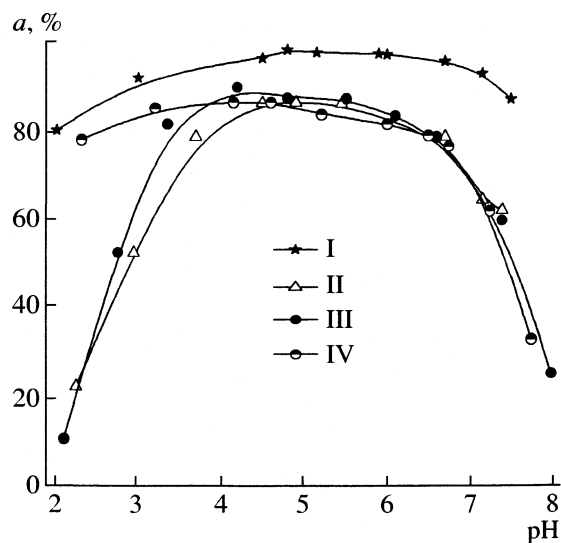


Рис. 5. Адсорбция желчных кислот I-IV на поверхности геминсодержащего кремнезема GK-4.

кривые ЖК для GK-3 (рис. 4) существенно отличаются от кривых адсорбции для исходных носителей (рис. 1, 2) и геминсодержащего кремнезема GK-1 (рис. 3). Величины адсорбции всех ЖК существенно больше, а кривые адсорбции имеют максимум. Положение максимума по шкале pH зависит от величины константы ионизации ЖК. С увеличением pK_a максимум адсорбционной кривой сдвигается в область больших значений pH. По-видимому, основной вклад в адсорбцию ЖК вносит электростатическое взаимодействие между анионами желчной кислоты и положительно заряженными молекулами гемина, координационно-связанного с аминопропильными группами поверхности кремнезема. Вместе с тем нельзя исключать и участие в адсорбции ЖК протонированных аминопропильных групп, которые не координируются с молекулами гемина. Уменьшение адсорбции ЖК при $pH > 5$ обусловлено появлением и накоплением на поверхности отрицательных зарядов, связанных с диссоциацией силанольных групп и остатков пропионовой кислоты (боковые группы гемина), депротонированием привитых аминопропильных групп, не участвующих в координационной иммобилизации гемина, и одновременным увеличением концентрации анионов желчных кислот в растворе.

Для кремнезема с координационно-закрепленным геминем, остаточные силанольные группы которого замещены гидрофобными триметилсилильными радикалами (GK-4), адсорбция ЖК наибольшая (рис. 5) по сравнению с другими геминсодержащими кремнеземами и по величине приближается к адсорбции ЖК на холестираме (рис. 2, кривая 4). Наблюдающиеся максимумы адсорбции желчных кислот соответствуют изме-

нению их констант ионизации так же, как и в случае GK-3 (рис. 4). Отсутствие на поверхности геминсодержащего кремнезема GK-4 силанольных групп и присутствие гидрофобных триметилсилильных радикалов приводит к расширению pH-интервала адсорбции желчных кислот по сравнению с GK-3. Максимальная адсорбция ЖК в более широком интервале pH для GK-4 по сравнению с GK-3 обусловлена, по-видимому, уменьшением электростатического отталкивания анионов ЖК, так как на поверхности GK-4 отсутствуют свободные силанольные группы, а также увеличением гидрофобности его поверхности в результате эндкеппинга силанольных групп. Величины адсорбции дезоксихолевой кислоты на GK-3 и GK-4 больше, и интервал значений pH, в котором наблюдается максимальная адсорбция, значительно шире, чем для остальных ЖК. Это связано с тем, что дезоксихолевая кислота, содержащая только одну гидроксильную группу в стероидном скелете, обладает наиболее ярко выраженными гидрофобными свойствами. Поэтому значительный вклад в адсорбцию может быть обусловлен именно гидрофобными взаимодействиями между молекулами ЖК и гидрофобными группами поверхности кремнезема (триметилсилильные радикалы и пиррольные группы гемина). Следует отметить, что мы наблюдали существенное увеличение адсорбции ЖК на поверхности кремнезема, модифицированных только триметилсилильными группами [5].

Таким образом, установлено влияние адсорбции гемина на способность гидроксильрованных и модифицированных кремнеземов поглощать желчные кислоты из растворов. Физическая адсорбция гемина на поверхности гидроксильрованного

кремнезема приводит к уменьшению адсорбции желчных кислот. Координационная иммобилизация гемина на поверхности аминопропилкремнеземов с различным строением и составом поверхностного слоя способствует значительному увеличению адсорбции желчных кислот и расширению рН-интервала по сравнению как с исходным кремнеземом, так и с кремнеземом, модифицированным аминопропильными группами. Дополнительный вклад в суммарную адсорбцию ЖК обусловлен, по-видимому, как электростатическим взаимодействием между анионами желчных кислот и положительно заряженными геминсодержащими центрами поверхности, так и гидрофобными взаимодействиями между стероидным остовом ЖК и гидрофобными группами поверхности геминсодержащих кремнеземов. Кремнеземные адсорбенты выгодно отличаются от полимерных отсутствием набухания и быстрым установлением сорбционного равновесия. Можно ожидать, что при контакте аминопропилкремнеземов с биологическими жидкостями адсорбция желчных кислот будет возрастать по сравнению с адсорбцией из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ast M., Frishman W.H.* // *J. Clin. Invest.* 1990. V. 30. № 1. P. 99.
2. *Hunninghake D.B.* // *J. Drug Dev. (Suppl.)*. 1990. V. 3. № 3. P. 205.
3. *Jones W.H., Bates T.R.* // *J. Pharm. Sci.* 1969. V. 58. № 2. P. 179.
4. *Benson G.M., Haynes G., Blanchard S., Ellis D.* // *Ibid.* 1993. V. 82. № 1. P. 80.
5. *Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 258. № 1. P. 1.
6. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 264 с.
7. *Belyakova L.A., Ляшенко Д.Ю., Бесараб Л.Н.* // *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70. № 1. С. 19.
8. *Kolotusha T.P., Belyakova L.A., Tertykh V.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1992. V. 46. № 1. P. 225.
9. *Punamti П.О., Попова Р.А., Каган Т.Б., Бехтерева З.А.* // *Вопросы мед. химии.* 1964. Т. 15. № 5. С. 630.
10. *Власова Н.Н., Белякова Л.А., Головкова Л.П. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 5. С. 1.
11. *Caughey W.S., Deal R.M., McLees B.D., Alben J.O.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1962. V. 84. № 8. P. 1735.

**ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ
ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ $Mn_2[Fe(CN)_6]$**

© 2004 г. О. В. Михайлов*, Т. Б. Татаринцева**

*Казанский государственный технологический университет

**Казанский государственный энергетический университет

Поступила в редакцию 13.05. 2003 г.

Изучены процессы хемосорбции ионов $M(II)$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), протекающие в $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных матричных материалах при их контакте с водными растворами соответствующих хлоридов MCl_2 . Показано, что в результате этих процессов ион $Mn(II)$ в той или иной степени замещается на другой металл с образованием гетероядерных гексацианоферратов (II) марганца(II) и соответствующих двухзарядных ионов.

Как известно, весьма перспективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и отработанных технологических растворов могут быть желатин-иммобилизованные металлокомплексные имплантаты [1, 2]. К числу металлокомплексов подобного рода принадлежат, в частности, гексацианоферраты(II) различных *p*-, *d*- и *f*-элементов общей формулы $M_n[Fe(CN)_6]_m$, где M – металл, m и n – какие-либо целые числа (по более старой номенклатуре – так называемые ферроцианиды). Свойства соединений этого типа подробно освещены в основополагающей монографии [3]. В частности, еще более полувека назад было показано, что благодаря эффективно протекающим на них ионообменным реакциям гексацианоферраты (II) являются хорошими сорбентами ионов различных металлов [3]. При этом гексацианоферраты(II) ионов многих металлов могут быть достаточно легко диспергированы в желатиновой матрице с образованием полимер-иммобилизованных систем с наноструктурным уровнем организации иммобилизованного вещества [4, 5].

Принимая во внимание указанное обстоятельство, а также легкую проницаемость желатиновых слоев для воды и многих растворенных в ней неорганических и органических соединений, можно ожидать, что процессы сорбции с использованием желатин-иммобилизованных имплантатов будут протекать значительно быстрее, нежели в других твердофазных сорбентах (в частности тонких микрорекристаллических пленках). В этой связи представляется интересным изучение возможностей желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II) металлов, например марганца(II), в качестве сорбента ионов различных *d*-элементов, в частности $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ и $Cd(II)$ для их концентрирования из водных растворов, тем более что исследований подобного рода до сих пор

не проводилось. Кроме того, желатин-иммобилизованные гексацианоферраты(II) могут найти применение как потенциальные сорбенты в создании нового типа аналитических тест-систем и пассивных химических дозиметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных марганец (II) гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов ($Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ) осуществляли по методикам, описанным в [6]. Концентрация $Mn_2[Fe(CN)_6]$ в желатиновом слое (c_F) полученных матричных имплантатов составляла 0,1–2,0 моль/дм³. Для наблюдения процесса хемосорбции полученные имплантаты приводили в контакт с водными растворами соответствующего хлорида MCl_2 ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), концентрацию (c_M) которых варьировали в пределах 10^{-3} – 10^{-1} моль/л. Продолжительность контакта $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ с любым из растворов MCl_2 составляла 1–10 мин при 20°C. По его завершении сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин, после чего высушивали 2–3 ч при комнатной температуре.

Количественно процесс сорбции ионов $M(II)$ $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованными сорбентами изучали путем построения кинетических кривых в координатах степень сорбции (α , %) – время процесса (τ , мин). Степень сорбции конкретного иона $M(II)$ иммобилизованным сорбентом определяли по соотношению мольного количества этого иона, накопившегося в матрице после завершения процесса сорбции, к мольному количеству $Mn(II)$ в исходной матрице. Мольное количество сорбируемого иона металла в иммобилизованной матрице определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Исследования осуществляли на спектрометре VRA20L ме-

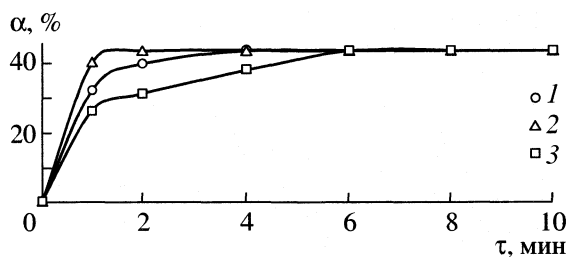


Рис. 1. Кривые хемосорбции ионов Co(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) марганца(II) при $c_{M_2} = 7.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $c_F = 0.40$ (1), 1.00 (2) и 1.90 моль/дм³ (3).

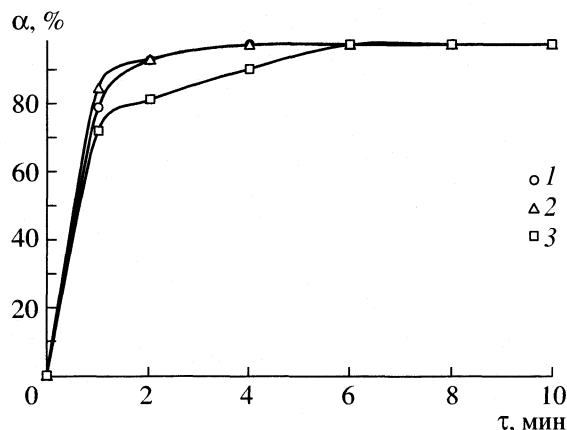


Рис. 2. Кривые хемосорбции ионов Ni(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) марганца(II); условия см. рис. 1.

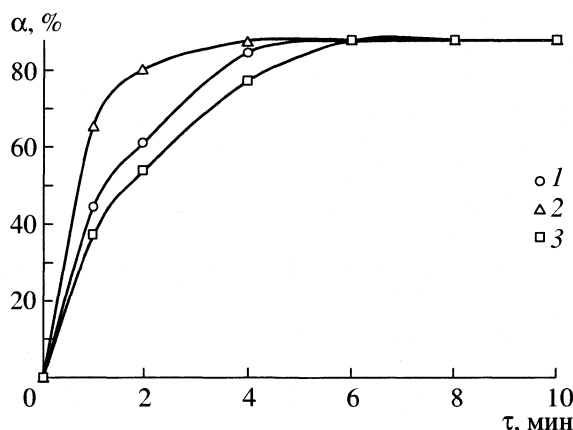


Рис. 3. Кривые хемосорбции ионов Cu(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) марганца(II); условия см. рис. 1.

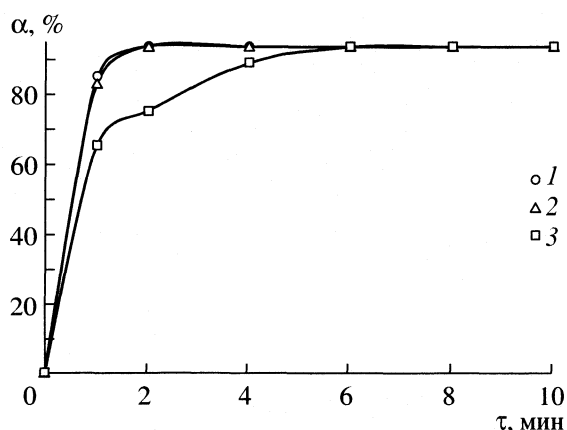


Рис. 4. Кривые хемосорбции ионов Zn(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) марганца(II); условия см. рис. 1.

тодом внешнего стандарта в следующем режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки 35 кВ, ток 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим “дискриминатор”, уровень 0.5 В; время релаксации $t = 1$ с; чувствительность прибора 3×10^4 имп/с; скорость сканирования $v_{СК} = 1$; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты $v = 1$ см/мин. Измеряемой величиной в данном случае являлась интенсивность флуоресценции образцов. Примеры полученных кинетических кривых сорбции $\alpha(\tau)$ для различных ионов $M(\text{II})$ представлены на рис. 1–5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта марганец (II) гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов с водными растворами хлоридов Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) и Cd(II) в течение $\tau \geq 2$ мин отчетливо наблюдается изменение окраски от первоначальной розовато-белой к изумрудно-зеленой, желтовато-зеленой, красновато-коричневой, телесной и светло-желтой соответственно, что позволяет предположить наличие в изучаемых нами системах явления хемосорбции. В пользу такого предположения свидетельствует и то, что даже при короткой ($\tau < 1$ мин) продолжительности контакта $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ с раствором MCl_2 в каждом из этих растворов обнаруживается ион Mn(II) . При этом во всех случаях уже при $\tau = 2$ –4 мин величина α , достигнув некоторого предельного значения, при дальнейшем контакте $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ с раствором любого из вышеперечисленных хлоридов MCl_2 остается практически неизменной. Указанное предельное значение (α_{max}) существенно зависит от природы $M(\text{II})$ и колеблется от ~36% (Cd) до ~95%

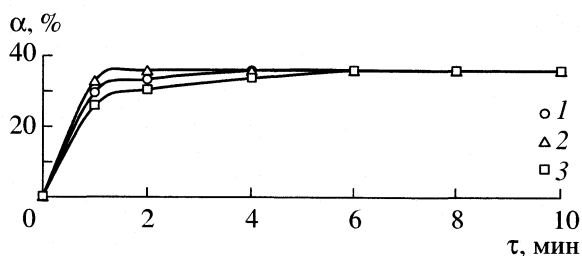
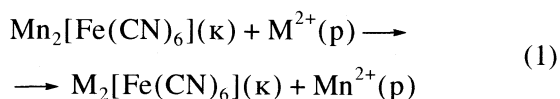


Рис. 5. Кривые хемосорбции ионов Cd(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) марганца(II); условия см. рис. 1.

(Ni). Примечательно, что цианид-анион или какие-либо иные возможные продукты его деструкции в водных растворах (H_3N , N_2 , CO , CO_2) в контактирующих с марганец(II)гексацианоферрат(II)ными сорбентами растворах MCl_2 в сколько-нибудь заметных концентрациях не обнаруживаются. Отмеченное обстоятельство прямо указывает на то, что в нашем случае входящие в состав исходного иммобилизованного соединения CN-группировки остаются неизменными. Принимая во внимание данный факт, можно постулировать для полученных веществ общую формулу $\text{Mn}_n\text{M}_m\text{Fe}_k(\text{CN})_l$, где n , m , k , l – положительные числа (не обязательно целые).

Если бы наблюдаемое явление сравнительно быстро достижения постоянных значений оптических плотностей на кривых $\alpha(\tau)$ с ростом τ было бы обусловлено только процессом физической сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) марганца(II), соотношение числа атомов марганца к числу атомов железа ($n:k$) для продуктов, образующихся в результате сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, было бы близко к 2. Однако, как можно показать с использованием значений α_{max} для изучаемых нами систем $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ – раствор MCl_2 , экспериментально наблюдаемое отношение ($n:k$) составляет в случае сорбции ионов Co(II) 1.16, Ni(II) – 0.09, Cu(II) – 0.27, Zn(II) – 0.12 и Cd(II) – 1.35, что значительно меньше 2. Отмеченное обстоятельство является дополнительным указанием на то, что во всех перечисленных системах имеет место именно хемосорбция, сопровождаемая частичным замещением Mn(II) на M(II) в узлах кристаллической решетки $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Как можно показать с использованием данных [7], для брутто-схемы



значения ΔG_{298}° составляют –381.6, +0.8, –118.4, –561.5 и –1641.8 кДж для Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

и Cd(II) соответственно, так что для четырех из пяти изучаемых нами ионов M(II) процесс является термодинамически разрешенным. Тем не менее ни в одной из изученных нами систем $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – MCl_2 , как нетрудно заметить (см. рис. 1–5), не происходит полного замещения Mn(II) \rightarrow M(II) и образования соответствующего моноядерного гексацианоферрата(II) состава $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Очевидно, что образующиеся в результате контакта гексацианоферрата(II) марганца(II) с MCl_2 (*dd*)-гетероядерные гексацианоферраты(II) обладают повышенной устойчивостью по сравнению как с исходным $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, так и с $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Отметим, что несмотря на термодинамический “запрет” реакции (1) в случае $\text{M} = \text{Ni}$, ионный обмен $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}(\text{II})$ легко протекает. Более того, степень сорбции ионов M(II) именно в этом случае оказывается наибольшей. Это не является чем-то неожиданным, тем более что уже довольно давно было замечено, что гетероядерные гексацианоферраты(II), содержащие в своем составе ионы щелочных металлов и какой-либо ион *d*-элемента M(II), по своей устойчивости обычно превосходят соответствующие моноядерные гексацианоферраты(II) $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3]. Накоплению гетероядерных комплексов в данном случае способствует и высокая кинетическая инертность аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Процесс замещения Mn(II) \rightarrow M(II) в нашем случае протекает в весьма малом, жестко ограниченном реакционном объеме желатин-иммобилизованной матрицы [6, 8]. В этой связи можно ожидать, что он будет происходить только до тех пор, пока возникающие в кристаллической структуре желатин-иммобилизованного координационного полимера $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (которая, как нетрудно показать исходя из средних размеров пустот между полипептидными звеньями молекул желатина, содержит не более нескольких десятков элементарных ячеек соответствующего гексацианоферрата(II) напряжения позволяют образующейся в результате этого процесса новой структуре адекватно разместиться в пустотах. С другой стороны, процесс замещения Mn(II) \rightarrow M(II) в любом случае сопровождается возникновением определенных напряжений в кристаллической решетке гексацианоферрата(II) марганца(II), которые при замещении Mn(II) равными количествами инородных ионов M(II) будут тем значительнее, чем сильнее различаются их ионные радиусы, а также типы элементарных ячеек $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Известно эмпирическое правило, согласно которому, гексацианоферраты (II) при несоответствии своей кристаллической структуры кристаллическим структурам гексацианоферратов(II) “замещающих” катионов проявляют тенденцию к

перестройке решётки в соответствии с “требованиями” этого катиона [3]. Действительно, данные рентгенофазового анализа полученных в ходе исследования (MnCo)-, (MnNi)-, (MnCu)-, (MnZn)- и (MnCd)-гетероядерных гексацианоферратов(II) показывают, что первые три из них имеют кубические решетки, два последних – ромбическую. Принимая во внимание довольно значительное различие между радиусами ионов (по Шэннону, для КЧ-6) Mn(II) и таких “замещающих” ионов металлов, как Co(II) (0.79 Å), Ni(II) (0.83 Å) и Cu(II) (0.87 Å), а также то, что в процессе электрофильного замещения Mn(II) → M(II), как нетрудно заметить из изложенного выше, имеет место перестройка первоначальной ромбической решетки Mn₂[Fe(CN)₆] в кубическую, можно прогнозировать, что степень сорбции будет тем выше, чем больше параметр *a* элементарной ячейки моноядерного гексацианоферрата(II) M₂[Fe(CN)₆] “замещающего” иона металла M(II). Поскольку величина *a* возрастает в ряду для Ni(II) > Cu(II) > Co(II) [3], то наиболее значительной степени сорбции Mn(II) → M(II) следует ожидать в случае M = Ni, наименее значительной – в случае M = Co. Как нетрудно заметить, это предсказание находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 1–5).

Можно ожидать также, что поскольку по данным [3] гексацианоферраты(II) марганца(II), цинка(II) и кадмия(II) не изоструктурны между собой, и их кристаллические решетки имеют разные федоровские группы симметрии, то и степени замещения Mn → Zn и Mn → Cd не должны быть значительными. Данные по сорбции ионов Cd(II) более или менее согласуются с таким ожиданием, тогда как данные по сорбции ионов Zn(II) – нет. Можно полагать, что причиной этого является то, что в ходе замещения Mn → Zn, в отличие от Mn → Cd, имеет место перестройка кристаллической структуры Mn₂[Fe(CN)₆] в структуру, очень близкую к структуре Zn₂[Fe(CN)₆], вследствие чего в соответствии с вышеупомянутым эмпирическим правилом и происходит перекристаллизация продукта замещения, сопровождающаяся резким повышением уровня замещения катионов Mn(II) ионами Zn(II).

Проведенные нами специальные исследования показали, что ассортимент полимерного связующего использованных в данной работе иммобилизованных матричных имплантатов (желатина) ни для одной из систем Mn₂[Fe(CN)₆]–MCl₂ не оказывает существенного влияния на характер изучаемых нами процессов хемосорбции, как в качественном, так и количественном аспекте. В этой связи имеются все основания утверждать, что желатин в нашем случае выполняет роль лишь полимерного носителя сорбента и в изучаемых процессах хемосорбции участия не принимает.

Таким образом, при контакте желатин-иммобилизованных матричных материалов на базе Mn₂[Fe(CN)₆] с водными растворами хлоридов указанных выше ионов *d*-элементов происходит извлечение соответствующих ионов, причем за весьма короткое (в пределах 5–6 мин) время. Наряду с этим вследствие образования гетероядерных гексацианоферратов(II) Mn(II) и указанных ионов имеет место также изменение окраски полимерного слоя сорбента, что также может найти аналитическое применение в дозиметрическом контроле.

Настоящая работа поддержана грантами №№ 07-7.4-07/2001(Ф) и 07-7.4-166/2003(Ф) Фонда НИОКР Академии Наук Республики Татарстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов О.В. // Хим. технология. 2001. Т. 3. № 7. С. 2.
2. Михайлов О.В. // Там же. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
3. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
4. Михайлов О.В. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 7. С. 704.
5. Михайлов О.В. // Российский хим. журн. 2000. Т. 24. № 3. С. 70.
6. Михайлов О.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 874.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1972. Вып. 6.
8. Михайлов О.В. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 10. С. 750.

УДК 541.183

ДИНАМИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ СОРБЦИОННО-РЕАГЕНТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2004 г. А. П. Голиков, В. А. Авраменко, И. С. Бурков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун,
М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, Т. А. Сокольницкая, А. А. Юхкам

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: sokolnitskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.08.2002 г.

Рассмотрены особенности динамики сорбции стронция сорбционно-реагентными материалами на основе неорганических гидроксидов. Приведена математическая модель динамики сорбции стронция в сорбционно-реагентных системах, позволяющая не только предсказать сорбционное поведение материала, содержание форм всех компонентов системы в любой момент времени и в любой точке колонки, но и объяснить отличительные особенности процесса.

Принципиальным отличием сорбционно-реагентных систем (СРС) от других сорбентов является протекание параллельных ионному обмену реакций образования малорастворимого осадка в пористой системе матрицы сорбента (подробнее в [1–3]). Это приводит к повышению селективности извлечения стронция из высокосолёных растворов. Такой механизм, сочетающий ионный обмен и химические реакции (RIEX), позволяет использовать преимущества процесса осаждения (извлечение неионных форм радионуклидов) без усложнения технологической схемы процесса очистки жидких радиоактивных отходов в целом. СРС возможно успешно использовать в наиболее технологически простом и экономичном динамическом режиме (фильтрацией раствора через неподвижный слой сорбента). Однако, протекание одновременно большого количества реакций в процессе сорбции стронция сорбционно-реагентными материалами обуславливает особенности поведения СРС в динамическом режиме. Рассмотрению этих особенностей и построению модели динамики сорбции в СРС посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию стронция в динамических условиях изучали на колонках диаметром 8 мм с различной высотой слоя в пределах объёмных скоростей потока от 10 до 100 мл/час. Сквозь неподвижный слой сорбента пропускали модельные растворы. Концентрацию стронция и других элементов на выходе из колонки определяли атомно-абсорбционным методом. Кроме того, часть опытов была выполнена с радиоизотопом Sr-90, содержание которого определяли радиометрически. По полученным данным для построения динамических

кривых рассчитывали коэффициент очистки как $K_o = c_{исх}/c_p$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными отличиями динамики сорбции в СРС от динамики сорбции в простых сорбционных (ионообменных) системах является увеличение разницы между динамической и статической емкостью с увеличением длины слоя сорбента (рис. 1) и уменьшением концентрации конкурирующего иона (кальция) (таблица).

Иными словами, при увеличении количества сорбента емкость пропорционально не возрастает. Более того, в присутствии большего количества конкурирующего иона сорбент в динамическом режиме работает лучше.

Объяснить эти факты можно, если принять во внимание, что в колонке с сорбентом происходит движение нескольких фронтов:

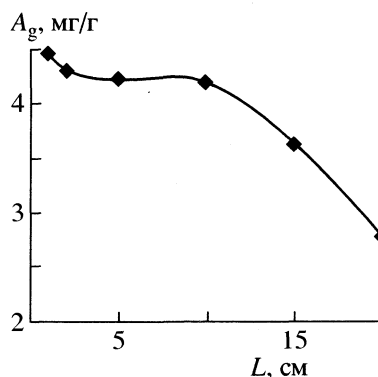


Рис. 1. Зависимость динамической емкости (A_g) СРС от длины слоя сорбента (L).

а) фронта реагента – сульфат-иона, расходуемого на образование нерастворимого осадка;

б) фронта образования осадка сульфата бария в матрице сорбента;

в) фронтов движения обменных ионов натрия, кальция, стронция и бария;

г) фронта гидролиза матрицы сорбента;

д) фронта изменения pH раствора.

С учетом этого создана математическая модель динамики сорбции щелочноземельных металлов на силикатном сорбенте с обменными ионами Ba^{2+} в присутствии сульфат-ионов, которая позволяет не только предсказать сорбционное поведение материала, форму нахождения всех компонентов системы в любой точке колонки и в любой момент времени (рис. 2), но и объяснить неожиданные на первый взгляд факты.

Моделируемая система представляет собой сорбционную колонку (длина – L , диаметр – d), заполненную гранулированным силикатным сорбентом (средний диаметр гранул – d_s , доля объема, занятая сорбентом – ε). В нижней части колонки находится буферный объем (не содержащий сорбента), длиной L_{buf} . В исходном состоянии часть поверхностных групп сорбента (в форме Si–OH) модифицирована ионами бария (в форме –Si–OBa–OH) (концентрации c_{mat} , мг/г).

В момент времени $\tau = 0$ в колонку начинает поступать раствор, содержащий ионы щелочноземельных металлов (в концентрации c_{Me}), сульфата натрия (c_{SO_4}) и, возможно, HCl (c_a) или NaOH (c_b) с объемной скоростью v (мл/мин). При численном моделировании система разбивается на две фазы: подвижную – раствор, омывающий зерна сорбента; неподвижную – раствор, находящийся в поровом пространстве гранул сорбента.

Для всех ионов подвижной фазы (кроме H^+ и OH^-) на каждом шаге по времени решаются уравнения переноса, содержащие следующие члены: 1) конвективный перенос ($v \partial c_{Me} / \partial x$) – движение раствора через колонку; 2) перенос за счет продольной диффузии ($D \partial^2 c_{Me} / \partial x^2$, где D – коэффициент продольной диффузии); 3) массообмен с неподвижной фазой

$$K_m S (c_{Me} - c_{Me}^s) / V (1 - \varepsilon),$$

где K_m – коэффициент массопереноса, c_{Me}^s – концентрация иона в неподвижной фазе, S – площадь раздела фаз, V – объем колонки). Таким образом получаем следующее уравнение переноса

$$\frac{\partial [A]_l}{\partial x} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial [A]_l}{\partial \tau} -$$

Статическая (A_c , мг/г) и динамическая (A_g , мг/г) емкость сорбента SSW по отношению к стронцию (c_{Ca} – содержание Ca в растворе, мг/л)

c_{Ca}	A_c	A_g	A_c/A_g
37	12.7	2.8	22.0
145	11.6	3.6	31.4
320	10.9	4.6	42.1

$$- (1 - \varepsilon) \left(\frac{K_m S}{V (1 - \varepsilon)} ([A]_s - [A]_l) \right) = D \frac{\partial^2 [A]_l}{\partial x^2},$$

где $[A]_l$, $[A]_s$ – концентрация переносимого иона на единицу объема подвижной и неподвижной фазы соответственно, x – расстояние от начала колонки, D – коэффициент продольной диффузии, K_m – коэффициент массопереноса между фазами. Выражая величину S через средний диаметр гранул сорбента, полученное уравнение можно переписать в виде

$$\frac{\partial [A]_l}{\partial x} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial [A]_l}{\partial \tau} - \lambda ([A]_s - [A]_l) = D \frac{\partial^2 [A]_l}{\partial x^2},$$

где $\lambda = 6\varepsilon K_m / d_s$.

При решении уравнения переноса изменение концентраций вдоль колонки учитывается только для активной ее части. В буферном объеме колонки концентрация не зависит от координаты x . Как видно из представленного уравнения, нами принята внешнедиффузионная модель кинетики обмена между подвижной и неподвижной фазами. В случае, когда неизвестно, какая из стадий (внутри- или внешнедиффузионная) является лимити-

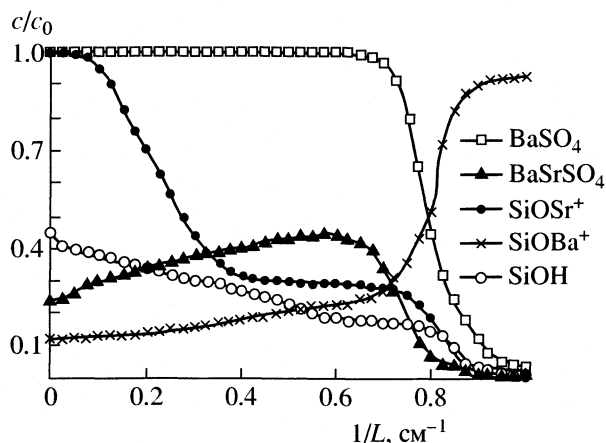
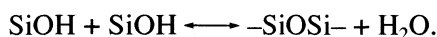
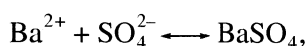
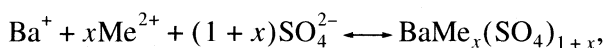
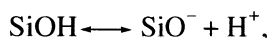
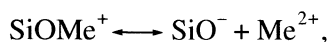


Рис. 2. Содержание форм в слое сорбента; c/c_0 – относительная концентрация.

рующей в исследуемом процессе, необходимо, в общем случае использовать смешаннодиффузионную модель кинетики обмена. Однако использование такой модели предполагает решение уравнений переноса на каждом временном слое в каждой точке пространственной сетки, что приводит к очень большим вычислительным затратам. Если же для исследования не важны абсолютные значения коэффициентов внутренней и внешней диффузии и распределение концентраций диффундирующих ионов в гранулах сорбента, процессы внутренней и внешней диффузии можно объединить в один усредненный процесс массопереноса с некоторым эффективным коэффициентом массопереноса (K_m) и усредненными (по грануле сорбента) концентрациями в неподвижной фазе.

В процессе массопереноса через границу между подвижной и неподвижной фазами возникает диффузионный потенциал, выравнивающий скорости переноса зарядов через границу раздела фаз. Поэтому, если K_m – коэффициент массопереноса однозарядного иона, эффективный коэффициент массопереноса иона с зарядом Z необходимо принять равным K_m/Z . Для упрощения интерпретации результатов моделирования приняты одинаковые усредненные коэффициенты продольной диффузии и массопереноса для всех рассматриваемых ионов. В модели предполагается мгновенное установление локального кислотно-основного равновесия из условия электронейтральности каждой фазы (это позволяет вычислить концентрации ионов H^+ и OH^-). Таким образом, в подвижной фазе не происходит никаких химических и обменных реакций переносимых ионов с сорбентом.

В неподвижной фазе при моделировании учитывались следующие равновесия



Этим процессам отвечают следующие кинетические уравнения.

Ассоциация-диссоциация ионов щелочноземельных металлов с активными центрами в силикатной матрице

$$\partial[SiOMe]/\partial\tau = k_{Me}^a[SiO][Me]_s - k_{Me}^i[SiOMe];$$

гидролиз и старение матрицы

$$\begin{aligned} \partial[SiOH]/\partial\tau &= k_H^a[SiO][H]_s - \\ &- k_H^i[SiOH] - k^0[SiOH]^2; \end{aligned}$$

образование смешанных сульфатов

$$\begin{aligned} \partial[BaMeSO_4]/\partial\tau &= k_{Me}^s[Ba][Me]_s^x[SO_4]_s^{1+x} - \\ &- k_{Me}^s PP_{Me} 1([BaMeSO_4]); \end{aligned}$$

образование сульфата бария

$$\begin{aligned} \partial[BaSO_4]/\partial\tau &= k_{Ba}^s[Ba][SO_4]_s - \\ &- k_{Ba}^s PP_{Ba} 1([BaSO_4]); \end{aligned}$$

образование активных центров

$$\begin{aligned} \partial[SiO]/\partial\tau &= k_H^i[SiOH] + \sum_{Me} K_{Me}^i[SiOMe] - \\ &- k_H^a[SiO][H]_s; \end{aligned}$$

баланс по ионам щелочноземельных металлов (кроме бария)

$$\begin{aligned} \partial[Me]_s/\partial\tau &= -\frac{\lambda}{\epsilon}([Me]_s - [Me]_l) + k_{Me}^i[SiOMe] - \\ &- k_{Me}^a[SiO][Me]_s - xK_{Me}^s[Ba][Me]_s^x[SO_4]_s^{1+x} + \\ &+ xk_{Me}^s PP_{Me} 1([BaMeSO_4]); \end{aligned}$$

баланс по ионам бария

$$\begin{aligned} \partial[Ba]_s/\partial\tau &= k_{Ba}^i[SiOBa] - k_{Ba}^a[SiO][Ba]_s - \\ &- \sum_{Me \neq Ba} xk_{Me}^s[Ba][Me]_s^x[SO_4]_s^{1+x} + \\ &+ \sum_{Me \neq Ba} xk_{Me}^s PP_{Me} 1([BaMeSO_4]) - \\ &- k_{Ba}^s[Ba][SO_4]_s + k_{Ba}^s PP_{Ba} 1([BaSO_4]); \end{aligned}$$

баланс по сульфат-ионам

$$\partial[SO_4]_s/\partial\tau = -\frac{\lambda}{\epsilon}([SO_4]_s - [SO_4]_l) -$$

$$- \sum_{Me \neq Ba} (x+1)k_{Me}^s[Ba][Me]_s^x[SO_4]_s^{1+x} +$$

$$+ \sum_{Me \neq Ba} (x+1)k_{Me}^s PP_{Me} 1([BaMeSO_4]) -$$

$$- k_{Ba}^s[Ba][SO_4]_s + k_{Ba}^s PP_{Ba} 1([BaSO_4]);$$

баланс по ионам натрия и хлора

$$\partial[AK]_s/\partial\tau = -\frac{\lambda}{\varepsilon}([AK]_s - [AK]_l),$$

где $Me = Ca, Mg, Sr, Ba$; x – стехиометрический коэффициент в смешанном сульфате ($BaMe_x(SO_4)_{1+x}$); $AK = Na, Cl$; k_{Me}^i – константа скорости диссоциации щелочноземельного металла (Me), связанного с силикатной матрицей; k_{Me}^a – константа скорости ассоциации щелочноземельного металла (Me) с активным центром силикатной матрицы; k_{Me}^s – константа скорости ассоциации смешанного сульфата (или сульфата бария) щелочноземельного металла (Me); PP_{Me} – произведение растворимости смешанного сульфата (сульфата бария) щелочноземельного металла (Me); k^0 – константа скорости старения матрицы; $1([C])$ – функция, тождественно равная 1, если концентрация C – неотрицательная и 0 в противном случае (введение этой функции обусловлено тем, что из-за использования явной схемы решения кинетических уравнений в неподвижной фазе в случае слишком большого шага по времени, концентрации ионов могут становиться отрицательными, что приводит к развалу решения).

Как уже упоминалось выше, концентрации ионов водорода и гидроксила в обеих фазах вычислялись исходя из предположения о мгновенном локальном установлении равновесной концентрации этих ионов. В этом случае, по уравнению электронейтральности, их концентрацию в подвижной фазе можно определить из уравнений

$$[H]_l = 2k_w/(\Delta + (\Delta^2 + 4k_w)^{1/2})$$

$$[OH]_l = k_w/[H]_l,$$

где

$$\Delta = 2 \sum_{Me} [Me]_l + [Na]_l - [Cl]_l - 2[SO_4]_l;$$

в неподвижной фазе

$$[H]_s = 2k_w/(\Delta + (\Delta^2 + 4k_w)^{1/2})$$

$$[OH]_s = k_w/[H]_s,$$

где

$$\Delta = \sum_{Me} ([SiOMe] + 2[Me]_s) + [Na]_s - [Cl]_s - 2[SO_4]_s - [SiO].$$

При моделировании предполагается, что ионы бария, появляющиеся в неподвижной фазе при диссоциации силикатной матрицы, не попадают в подвижную фазу, так как очень быстро связыва-

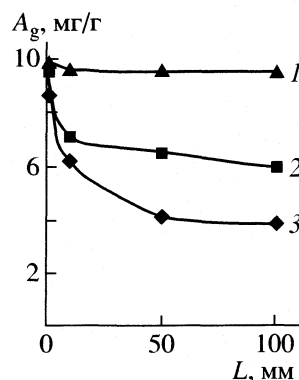


Рис. 3. Моделирование зависимости динамической емкости A_g от длины колонки (L) при различных константах гидролиза матрицы: 0.01 (1), 10 (2), 1000 (3).

ются сульфат-ионами с образованием либо сульфата бария, либо смешанных сульфатов.

Численное решение уравнений переноса осуществлялось по неявной схеме. В связи с этим все концентрации ионов, входящие в члены с производными по координате и в обменный член, должны быть записаны для искомого временного слоя. Если при этом подставить выражения для $[Me]_s$, получается система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, которую невозможно решить методом прогонки. Поэтому был использован итерационный метод решения данной системы уравнений. На первой итерации каждого временного слоя, концентрации $[Me]_s$ задавались равными их значениям на предыдущем временном слое; методом прогонки решались уравнения переноса; полученные значения $[Me]_l$ подставлялись в кинетические уравнения и по ним (и текущим значениям $[Me]_s$) явным методом вычислялись уточненные значения $[Me]_s$. Далее эти значения опять подставлялись в уравнения переноса и выполнялась следующая итерация. Было обнаружено, что итерационный процесс сходится к практически неизменяемым значениям концентраций за 10–15 итераций на каждом временном слое. Если в процессе итерирования значения некоторых концентраций становились отрицательными, производилось уменьшение временного шага в 2 раза, и вычисления на этом слое повторялись.

По результатам моделирования видно, что нетипичный для сорбционных систем эффект уменьшения динамической емкости сорбента при увеличении длины слоя непосредственно зависит от константы скорости гидролиза матрицы сорбента (рис. 3).

Это происходит потому, что как видно из рис. 4, фронт движения ионов кальция и, тем более, стронция, отстает по времени от фронта движения сульфат-ионов и материал сорбента под-

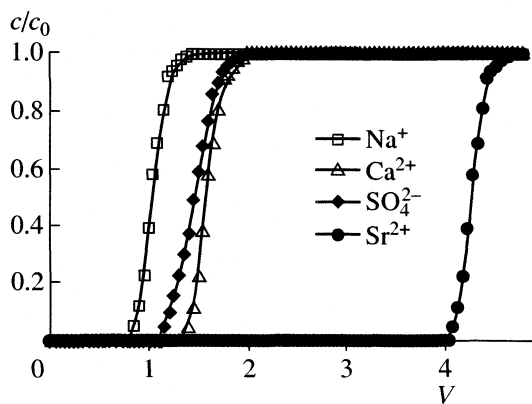


Рис. 4. Моделирование выходной кривой.

вергается “сульфатному старению” с потерей сорбционных свойств. Это отставание тем больше, чем меньше концентрация кальция в растворе, и чем длиннее слой сорбента.

Проведенное исследование динамики сорбционно-реагентного извлечения стронция из растворов с большим содержанием солей жесткости позволило провести опытно-промышленную очистку высокосолёных жидких радиоактивных отходов (рассолов обратно-осмотической установки с солесодержанием до 50 г/л) от радионуклидов стронция в динамическом режиме [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авраменко В.А., Василевский В.А., Глуценко В.Ю. и др. // Вестн. ДВО РАН. 2000. № 5. С. 64.
2. Авраменко В.А., Каплун Е.В., Сокольническая Т.А. и др. Способ извлечения радионуклида стронция из водных растворов / Патент РФ № 2185671.
3. Авраменко В.А., Бурков И.С., Голиков А.П. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
4. Железнов В.В., Авраменко В.А., Бурков И.С. и др. // Тр. междунар. конф. “Экофлот-2002”. Владивосток. 2002. С. 50.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183

**АНАЛИЗ ДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СОРБЦИИ СОЛЕЙ
МЕТАЛЛОВ НА СЛАБОУСНОВНЫХ АНИОНИТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

© 2004 г. А. И. Калиничев*, В. Х. Хелль**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

**Институт технической химии Исследовательского центра, Карлсруэ, Германия

Поступила в редакцию 31.03.2003 г.

Представлено теоретическое описание динамики в многокомпонентных ионообменных системах для сорбции солей тяжелых металлов на слабодиссоциирующих ионитах. Описание основано на компьютерном решении многокомпонентных систем нелинейных динамических уравнений материального баланса и кинетических уравнений внутридиффузионного процесса. Многокомпонентные равновесия на слабодиссоциирующем ионите описаны на основе теории образования поверхностных комплексов (SCT-модель). Многокомпонентные SCT-равновесия применены в компьютеризированной модели динамики сорбции ионов металлов по механизму координационного связывания с использованием свойств оснований Льюиса для аминогрупп слабодиссоциирующих ионитов. Рассмотрены варианты теоретической модели динамики сорбции различных ионов металлов (Me_A^{2+} , $Me_B^{2+} = Cu, Zn, Ni$) для сорбционных систем: $H^+/Me_A^{2+}/Me_B^{2+}/An^-$ и сопутствующих сорбирующихся анионов An^- (Cl^- или SO_4^{2-}) кислоты для двух видов слабоосновных анионообменников: Purolite A109 и Fuji PEI-CS-07 с аминогруппами с использованием их основных свойств Льюиса. Проведено сопоставление теоретических фронтально-вытеснительных хроматограмм на ионообменных колонках при численных расчетах динамики ионного обмена в различных многокомпонентных системах, содержащих слои ионов тяжелых металлов Me_i^{2+} .

В данной работе представлено теоретическое компьютерное описание динамики сорбции солей различных тяжелых металлов (Me_A^{2+} , $Me_B^{2+} = Cu, Zn, Ni$) на слабодиссоциирующих ионитах в многокомпонентных ионообменных системах. Описание основано на компьютерном решении многокомпонентных систем нелинейных динамических уравнений материального баланса и кинетических уравнений внутридиффузионного процесса. Основные трудности в решении этих нелинейных систем динамических уравнений – математические и в общем виде могут быть преодолены путем их численного решения на современных компьютерах. При этом решении уравнений динамики обязательно наличие модели, описывающей многокомпонентные сорбционные равновесия, и следовательно наличие соответствующих соотношений для изотерм сорбции смеси. Таким образом, выбор модели для многокомпонентных равновесий представляет необходимую предварительную проблему в задачах многокомпонентной динамики сорбции. Основная трудность при таком выборе модели, описывающей многокомпонентные изотермы сорбции, заключается в том, что известно очень мало адек-

ватных моделей, описывающих сорбционные равновесия для реальных многокомпонентных сорбционных систем.

Одной из широко используемых до сих пор моделей равновесия является многокомпонентная конкурентная Ленгмюровская модель (или эквивалентная ей многокомпонентная система обмена равновалентных ионов), которая может рассматриваться как идеальная, так как в такой нелинейной системе многокомпонентных равновесий коэффициенты разделения компонентов (α_{ij}) – постоянны и не зависят от концентрационного состава [1, 2].

В случае реальных нелинейных многокомпонентных сорбционных систем, для которых сорбируемые компоненты имеют коэффициенты разделения, зависящие от концентрационного состава смеси, модели для описания многокомпонентных равновесий в сорбенте (изотерм сорбции смеси) практически отсутствуют. Единственной реальной альтернативой для описания многокомпонентных равновесий в настоящее время является теория образования поверхностных комплексов (Surface Complexation Theory или SCT-модель). Ее основное преимущество – использование сорбционных характеристик бинарных обменов

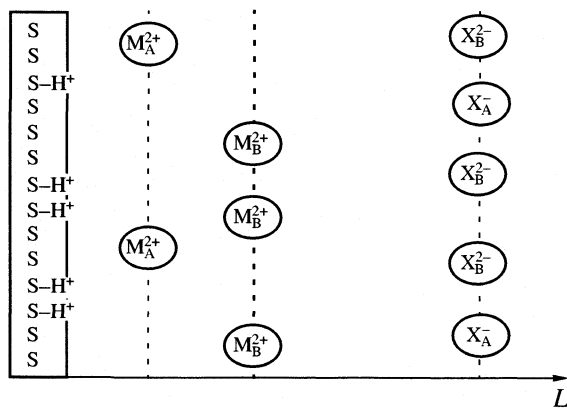


Рис. 1 Схема расположения слоев Штерна в SCT-модели при сорбции на слабоосновном ионите солей тяжелых металлов (M_A^{2+} , M_B^{2+}), где S – непротонированные аминогруппы на поверхности ионита и анионы $An^- = X_A^-, X_B^{2-}$, L – расстояние от поверхности сорбента.

для расчета и описания многокомпонентных ионообменных сорбционных равновесий, а также и учет величины pH среды. SCT-модель многоионных равновесий, развитая в последнее десятилетие германскими учеными и, используемая здесь для решения задач многокомпонентной нелинейной динамики ионообменной сорбции, представляет собой удачное дальнейшее обобщение теорий многокомпонентных ионообменных равновесий с учетом принципиально существующей и важной зависимости бинарных коэффициентов разделения компонентов как от величины pH так и от концентрационного состава многокомпонентной смеси [3–11].

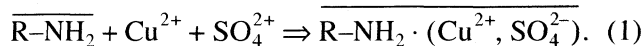
Теория образования поверхностных комплексов или SCT-модель является достаточно универсальной, так как описывает многокомпонентные ионообменные равновесия для различных классов сорбентов: сильно- и слабодиссоциирующих ионитов, амфолитов, оксидов, глиноземов и даже активированных углей [3–11]. В настоящее время описание этой модели с применением в многокомпонентной динамике сорбции представлено и в отечественной литературе [12–17].

Согласно SCT-модели, фиксированные группы сорбента и связанные с ними противоионы (последние в этом состоянии считаются сорбированными) образуют так называемые “поверхностные комплексы”. Электрические заряды фиксированных групп образуют электрическое поле, перпендикулярное поверхности сорбента. Противоионы каждого вида локализуются на индивидуальном сорбционном слое (слое Штерна), характеризующимся определенной плотностью заряда. Пример расположения слоев Штерна для различ-

ных сорбирующихся как катионов (M_i^{2+}) так и анионов (X_A^-, X_B^{2-}) вблизи поверхности в рассматриваемом здесь слабоосновном ионите приведен на рис. 1, где ионы водорода H^+ сорбированы непосредственно на поверхности. Каждый такой сорбционный слой Штерна расположен на определенном расстоянии от поверхности. Образованные таким образом двойные электрические слои расположены параллельно друг другу и, следовательно, образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов (рис. 1). К этим слоям Штерна примыкает диффузионный слой (на рис. 1 не указан), в котором концентрация всех противоионов убывает экспоненциально (согласно распределению Больцмана) [3–9].

На основе теории образования поверхностных комплексов ранее разработаны динамические многокомпонентные модели и создан ряд компьютерных программ, позволяющих описывать распределение концентраций компонентов в сорбционной колонке-динамику сорбции многокомпонентных систем [12–14, 16]. Кроме того, с помощью SCT-модели можно относительно просто учесть в многокомпонентной динамике влияние на ионообменные равновесия химических реакций с участием сорбируемых компонентов [14, 16, 17].

В данной работе проведено распространение ранее развитого подхода на расчет многокомпонентной динамики в ионообменной колонке при поглощении ионов слабодиссоциирующим ионитом по механизму взаимодействий соединений льюис-кислот (или льюис-оснований). Цель данной работы – создать модель динамики ионного обмена многокомпонентных систем в рамках описания SCT-равновесий (теорией образования поверхностных комплексов [3–11]) для случаев поглощения ионов солей тяжелых металлов слабодиссоциирующими ионитами на основе взаимодействий соединений льюис-кислот/лььюис-оснований. В этом случае сорбция хлорид и сульфат ионов слабоосновными анионообменниками может быть рассмотрена как адсорбция кислоты только свободными аминогруппами без рассмотрения их аммоний-подобных диссоциаций. Сходное поглощение катионов (M^{2+}) и эквивалентного количества анионов (X^- , рис. 1) обусловлено льюис-основными свойствами для аминогрупп. Как следствие, они (аминогруппы) способны претерпевать координационное связывание с льюис-кислотами, в качестве которых выступают тяжелые металлы Me^{2+} . С использованием в качестве примеров сульфат ионов и ионов меди, уравнение реакции для такого вида сорбции может быть записано [9, 10]:

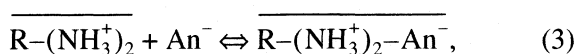
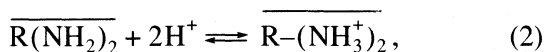


Существуют различные возможности координации металлов. На рис. 1 показана схематическая

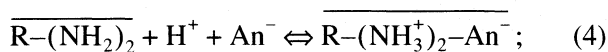
диаграмма слоев Штерна в рамках SCT-модели для системы, содержащей сорбируемые компоненты: протоны, два типа двухвалентных катионов металлов (Me_A^{2+} , Me_B^{2+}), а также моновалентные и двухвалентные анионы An^- ($An^- = X^-, X^{2-}$).

Принимается, что в фазе жидкости тяжелые металлы существуют исключительно в виде двухзарядных катионов Me^{2+} . Для вывода равновесных соотношений в этом случае рассматривается конкурентное поглощение солей тяжелых металлов и соответствующих сильных кислот на основе SCT-модели. Реакции ионов с поверхностью могут быть записаны следующим образом [10]:

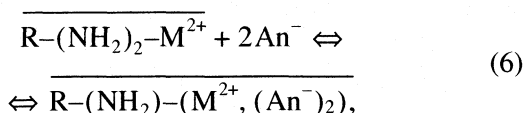
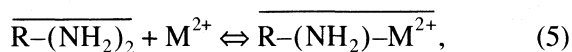
а) сорбция сильных кислот (HAn)



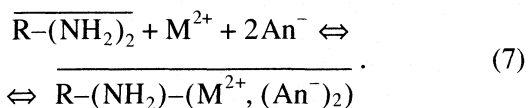
итоговое уравнение



б) сорбция солей тяжелых металлов (MAn_2)



итоговое уравнение



Концентрации поверхностных комплексов $\overline{R-(NH_3^+)_2-An^-}$ и $\overline{R-(NH_2)-(M^{2+}, (An^-)_2)}$ соответствуют заполнениям – $q(i)$ в фазе смолы кислотой и солями металлов, концентрация которых выражена в мэкв/г.

Константы образования двух видов поверхностных комплексов могут быть рассчитаны на основе применения соотношения Закона действующих масс (ЗДМ) к итоговым уравнениям (4) и (7), а также с учетом величины заполнения смолы в безразмерном виде – $y(i) = q(i)/q_{max}$, где q_{max} – емкость сорбента, в мг-экв/г [10]. (Для простоты использованы обозначения – $y(H)$, $y(M)$ и $y(\overline{R-(NH_2)})$), определяющие величины заполнения кислотой, солью металла и концентрации незаряженных функциональных групп соответственно). Используя рассмотрение двойных слоев (рис. 1) в виде электрических конденсаторов вблизи поверхности, в [10] получено выражение для одной из основных количественных характеристик SCT-модели: логарифма

обобщенных коэффициентов разделения Q_{ij} , записанного как функция величин заполнения смолы ($y(X)$) солью металла ($MeAn_2$) и кислотой (HAn) соответственно. Для сорбции смеси двух металлов может быть описана конкурентная сорбция для двух видов катионов тяжелых металлов – M_A^{2+}

и M_B^{2+} и одного вида анионов – $An^{z(X)}$ в тройной системе ионного обмена (схема расположения слоев такая как на рис. 1). В рамках SCT-модели получена система трех соотношений для таких сорбционных равновесий [10]:

$$\lg Q_{M_B An_n} = \lg K_{M_B An_n} + m_3 y(X), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \lg Q_{M_A An_n} &= \lg K_{M_A An_n} + \\ + m_2 (y(M_B) - y(X)) + m_3 y(X), &\quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg Q_{HAn_n} &= \lg K_{HAn_n} + m_1 y(H) + \\ + m_2 (y(M_B) - y(X)) + m_3 y(X). &\quad (10) \end{aligned}$$

В этом случае величины трех SCT-параметров – m_1 , m_2 и m_3 определяются как

$$\begin{aligned} m_1 &= -B/C_1(H, M_A), \\ m_2 &= B/C_2(M_A, M_B) \quad m_3 = -B/C_3(M_B, An), \end{aligned} \quad (11)$$

где величина константы B задается уравнением

$$B = 2F^2 q_{max} / \ln 10 RT A_0, \quad (12)$$

а $C_1(H, M)$, $C_2(M_A, M_B)$, $C_3(M_B, An)$ – емкости двойных электрических слоев: HM_A , $M_A M_B$ и $M_B An$ соответственно; T – температура, R – газовая постоянная, F – число Фарадея.

Параметры $m(i, i+1)$ SCT-модели в (8)–(11) зависят: от сорбционной емкости сорбента a_0 , удельной площади поверхности A_0 (m^2/g) и емкости двойных электрических слоев Штерна – $C_S(i, j)$ (последние образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов вблизи поверхности [3–9]). Другой параметр SCT-модели: K_{ij} в (8) – (10) – равновесная константа образования поверхностного комплекса в случае бинарного обмена i/j .

Как следствие, в этом случае для описания равновесий необходимы значения шести равновесных SCT-параметров для описания тройной системы с двумя видами ионов металлов Me_A и Me_B и с кислотой H_2An (или HAn). В соответствии с уравнениями (8)–(10) геометрический смысл и оценка парных SCT-параметров – K_{ij} , $m(i, j)$ проста и наглядна, а изображение линейных экспериментальных зависимостей $Q_{ij}^i = f(y_S)$ позволяет определить их значения для бинарного обмена [3–10]. Парные параметры SCT-модели: K_{ij} , $m(i, j)$ определяют из экспериментальных данных, полученных для равновесных условий бинарного обмена ионов i/j . Примеры расчета этих SCT-параметров для ионо-

Таблица 1. Экспериментальные значения парных SCT- параметров ионов ($\lg K_{ij}$, m_1 , m_2) для бинарных равновесий при сорбции солей тяжелых металлов на ионите Fuji PEI-CS-07

Me^{2+}/An^-	HCl		H_2SO_4		Me^{2+}	HCl		H_2SO_4	
	$\lg K_{MA_n2}$	$-m_2$	$\lg K_{MA_n}$	$-m_2$		$\lg K_{HA_n}$	$-m_1$	$\lg K_{H_2A_n}$	$-m_1$
Cu^{2+}	15.0	15.2	11.2	7.5	Cu^{2+}	22.0	8.5	20.5	10.5
Ni^{2+}	14.0	18.7	10.5	10.0	Ni^{2+}	22.0	5.0	20.5	8.0
Zn^{2+}	13.5	19.7	10.0	10.5	Zn^{2+}	22.0	4.0	20.5	0

обменных смол разного вида (слабодиссоциирующих, комплексообразующих и т.д.) на основе экспериментальных данных бинарного обмена ij представлены в [3–11]. Полученные на основе SCT-модели теоретические результаты для многокомпонентных ионообменных равновесий подтверждены экспериментально [3–11].

При расчете многокомпонентных равновесий парные SCT-параметры бинарных равновесий $\{K_{ij}, m(i, j)\}$ остаются неизменными – одно из основных преимуществ SCT-модели. Экспериментальные величины этих SCT-параметров, используемые в динамической компьютерной модели для рассматриваемой сорбционной системы $H^+/Me_A^{2+}/Me_B^{2+}/An^-$, получены в [10] и приведены здесь в табл. 1 (для ионита “Fuji PEI-CS-07”).

Подчеркнем еще раз, что важным преимуществом SCT-модели является то, что полученные для бинарной системы парные SCT-параметры: константы равновесия K_{ij} и параметры $m(i, j)$ можно без изменений применять и для описания многокомпонентных ионообменных систем [3–11].

Переходя к основной теме статьи, следует отметить, что для компьютерного моделирования многокомпонентной динамики в ионообменной колонке необходимо включить равновесные соотношения SCT-модели (вида (8)–(11)) в нелинейную систему дифференциальных уравнений материального баланса. В данной работе, моделирование динамики сорбции в многокомпонентных системах будем проводить на основе SCT-соотношений для равновесий $y_i^{eq}(X)$ и нелинейной системы уравнений материального баланса для концентраций x_i каждого иона–компонента (H^+ , Me_A^{2+} , Me_B^{2+}). Эти дифференциальные динамические уравнения баланса масс приведены ранее в работах [12–14, 16, 17].

Кроме того, к системе равновесных соотношений SCT-модели добавляются естественно условия электронейтральности для безразмерных концентраций (x_i, y_i) ионов как в растворе:

$$x_{An} = x_H + x_A + x_B, \quad (13a)$$

так и в сорбенте

$$y_{An} = y_H + y_A + y_B. \quad (13b)$$

Для компьютерного решения системы нелинейных уравнений материального баланса (уравнений в частных производных) в случаях многокомпонентных сорбционных систем с учетом SCT-равновесий использовали метод конечных разностей [12–14, 16].

Применение итерационного метода Ньютона (в матричном виде) к представленным здесь многокомпонентным уравнениям равновесий SCT-модели: (8)–(11) для многокомпонентной сорбции $H^+/Me_A^{2+}/Me_B^{2+}/An^-$ позволило получить итерационные соотношения, определяющие равновесные концентрации y_i^{eq} для каждого i -го сорбируемого иона многокомпонентной системы.

Далее на основе разработанного метода счета рассчитывались различные варианты многокомпонентных фронтально-вытеснительных хроматограмм для концентрационных распределений (волн, x_i) ионов: H^+ , Me_A^{2+} , Me_B^{2+} (рис. 2–5), распространяющихся вдоль колонки (длиной l) с течением времени (t), для различных входных концентраций двух видов кислот (HCl или H_2SO_4), содержащих два вида сорбирующихся анионов An^- : Cl^- (рис. 3, 4, 5a) или SO_4^{2-} (рис. 2, 5b). Здесь теоретически исследовались три ионообменные динамические системы с применением SCT-параметров для трех видов металлов (Me^{2+}): 1. $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/An^-$, 2. $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}/An^-$, 3. $H^+/Zn^{2+}/Ni^{2+}/An^-$.

Рассматривалась сорбция ионов по механизму (2)–(7) на основе взаимодействий соединений льюис-кислот, отображенному SCT-соотношениями (8)–(11) для двух типов слабоосновных ионитов с аминными функциональными группами:

а) “Fuji PEI-CS-07” (с хитозановой матрицей, Fuji Spinning Co. Ltd Shizuoka, Japan),

б) “Purolite A-109” (Purolite Ltd., UK, Wales)

для упомянутых трех различных тернарных систем: 1, 2, 3.

Сравнение равновесных свойств при поглощении различных тяжелых металлов двумя различными слабоосновными ионитами: “Fuji PEI-CS-07”

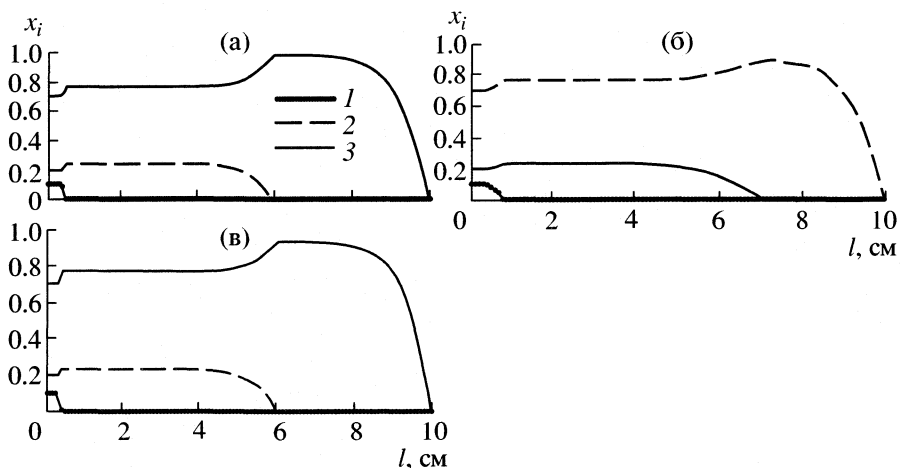


Рис. 2. Эффект инверсии (а и б) в зависимости от входных концентрации x_i^0 , а также зависимость продолжительности процесса (BV_t) от концентрации кислоты (H_2SO_4) – c_{0i} (а и в) на хроматограммах ионов-компонентов – $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}/SSO_4^{2-}$ ($H^+ - 1, Cu^{2+} - 2, Zn^{2+} - 3$) при $x_H^0 = 0.1$, где $c_{0i} = 0.15$ моль/л (а, б) или 0.3 моль/л (в): (а) $x_{Cu}^0 = 0.2, x_{Zn}^0 = 0.7, BV_t = 16.4$ (б) $x_{Cu}^0 = 0.7, x_{Zn}^0 = 0.2, BV_t = 15.1$ (в) $x_{Cu}^0 = 0.2, x_{Zn}^0 = 0.7, BV_t = 9.2$. Ионит – Purolite A-109.

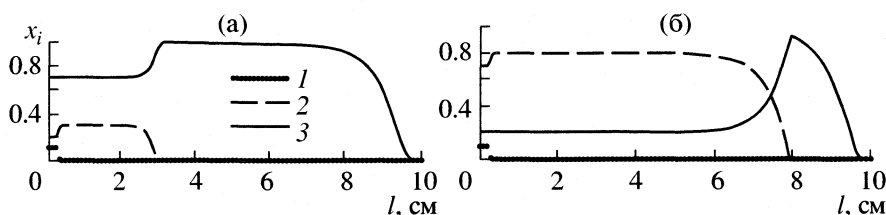


Рис. 3. Зависимости концентрационных распределений во фронтально-вытеснительных хроматограммах для системы $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Cl^-$ ($H^+ - 1, Cu^{2+} - 2, Zn^{2+} - 3$) при $x_H^0 = 0.1$, где $c_{0i} = 0.3$ моль/л: а $x_{Cu}^0 = 0.2, x_{Zn}^0 = 0.7; BV_t = 8.4, x_{Cu}^0 = 0.7, x_{Zn}^0 = 0.2; BV_t = 8.4$. Ионит – Purolite A-109.

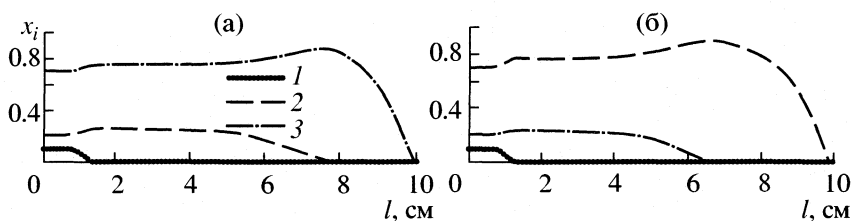


Рис. 4. Эффект инверсии в зависимости от входных концентрации x_i^0 для концентрации кислоты (HCl) $c_{0i} = 0.15$ моль/л на хроматограммах ионов-компонентов – $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/Cl^-$ ($H^+ - 1, Cu^{2+} - 2, Ni^{2+} - 3$) при $x_H^0 = 0.1$: а $x_{Cu}^0 = 0.2, x_{Ni}^0 = 0.7; BV_t = 10, x_{Cu}^0 = 0.7, x_{Ni}^0 = 0.2; BV_t = 9.4$. Ионит – Fuji PEI-CS-07.

(Япония) и “Purolite A-109” (Англия) проведено в [10]. Для слабодиссоциирующих ионообменных смол-“Fuji PEI-CS-07” (с первичными, вторичными и третичными аминными функциональными группами) экспериментальные значения парных SCT-параметров бинарных обменов: константы равновесия $K_{i,i+1}$ и параметры $m(i, i+1)$ получены ра-

нее в [10], а здесь приведены в табл. 1. Там же исследованы равновесные свойства этих ионитов в зависимости от величины pH.

Для объяснения физического смысла при разделении концентрационных распределений компонентов Me^{2+} в полученных хроматограммах (рис. 2–5) запишем соотношение SCT-модели для

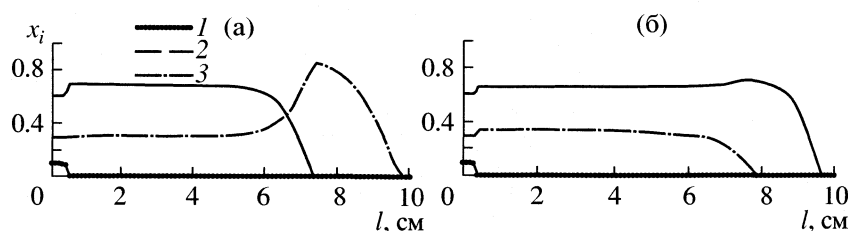


Рис. 5. Эффект инверсии в зависимости от вида аниона (An^-) для концентрации ($c_{0i} = 0.3$ моль/л) различных кислот (HAn) на хроматограммах ионов-компонентов – $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{An}^-$ ($\text{H}^+ - 1, \text{Zn}^{2+} - 2, \text{Ni}^{2+} - 3$) при концентрациях – $x_{\text{H}}^0 = 0.1; x_{\text{Zn}}^0 = 0.6; x_{\text{Ni}}^0 = 0.3$: (а) $\text{An}^- = \text{Cl}^-$, $BV_i = 8.6$; (б) – $\text{An}^- = \text{SO}_4^{2-}$, $BV_i = 9.4$. Ионит – Purolite A-109.

бинарного коэффициента разделения (Q_{AB}) компонентов-ионов металлов Me_A^{2+} , Me_B^{2+} :

$$\lg Q_{AB} = \lg(K_{AB}) - m_{AB}(y_H + y_A). \quad (14)$$

Это соотношение получается при вычитании из (9) соотношения (8). Как следует из (14), коэффициент разделения монотонно уменьшается при увеличении концентрации ионов в ионите (y_i).

При определенных условиях (возрастания концентраций y_i и для большой величины m_{AB}) величина $\lg Q_{AB}$ может изменить знак с положительного на отрицательный (что соответствует для коэффициента разделения переходу в неравенствах: от $Q_{AB} > 1 \rightarrow$ к $Q_{AB} < 1$). Следовательно в динамическом процессе, селективность ионов металлов и их положение в сорбционном ряду может измениться: $A > B \rightarrow A < B$ (так называемая “инверсия”). Это приведет к изменению порядка выхода металлов и к изменению вида фронтально-вытеснительной хроматограммы, что наглядно представлено на рис. 2, 4, 5 (сравните рис. 2а и 2б; рис. 4а и 4б; рис. 5а и 5б).

Для оценки результатов динамики сорбции необходим подсчет соответствующего коэффициента разделения Q_{AB} с помощью бинарных SCT-параметров $\{K_{ij}, m(i, i+1)\}$, который в первом приближе-

нии определяет эффективность разделения компонентов в многокомпонентном процессе. Результаты расчета (при помощи параметров табл. 1 [10]) функциональной зависимости от концентрации обобщенного коэффициента разделения (Q_{AB}) компонентов Me_A^{2+} , Me_B^{2+} для различных систем и двух упомянутых типов ионитов приведены в табл. 2. При малых концентрациях обменивающихся ионов (y_i) селективность сорбируемых компонентов в данных сорбентах-ионитах убывает в ряду селективности в последовательности: для ионита “Fuji PEI-CS-07” – $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [10] и для ионита “Purolite A-109” – $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [10].

Однако, как следует из соотношения (14) и из данных табл. 2 положение компонентов-ионов металлов Me_A^{2+} , Me_B^{2+} в этих рядах селективности (при большом значении множителя m_{AB} и при увеличении концентраций в смоле $-y_i$) может измениться-случай так называемой “инверсии” [1, 2]. Наиболее вероятные варианты инверсий для рассматриваемых систем, а также положение компонентов в сорбционном ряду отмечены в соответствующих ячейках табл. 2. Появление эффекта инверсии приводит к принципиальному изменению вида фронтально-вытеснительной хроматограммы

Таблица 2. Зависимости от концентраций (y_i) обобщенного бинарного коэффициента разделения ($\lg Q_{AB}$) ионов металлов ($\text{Me}_A^{2+}/\text{Me}_B^{2+}$) для двух типов ионообменников

Me_A/Me_B	Purolite A-109		Fuji PEI-CS-07	
	HCl	H_2SO_4	HCl	H_2SO_4
$\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	2.9 – 0.7 ($y_H + y_A$) $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$	1.7 – 3.0 ($y_H + y_A$) инверсия	1.5 – 3.5 ($y_H + y_A$) инверсия	1.2 – 10.5 ($y_H + y_A$) $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	4.9 – 0.6 ($y_H + y_A$) $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	5.0 – 1.0 ($y_H + y_A$) $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	1.0 – 3.5 ($y_H + y_A$) инверсия	0.7 – 2.5 ($y_H + y_A$) инверсия
$\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	2 – 1.3 ($y_H + y_A$) $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	3.3 – 4.0 ($y_H + y_A$) инверсия	–0.5 + 1.0 ($y_H + y_A$) инверсия	–0.5 + 8.0 ($y_H + y_A$) $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$

для ионов металлов Me_A^{2+} , Me_B^{2+} : порядок выхода таков, что вперед по колонке выдвигается наименее сорбируемый ион (Me_A^{2+} , рис. 2б, 4б, 5б или Me_B^{2+} , рис. 2а, в; 3; 4а; 5а). Имея в виду этот эффект (инверсию), рассмотрим вид различных многокомпонентных фронтально-вытеснительных хроматограмм и хроматографическое поведение компонентов в колонке на примере трех упомянутых систем обмена: **1.** $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/An^-$; **2.** $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}/An^-$; **3.** $H^+/Ni^{2+}/Zn^{2+}/An^-$ для двух видов ионитов: “Fuji PEI-CS-07” и “Purolite A-109”.

Компьютерное моделирование динамических ионообменных систем проведено для двух видов анионов ($An^- = Cl^-$ или SO_4^{2-}) и для различных величин входных концентраций кислот c_{0i} (в моль/л): от 0.15 до 0.3. Рассматривался фронтально-вытеснительный вариант, при котором безразмерные концентрации x_i^0 ионов-компонентов ($H^+/Me_A^{2+}/Me_B^{2+}$) на входе колонки (во всех случаях длина $l = 10$ см) принимали значения: $x_H^0 = 0.1$ и для $0.2 < x_{Me}^0 < 0.7$ (рис. 2–5). Часть различных расчетов вариантов хроматограмм для систем **1** и **2** на колонке с ионитом “Purolite A-109” проведена в [18], где продемонстрировано существенное влияние вида аниона An^- , а также входных концентраций кислоты – c_{0i} (и ионов H^+ – x_H^0) на величину времени выхода компонентов и на вытеснительный эффект для ионов металлов. В качестве меры длительности процесса на рис. 2–5 выбрана (часто используемая) безразмерная величина BV_t – число колоночных объемов, прошедших через сечение колонки к данному моменту времени t .

Сравним хроматографическое поведение в ионообменной колонке систем (**1**, **2**, **3**) обмена ионов металлов, включая влияние эффекта инверсии. Пример инверсий представлен наглядно на рис. 2, 4, 5: на рис. 2а порядок выхода компонентов из колонки проходит в соответствии со средством – $Cu^{2+} > Zn^{2+}$, а на рис. 2б – средство для тех же металлов соответствует обратному ряду $Zn^{2+} > Cu^{2+}$ с небольшим уменьшением продолжительности процесса – BV_t . Причем сравнение рис. 2а и 2в демонстрирует существенное уменьшение времени BV_t при увеличении входной концентрации кислоты – c_{0i} .

На рис. 2, 4 и 5 продемонстрировано наличие относительно легко управляемой инверсии (за счет изменения входных концентраций x_i^0 компонентов – Me^{2+}) для системы ионообменной сорбции $H^+/Me_A^{2+}/Me_B^{2+}/An^-$ на ионите “Purolite A-109” (рис. 2а, б; 5а, б) и на ионите Fuji PEI-CS-07 (4а, б).

На рис. 2–5 представлены результаты динамики сорбции ионов металлов Me_A^{2+} , Me_B^{2+} для различных анионов An^- : для кислоты HCl (3, 4, 5а) и соответственно на рис. 2, 5б – для кислоты H_2SO_4 . При сравнении 5а и 5б виден эффект инверсии в зависимости от сорта анионов – порядок выхода компонентов $Me_A^{2+} = Zn^{2+}$, $Me_B^{2+} = Ni^{2+}$ различный в случае анионов Cl^- и в случае анионов SO_4^{2-} . Из сравнения рис. 2а, в следует, что время процесса – BV_t монотонно уменьшается с увеличением концентрации кислоты (HAn или H_2An) – c_{0i} . На вытеснительный эффект влияет и природа анионов (здесь Cl^- или SO_4^{2-}), от которого зависит величина коэффициента разделения Q_{AB} (см. соотношения для этого коэффициента в случае анионов Cl^- или SO_4^{2-} в табл. 2.). В результате возможно даже возникновение инверсии для одной и той же системы при переходе от одного сорта анионов к другому (сравните рис. 5а и 5б). Вытеснительный эффект зависит также от относительной концентрации ионов водорода – x_H^0 на входе колонки [18].

Как и следует из сорбционного ряда ($Cu^{2+} > Zn^{2+}$) в случае использования анионов $An^- = Cl^-$ для смолы “Purolite A109” предпочтительное вытеснение осуществляется для менее сорбируемого металла Me_B^{2+} , (рис. 3): $Q_{AB} > 1$ – за счет больших величин параметра $lg K_{AB}$ (1-я клетка в табл. 2).

В случае анионов $An^- = Cl^-$ в связи с тем что для ионообменной смолы “Fuji PEI-CS-07” коэффициент разделения Q_{AB} невелик, особенно для систем Cu^{2+}/Ni^{2+} и Zn^{2+}/Ni^{2+} (табл. 2), предпочтительное вытеснение какого либо из тяжелых металлов невелико и практически отсутствует даже при больших концентрациях c_{0i} . Для ионита “Fuji PEI-CS-07” уменьшением концентрации кислоты c_{0i} на входе колонки можно в принципе осуществить инверсию компонентов и вытеснение вперед по колонке ранее наиболее сорбируемого иона, однако при этом происходит существенное замедление процесса, что делает его применение затруднительным.

Таким образом, в первом приближении эффективность вытеснительного динамического процесса может быть оценена с помощью соотношения (14) и соответствующих соотношений для бинарного коэффициента разделения Q_{AB} , приведенных в табл. 2.

Сравнивая практическую эффективность двух сорбентов для фронтального разделения ионов металлов на слабоосновном ионите можно констатировать, что смола “Purolite-A109” более управляема и регулируема, чем смола “Fuji PEI-CS-07” за

счет воздействия входных концентраций кислоты на свойства смолы во фронтально-вытеснительном процессе. Для лучшего понимания динамического ионообменного процесса, в котором происходит распространение по колонке фронтальных концентрационных волн, проведена его визуализация и в результате процесс иллюстрируется компьютерной анимацией с помощью расчетных хроматограмм такого вида, как представленные на рис. 2–5. Из этих анимаций отчетливо видно проявление обсужденных вытеснительных и концентрационных эффектов для концентрационных волн ионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}).

Таким образом, задача компьютерного моделирования многокомпонентной динамики сорбции солей тяжелых металлов на слабодиссоциирующем ионите по механизму кислот/оснований/Льюиса на основе использования SCT-модели для описания многокомпонентных сорбционных равновесий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества DFG (германо-российский проект 436 RUS 113/596/3-1(R) (2001–2003 гг.)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helferich F., Klein G.* Multicomponent Chromatography. N.Y.: M. Dekker, 1970. 470 с.
2. *Калиничев А.И.* // Успехи химии. 1996. Т. 65 . N 2. С. 103.
3. *Horst J., Hoell W.H., Eberle S.* // Reactive Polymers. 1990. V. 13 . P.209.
4. *Hoell W.H., Horst Ju., Wernet M.* // Ibid. 1991. V. 14. P. 251.
5. *Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M.* // Ibid. 1993. V. 19. P. 123.
6. *Hoell W.H., Horst J., Franzreb M., Eberle S.H.* // Ion Exchange and Solvent Extraction / Eds. by J. Marinsky, Y. Marcus. N.Y.: M. Dekker, 1993. V. 11. P. 151.
7. *Horst J., Hoell W. H.* // J. Coll. Interface Sci. 1997. V. 195. P. 250.
8. *Hoell W.H.* // Wat.Sci.Tech. 1997. V. 35. P. 287.
9. *Hoell W. H., Horst Ju.* // Encyclopedia of Separation Science, 2001. V. II. P. 1640.
10. *Hoell W.H., Stohr C.* // Reactive and Functional Polymers. 2001.V. 49. P. 117.
11. *Kiefer R., Hoell W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 4570.
12. *Калиничев А.И., Хелль В., Кифер Р.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1627.
13. *Калиничев А.И., Хелль В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 466.
14. *Калиничев А.И., Хелль В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: Воронежский ун-т, 2001. Т. 1. Вып. 2 . С. 157.
15. *Хелль В., Хорст Ю.* // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: Воронежский ун-т, 2001. Т. 1. Вып 2. С. 145.
16. *Калиничев А.И., Хелль В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1 .С. 70.
17. *Калиничев А.И., Хелль В.* // Успехи Химии. 2003. В печати.
18. *Калиничев А.И., Хелль В.* // Теоретические основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 536.7 : 541.183

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ РЯДА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В ОБЛАСТИ ГЕНРИ НА АКТИВНОМ УГЛЕ**

© 2004 г. И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин

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

Поступила в редакцию 30.05.03 г.

Методом газоадсорбционной хроматографии при повышенных температурах изучена в области Генри адсорбция некоторых органических соединений на активном угле из технического углерода. Определены термодинамические характеристики адсорбции: удельные удерживаемые объемы, равные константам Генри, стандартные энергии Гельмгольца (потенциалы Гельмгольца), дифференциальные теплоты адсорбции и стандартные энтропии. Получен банк данных для оптимизации процессов концентрирования и термодесорбции микропримесей исследованных органических соединений из атмосферы на активном угле.

Активные угли, полученные из различных источников, используются в качестве адсорбентов для концентрирования микропримесей вредных органических веществ из атмосферы [1–6]. Они обладают высокой термостойкостью, развитой удельной поверхностью, большой удельной емкостью, и поэтому наиболее пригодны для концентрирования легколетучих органических веществ из атмосферы при температуре окружающей среды с последующей термодесорбцией для анализа. Адсорбционные свойства активных углей определяются их пористой структурой и химией поверхности.

В настоящей работе изучены адсорбционные свойства активного угля, полученного из технического углерода, по отношению к легким углеводородам и их производным при низких концентрациях и высоких температурах газохроматографическим методом (т.е. в динамических условиях) с целью выяснения их пригодности для концентрирования микропримесей этих соединений из атмосферы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента использовали уголь из технического углерода [7] АУ-ТУ. Его удельная поверхность s , определенная методом тепловой десорбции азота, равна $165 \text{ м}^2/\text{г}$; общий объем пор, определенный гравиметрически по адсорбции паров бензола вблизи $p/p_s = 1$, равен $0.58 \text{ см}^3/\text{г}$. В качестве адсорбатов исследовали n -алканы и алкены ($C_2 - C_6$), бензол, диэтиловый эфир, ацетонитрил и этиловый спирт.

Адсорбционные свойства АУ-Ту изучали газохроматографическим методом на хроматографе Цвет-И с пламенно-ионизационным детектором.

Использовали колонки из термостойкого стекла размером $500 \times 1.5 \text{ мм}$. Масса адсорбента в колонке составляла 0.6813 г . Скорость газа-носителя (азота) – 24 мл/мин .

Образец перед газохроматографическими исследованиями прогревали в токе газа-носителя при 350°C в течение 20 ч для удаления летучих органических примесей и разрушения карбоксильных групп. Карбоксильные группы на поверхности углеродных адсорбентов разрушаются уже при $200\text{--}350^\circ\text{C}$ [8].

Для каждого адсорбата определяли удельные удерживаемые объемы ($V_{m,1}$) в том температурном интервале, в котором изотерма адсорбции подчиняется закону Генри, о чем судили по симметричности хроматографических пиков и независимости времени удерживания от величины пробы.

Из зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$, предполагая ее линейной, для каждого адсорбата рассчитывали изменения дифференциальной мольной внутренней энергии $-\Delta U_1$ и дифференциальной мольной энтропии адсорбции ΔS_1° по уравнению:

$$\lg V_{m,1} = A + B/T, \quad (1)$$

где $A = (\Delta S_1^\circ + R)/2.3R$, $B = -\Delta U_1/2.3R = q_{v,1}/2.3R$. Изменения дифференциальной мольной энергии Гельмгольца рассчитывали по уравнению:

$$\Delta F_1^\circ = -RT(\ln K_{1,c} - 1), \quad (2)$$

где $K_{1,c}$ – константа Генри, равная в области Генри $V_{m,1}$ [9].

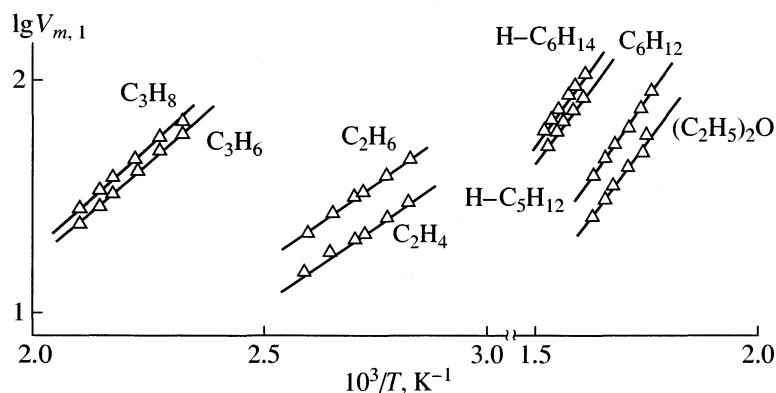


Рис. 1. Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ на АУ-ТУ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ для всех адсорбатов на АУ-ТУ линейны (см. рис. 1). При всех температурах величины $V_{m,1}$ предельных углеводородов выше, чем для непредельных углеводородов с тем же числом атомов углерода в молекулах, а величины $V_{m,1}$ *n*-гексана выше, чем бензола. В табл. 1 приведены коэффициенты корреляции и коэффициенты уравнения (1), а в табл. 2 приведены вычисленные по уравнениям (1) и (2) термодинамические функции адсорбции всех исследованных адсорбатов на АУ-ТУ.

Как видно из табл. 2, величины ΔF_1° и $q_{v,1}$ предельных углеводородов больше, чем для непредельных с тем же числом атомов углерода в молекуле; а величины ΔF_1° и $q_{v,1}$ для *n*-гексана больше, чем для бензола. Это указывает на то, что на поверхности данного адсорбента нет никаких функциональных групп, способных вступить в специфическое взаимодействие с π -электронами непредельных и ароматических углеводородов. Об этом также свидетельствуют линейные зависимости $q_{v,1}$ от α (поляризуемости молекул) (рис. 2). На основании приведенных результатов можно сделать вывод о

Таблица 1. Коэффициенты корреляции (γ) и коэффициенты уравнения (1)

№	Адсорбат	$t, ^\circ\text{C}$	γ	$-A$	B
1	Этан	81–123	0.9996	2.383	1436
2	Этилен	81–123	0.9994	2.296	1237
3	Пропан	158–222	0.9999	2.600	1918
4	Пропилен	158–222	1.0000	2.610	1902
5	Бутан	222–288	0.9995	2.627	2288
6	<i>изо</i> -Бутан	222–288	0.9989	2.614	2212
7	<i>изо</i> -Бутилен	222–288	0.9990	2.739	2297
8	<i>n</i> -Пентан	287–323	0.9999	3.074	2691
9	<i>n</i> -Гексан	336–379	0.9999	3.2636	3099
10	Гексен-1	336–379	0.9988	2.543	2784
11	Бензол	336–379	0.9998	3.023	2725
12	Диэтиловый эфир	287–323	0.9994	2.921	2661
13	Этанол	233–267	0.9984	2.820	2220
14	Ацетонитрил	224–264	0.9987	2.754	2184

том, что адсорбция непредельных и ароматических соединений, так же как и *n*-алканов осуществляется в основном за счет неспецифических дисперсионных взаимодействий адсорбат–адсорбент.

В случае же C_2H_5OH , CH_3CN и $(C_2H_5)_2O$ небольшой вклад в общую энергию адсорбции вносит и специфическое взаимодействие – образование водородной связи (или по Гутману [10] – образование слабых электронодонорно-акцепторных комплексов с оставшимися на поверхности угля лактоновыми и фенольными группами). Однако этот вклад ($\Delta q_{v,1}$ (спец.)), определенный из зависимости $q_{v,1}$ от α , невелик: так, для C_2H_5OH и CH_3CN он составляет ≈ 2.8 ккал/моль, а для $(C_2H_5)_2O \approx 1$ ккал/моль (см. рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости $q_{v,1}$ от n_C (числа атомов углерода в молекулах *n*-алканов, способных только к дисперсионному взаимодействию). Там же приведены эти зависимости и для адсорбции на графитированной термической саже (ГТС), непористом углеродном адсорбенте с однородной поверхностью [11]. Существенное превышение величин $q_{v,1}$ *n*-алканов на АУ-ТУ по сравнению с таковыми на ГТС указывает на то, что АУ-ТУ содержит микропоры, в которых происходит усиление адсорбционного потенциала [12]. Размер этих микропор несколько превышает диаметр адсорбированных молекул. В том случае, когда размер пор соизмерим с диаметром адсорбированных молекул, величины $q_{v,1}$ *n*-алканов увеличиваются вдвое по сравнению с таковыми

Таблица 2. Термодинамические характеристики адсорбции на АУ-ТУ

Адсорбат	$-\Delta U_1$, ккал/моль	$-\Delta F_1 (200^\circ C)$, ккал/моль	$-\Delta S_{1,c}^\circ$, ккал/(моль К)
1	6.6	0.47	12.87
2	6.1	0.20	12.48
3	8.8	2.20	13.90
4	8.7	2.11	13.90
6	10.1	3.52	13.90
7	10.5	3.64	14.50
8	12.3	4.71	16.0
9	14.2	6.82	15.6
10	12.7	6.29	13.5
11	12.45	4.98	15.8
12	12.2	4.90	15.3
13	10.1	3.11	14.87
14	10.0	3.09	14.57

Примечание. Номера адсорбентов соответствуют табл. 1.

на ГТС [13]. В нашем случае теплоты адсорбции *n*-алканов на АУ-ТУ увеличились меньше, чем в 2 раза.

Важной характеристикой адсорбции является также изменение дифференциальной мольной энтропии адсорбции при начальных заполнениях

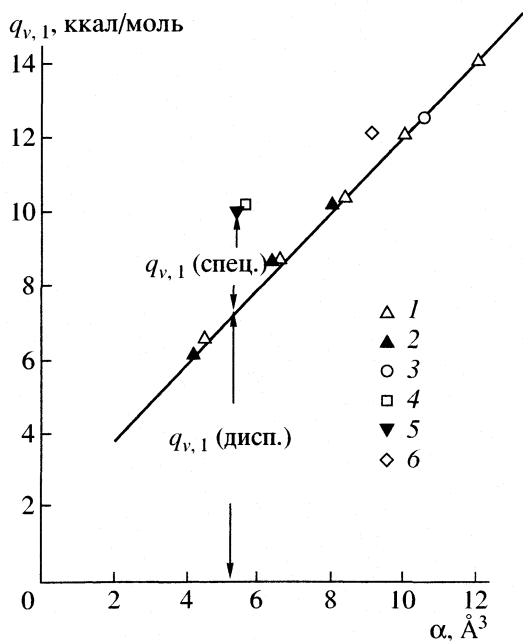


Рис. 2. Зависимость $q_{v,1}$ от α : (1 – *n*-алканы, 2 – *n*-алкены, 3 – C_6H_6 , 4 – C_2H_5OH , 5 – CH_3CN , 6 – $(C_2H_5)_2O$).

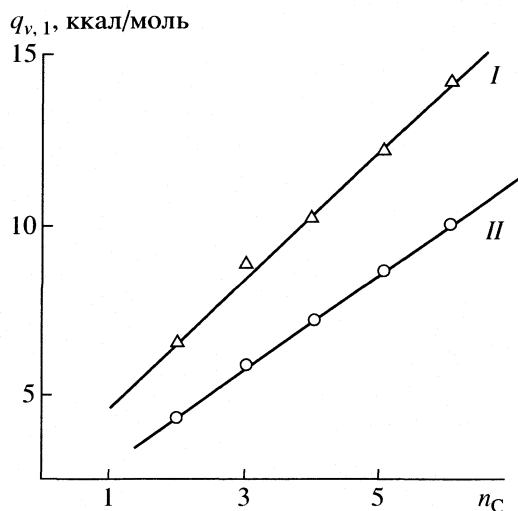


Рис. 3. Зависимости $q_{v,1}$ нормальных алканов от количества атомов углерода в молекуле адсорбата; I – АУ-ТУ, II – ГТС.

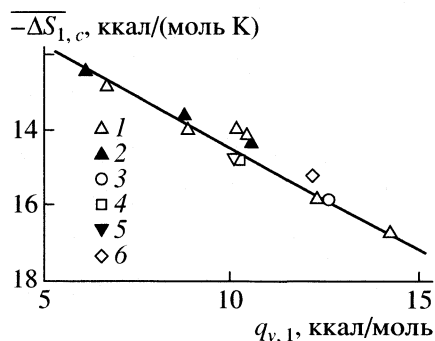


Рис. 4. Зависимость $\Delta S_{1,c}$ от $q_{v,1}$ на АУ-ТУ; обозначения см. рис. 2.

поверхности адсорбентов (стандартной энтропии адсорбции ΔS_1°).

На рис. 4 представлена зависимость ΔS_1° от $q_{v,1}$, известная как компенсационный эффект. Для всех адсорбатов за исключением CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ эта зависимость выражается прямой линией. Это также указывает на то, что АУ-ТУ является слабоспецифическим адсорбентом, и главную роль при адсорбции на нем играют дисперсионные взаимодействия.

Адсорбция из газовой фазы всегда сопровождается уменьшением энтропии адсорбата. Изучение величины этого уменьшения может дать све-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и теоретических значений для соединений 1–14 (см. табл. 1), адсорбированных на АУ-ТУ (Дж/(моль К))

Адсорбат	$T_{\text{ср}}$, К	$q_{v,1}$ кДж/моль	$-\Delta S_1^\circ$ (эксп.)	$-\Delta S_1^\circ$ (теор.)
1	375	27.6	96.2	103.9
2	375	25.5	94.5	103.9
3	463	39.4	100.4	106.3
5	528	43.9	100.8	108.1
6	528	42.2	100.6	108.1
7	528	43.9	103.0	108.0
8	578	54.8	109.4	109.4
9	630	59.4	107.3	110.5
10	630	53.0	99.3	110.4
11	630	52.3	97.5	110.1
12	589	51.0	106.0	109.6
13	523	42.2	104.5	107.4
14	516	41.8	103.3	106.63

дения о свободе движения адсорбируемых молекул и о состоянии адсорбированного вещества.

В области Генри изменение характера движения обусловлено только взаимодействием адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента, но не взаимодействием их друг с другом. При атмосферном давлении энтропия газа определяется только энтропией поступательного движения в трех направлениях.

Если предположить, что адсорбированное вещество на поверхности адсорбента образует двумерный газ, то уменьшение энтропии при адсорбции 1 моля адсорбата из газовой фазы связано с потерей одной поступательной степени свободы. Эту величину можно оценить по уравнению, полученному методами молекулярной статистики:

$$-\Delta S_{1,A} = R \ln(MT)^{1/2} + 56.95 + R, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса адсорбата, T – средняя температура эксперимента [14, 15].

В табл. 3 сопоставлены экспериментальные величины $\Delta S_{1,A}^\circ$ с теоретическими. Экспериментальные величины $\Delta S_{1,A}^\circ$ вычислены из зависимости $\lg V_{1,A}$ (мл/м²) от $1/T$. Для всех адсорбатов экспериментальные и теоретические величины $\Delta S_{1,A}^\circ$ в пределах ошибок опыта близки. Отсюда можно сделать вывод о том, что в рассматриваемых условиях все адсорбаты ведут себя как идеальный двумерный газ, и уменьшение энтропии

Таблица 4. Удерживаемые объемы при 20 и 300°C

Адсорбат	$V_{m,1}(20^\circ\text{C})$, л/г	$V_{m,1}(300^\circ\text{C})$, мл/г
Этан	0.33	1.3
Этилен	0.18	1.1
Пропан	8.78	5.8
Пропилен	7.55	5.1
Ацетонитрил	49.6	11.4
Этанол	50.6	11.3
Бутан	150.2	23.1
<i>n</i> -Пентан	4758	81.9
Бензол	1868	53.8
<i>n</i> -Гексан	40691	278.0
Гексен-1	8999	206.0

при адсорбции связано с потерей одной поступательной степени свободы.

В качестве характеристики адсорбционной способности адсорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из атмосферы при температуре окружающей среды могут служить $V_{m,1}$ (объемы до проскока) и $V_{m,1}$ при температуре термодесорбции. В табл. 4 представлены $V_{m,1}$ при 20 и 300°C, рассчитанные по уравнению (1). Достаточно высокие величины $V_{m,1}$ при 20°C, обеспечивающие накопление этих соединений без проскока, и достаточно низкие при 300°C, обеспечивающие полноту термодесорбции, дают основание рекомендовать этот адсорбент для концентрирования указанных соединений из атмосферы при температуре окружающей среды с последующей термодесорбцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 12. С. 1232.
2. Никитин Ю.С., Ковалева Н.В., Бардина И.А. // Российск. хим. журн. 1995. Т. 39. № 6. С. 111.
3. Matisiva E., Skrolakova S. // J. Chromatogr. A. 1995. V. 717. № 2. P. 145.
4. Бардина И.А., Калашиникова Е.В., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // Журн. Физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3011.
5. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Ковалева Н.В., Лунин В.В. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 337.
6. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Рудницкая Т.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1293.
7. Федоров Н.Ф. // Российск. хим. журн. 1995. Т. 39. № 6. С. 73.
8. Boehm H.P., Diehl E., Heck W. // Carbon. 1994. V. 32. P. 759.
9. Киселев А.В. // Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 360.
10. Gutman V. // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 18. P. 225.
11. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. // Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 384.
12. Everett D.H., Powl J.C. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 1976. V. 72. P. 619.
13. Carrott P.S.M., Sing K.S.W. // J. Chromatogr. 1987. V. 406. P. 139.
14. Лопаткин А.А. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. № 5. С. 916.
15. Калашиникова Е.В., Лопаткин А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 375.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.543

**СИСТЕМЫ ВЭЖХ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ**

© 2004 г. О. А. Шпигун*, А. В. Пирогов*, А. В. Иванов*, Т. А. Марютина**, С. Н. Игнатова**

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

**Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

E-mail: sandro@analyt.chem.msn.ru

Поступила в редакцию 01.07.2003 г.

Рассмотрены варианты систем ВЭЖХ – обращенно-фазовый для разделения ароматических углеводородов по распределительному механизму, ионообменный на динамически модифицированных анионообменниках с изократическим элюированием и ионообменный с рН-градиентным элюированием. Предложены аналогичные системы для использования во вращающихся спиральных колонках в варианте жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой.

Один из вариантов хроматографии, активно развивающихся в последнее десятилетие – жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ), основанная на сочетании хроматографической техники с принципами многократной экстракции [1, 2]. Хроматографический процесс происходит внутри длинных (до нескольких десятков метров) и тонких капилляров (с внутренним диаметром 0.2–5.0 мм) – вращающихся спиральных колонок, помещенных в планетарную центрифугу для более быстрого достижения экстракционных равновесий [1–5]. В качестве свободной неподвижной фазы используют практически несмешивающиеся с подвижной фазой неполярные или малополярные растворители с достаточно высокой плотностью и вязкостью, отличающейся от вязкости подвижной фазы [2], которые удерживаются во вращающейся колонке под действием центробежных сил. Подвижная водная или водно-органическая фаза при этом непрерывно поступает в колонку. Этот вариант хроматографии в зарубежной литературе чаще называют противоточной хроматографией (counter-current chromatography, CCC) [2, 5]. К настоящему времени в ЖХСНФ накоплен значительный экспериментальный материал по препаративному разделению органических и биоорганических веществ – белков, жирных кислот, антибиотиков, алкалоидов и т.д.; в нашей стране ведутся работы по препаративному разделению неорганических ионов, например, ионов двухвалентных металлов [2–5]. Для дальнейшего развития теоретических основ и практического приложения ЖХСНФ было бы интересно подобрать системы, аналогичные разработанным в жидкостной колоночной хроматографии, например, в ВЭЖХ. В качестве подобных “модельных” хроматографических систем можно предложить ВЭЖХ с обращенными

фазами [6, 7], изократическое разделение неорганических и органических ионов на поверхностно-модифицированных ионообменниках [8, 9] и разделение ионов или молекул с использованием внутрикколоночного градиента рН [10]. Возможно, что новой областью применения ЖХСНФ будет пробоподготовка или концентрирование компонентов перед анализом в системах ВЭЖХ.

Данная работа посвящена выбору хроматографических систем для использования в варианте ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Эксперименты по жидкостной колоночной хроматографии проводили на насосах высокого давления IC-1000, SIC-800 (Eppendorf-Biotronik GmbH, Германия), Shimadzu LC-10AT (Япония) или ХПЖ-1 (Дзержинское ОКБ, СССР) со спектрофотометрическими детекторами BT-8200 (Eppendorf-Biotronik GmbH, Германия) или Uvidex-1000-IV (Япония), кондуктометрическим детектором Conductolyzer 5300-B (LKB, Швеция) или амперометрическим детектором “Цвет-Яуза” (НПО “Химавтоматика”, Россия). При формировании градиентов рН в колонках или капиллярах контролировали рН эффлюента на выходе колонки с помощью цифрового рН-метра НМ-20S (TOA Electronics, Япония) с комбинированным электродом. Сигнал детекторов регистрировали на персональном компьютере с АЦП с помощью программы “Мультихром” (ЗАО “Амперсенд”, Россия). Эксперименты по ЖХСНФ в тонких капиллярах проводили на насосе шприцевого дейст-

Предложенные хроматографические системы

Вариант ВЭЖХ	Сорбент	Подвижная фаза	Разделяемые вещества	Детектирование
ОФ ВЭЖХ (распределительный механизм)	силикагель C_{16} – C_{18}	смесь CH_3CN-H_2O с добавками CH_3COOH , CCl_3COOH , H_3PO_4	фенол, хлор- и нитрофенолы, полиароматические углеводороды	фотометрическое (УФ) или амперометрическое
Ионная хроматография (на поверхностно-модифицированных ионообменниках)	силикагели C_{18} , модифицированные, ионогенными ПАВ; сульфированные силикагели, модифицированные ионами	растворы слабых органических кислот или гидрофталата калия	неорганические, органические анионы, отрицательно заряженные комплексонаты металлов	фотометрическое или кондуктометрическое
Хроматофокусирование (ионообменная или комплексообразовательная хроматография с внутренним градиентом pH)	комплексообразующие сорбенты с привитыми олигоэтиленаминами или карбоксильными группами	стартовый раствор: слабое основание (<i>трис</i> -HCl) Буферный элюент: смесь слабых кислот или амфолитов	ионы переходных металлов (концентрирование и разделение на одной колонке), аминокислоты	фотометрическое в УФ- или видимой области (послеколоночная реакция)

вия HPP-501 (Laboratomi Pristroje, Чехия); во вращающихся спиральных колонках – при помощи планетарных центрифуг при скорости вращения от 400 до 800 об/мин.

Колонки и сорбенты. Использовали стальные (150×4.6 мм, 250×4.6 мм), стеклянные (100×3 мм), полимерные (150×4.6 или 50×3 мм) колонки для ВЭЖХ или стеклянную колонку K9/30 (300×9 мм) для хроматографии низкого давления, тefлоновый капилляр (длина 350 см, внутренний диаметр 0.6 мм, объем ~1 мл) и тefлоновые спиральные колонки (внутренний диаметр 1,5 мм, объем 20–25 мл). Колонки заполняли сорбентами: обращенно-фазовыми Mightysil RP-18, Silasorb C_{16} , Silasorb C_8 , Silasorb S, сульфированным Nucleosil SB, анионообменником Tetren-SiO₂ (силикагель с привитыми группами тетраэтиленпентамина) с размером частиц 5–7.5 мкм и катионообменником CM-52 на основе микрогранулированной карбоксиметилцеллюлозы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве систем, хорошо разработанных в жидкостной колоночной хроматографии и активно используемых как для изучения закономерностей удерживания, так и для препаративного разделения и аналитического определения, можно предложить следующие (таблица):

систему с обращенными фазами для разделения производных фенола или полиароматических углеводородов по распределительному механизму;

систему для изократического ионообменного разделения неорганических и органических ионов или отрицательно заряженных комплексов металлов с ЭДТА;

систему с pH-градиентным элюированием для разделения переходных металлов или аминокислот по комплексообразовательному или ионообменному механизму.

Рассмотрим более детально перечисленные хроматографические системы и их возможности.

ОФ ВЭЖХ для разделения производных фенолов или ПАУ. Фенол и его нитро- и хлорпроизводные – одни из приоритетных загрязнителей, которые требуется определять в природных водах и в почвах на уровне нескольких десятых ПДК. Изучали хроматографическое поведение нитро- и хлорфенолов на колонках, заполненных силикагелем C_{16} и C_{18} , в качестве подвижной фазы выбрали смесь CH_3CN-H_2O (при варьировании содержания CH_3CN от 40 до 55 об. %), подкисленную CH_3COOH , CCl_3COOH или H_3PO_4 (0.05–0.1 об. %); скорость подвижной фазы варьировали от 0.5 до 1 мл/мин. Разделение фенолов происходит по распределительному механизму – наименее прочно в колонке с обращенно-фазным сорбентом удерживаются фенол и моно-замещенные фенолы с низкой гидрофобностью, а наибольшее удерживание наблюдается для гидрофобных дихлорфенолов и трихлорфенола. В оптимальных условиях (элюент – $CH_3CN:H_2O:H_3PO_4$ (50:49.9:0.1) на колонке C_{18} достигнуто разделение модельной смеси фенола, 2-хлорфенола, 2,4- и 2,6-дихлорфенолов (содержание каждого компонента 0.1 мг/л) в течение 12 мин, при УФ-детектировании (рис. 1а). Однако в природных образцах содержание ароматических углеводородов обычно намного ниже. Использование предварительного сорбционного концентрирования фенолов из 1 л образца воды на патронах “Диапак- C_{16} ”, десорбция их ограниченным объемом ацетонитрила (до 30 мл) и

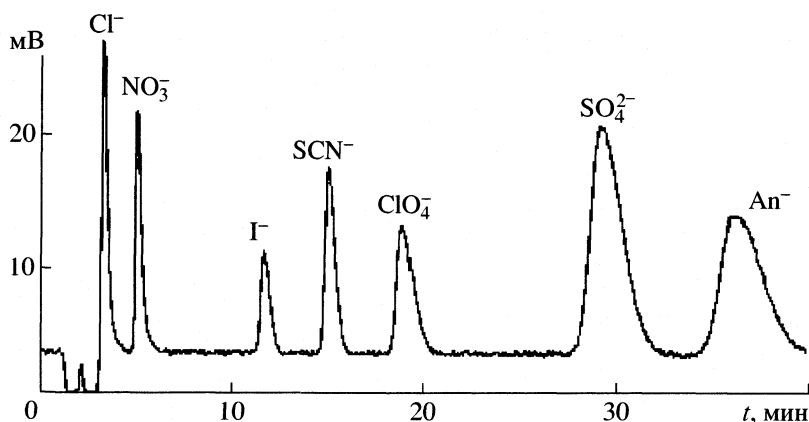


Рис. 2. Применение полиэлектролитного сорбента для разделения смеси анионов. Колонка: 50×3 мм, Силасорб S, модифицированный 3,Х-ионом (5 мкм); подвижная фаза – 0,3 мМ гидрофталат калия, 1 мл/мин. УФ-детектирование (254 нм).

Такие сорбенты гораздо дольше сохраняют свои свойства, чем сорбенты, полученные первым способом. Наиболее подходят для динамического модифицирования ионы – полимеры с четвертичными атомами азота в основной цепи, имеющие общую формулу – $[R_2N^+-(CH_2)_n-NR_2^+-(CH_2)_m]_x$.

Полиэлектролитные сорбенты, полученные при обработке сульфированных силикагелей алифатическими ионами, проявляют высокую селективность по отношению к неорганическим анионам. При модифицировании ароматическими ионами возрастает селективность сорбентов по отношению к ароматическим кислотам благодаря специфическим π - π -взаимодействиям, при этом также сохраняется селективность по отношению к неорганическим ионам (рис. 2). В качестве динамического модификатора использован ароматический 3,Х-ионен (3-ксилол-ионен). В этих условиях достигнуто разделение шести анионов неорганических кислот и аниона нафталин-1-сульфоновой кислоты (An^-) за 40 мин.

Аналогом таких ионообменных систем в варианте ЖХСНФ будет система, содержащая поверхностно-активное вещество с гидрофобной полимерной цепью и ионогенной группой, распределенное между неполярным растворителем и водой или водно-органической смесью.

Ионообменные системы с рН-градиентным элюированием (хроматофокусирование). Хроматографический метод, основанный на формировании линейных градиентов рН внутри слабо-основных или слабо-кислотных ионообменных колонок за счет взаимодействий ионогенных групп сорбента и компонентов буферного элюента, получил название “хроматофокусирование” [12]. Разделение цвиттер-ионных соединений происходит в соответствии с их изоэлектрическими точками (pI), при этом наблюдается “фокусирующий эффект” –

хроматографические зоны не размываются, а наоборот, сужаются по мере продвижения по колонке, и разделяемые компоненты выходят узкими, симметричными пиками [12]. В слабоосновных колонках получают нисходящий, а в слабо-кислотных – как правило, восходящий градиент рН. Для получения нисходящего градиента рН анионообменную колонку предварительно уравнивают стартовым буферным раствором, например, *трис*-HCl, до постоянного значения рН, а затем пропускают буферный элюент, представляющий собой либо раствор синтетического полиамфолита, либо смесь низкомолекулярных кислот и амфолитов (таблица). Механизм формирования внутренних градиентов в первом приближении представляют как последовательное титрование полиоснования (в данном случае – функциональных групп анионообменного сорбента) поликислотой (компонентами элюента). В то же время анионообменные сорбенты для хроматофокусирования содержат набор первичных, вторичных, реже – третичных аминогрупп с отличающимися константами ионизации, что обуславливает их полиэлектролитные свойства, высокую буферную емкость в широком диапазоне рН и способствует плавному, линейному снижению рН на выходе из колонки [10, 13]. Сделать градиент рН еще более плавным можно за счет варьирования ионной силы подвижных фаз – стартового раствора и элюента, при этом изменяется соотношение заряженных и незаряженных аминогрупп (или карбоксильных групп в случае катионообменников), т.е. диапазон буферной емкости сорбента дополнительно расширяется [13]. В этом случае удается получить линейный градиент рН даже при использовании элюентов, составленных из одного-двух компонентов, например, при использовании 0,2–1 мМ растворов $H_2C_2O_4$ [14].

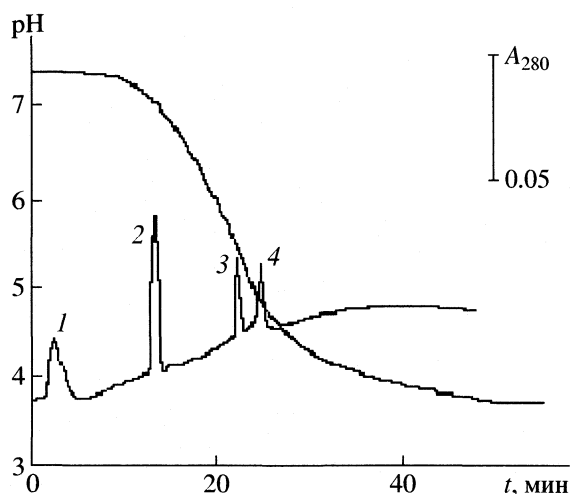


Рис. 3. Формирование внутреннего градиента pH для разделения модельной смеси аминокислот. Колонка: 50×4.6 мм, Tetrap-SiO₂ (7.5 мкм); стартовый раствор: 25 мМ Трис-HCl, pH 7.5, $I_{\text{NaCl}} = 0.02$ М, элюент: 2 мМ H₂C₂O₄, 1 мл/мин, УФ-детектирование при 280 нм: 1 – системный пик, 2 – пролин, 3 – тирозин, 4 – фенилаланин.

Если ионная сила элюента в 5–10 раз ниже ионной силы стартового раствора, градиент на выходе из анионообменной колонки становится линейным в широком диапазоне pH – до 2–2.5 единиц, а начальное увеличение pH, часто наблюдаемое на профиле градиента, исчезает (рис. 3). На рис. 3 представлен градиент pH, линейный в диапазоне pH от 7.4 до 5.5, полученный при использовании однокомпонентного элюента на основе H₂C₂O₄ (собственная ионная сила элюента ~0.002) и стартового раствора трис-HCl с созданной ионной силой ~0.02 (добавление рассчитанного количества 3 М NaCl). Разность в ионной силе подвижных фаз улучшает форму внутреннего градиента pH за счет конкурирующих ионообменных процессов, а также за счет изменения степени протонирования полиэлектролитных групп сорбента. Дальнейшее повышение ионной силы стартового раствора (до 0.1) уже практически не изменяет форму градиента pH. Возможности предложенного подхода показали на примере разделения модельной смеси пролина (*pI* 6.30), тирозина (*pI* 5.66) и фенилаланина (*pI* 5.48) в соответствии с их изоэлектрическими точками (рис. 3). Хроматографические пики аминокислот достаточно узкие и симметричные, что подтверждает фокусирующий эффект.

В катионообменных карбоксильных колонках также можно получить линейные градиенты pH даже при использовании однокомпонентных буферных элюентов (например, глутаминовой или лимонной кислоты), однако в этом случае ионная сила должна быть не только достаточно высокой

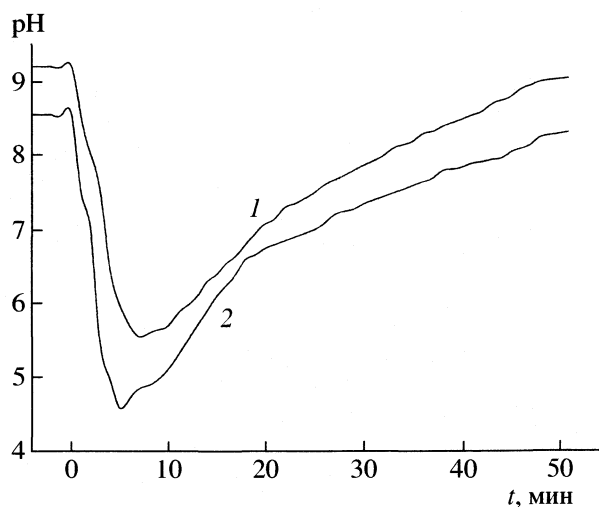


Рис. 4. Восходящие градиенты pH, полученные внутри капилляра (внутренний радиус 0.3 мм, длина – 350 см). Неподвижная фаза – 5 мкл гептановой (1) или октановой (2) кислоты. Элюент – раствор Na₂V₄O₇ в 30%-ном CH₃OH: 1 – 5 мМ (pH 8.60; 0.3 мл/мин), 2 – 20 мМ (pH 9.25, 0.2 мл/мин).

(0.01–0.1), но и равной в стартовом растворе и элюенте [13].

Аналогичный подход можно применить и для формирования внутреннего нисходящих или восходящих градиентов pH в варианте ЖХСНФ. Предварительные эксперименты, проведенные в тонких капиллярах со свободной неподвижной фазой, показали возможность формирования восходящего градиента в области pH от 5–5.5 до 9 [15]. В качестве свободной неподвижной фазы выбрали октановую и гептановую кислоты с практически одинаковыми константами диссоциации (1.27×10^{-5} и 1.42×10^{-5} соответственно), гидрофобные, ограниченно растворимые в воде и хорошо – в метаноле или ацетонитриле, достаточно вязкие (5.83 и 3.40 сПз соответственно). Подвижной фазой служили 2–20 мМ растворы Na₂V₄O₇ в водно-метанольной или водно-ацетонитрильной смеси (20–40 об. % органического растворителя). Неподвижную фазу (5–50 мкл), индуцирующую формирование градиента, периодически вводили в капилляр с помощью инжектора, ждали завершения градиента т.е. совпадения pH эффлюента и pH подвижной фазы до капилляра, и вводили очередную порцию кислоты для формирования следующего градиента pH. Полученные восходящие градиенты pH представлены на рис. 4. Через 3–5 мин (в зависимости от скорости подвижной фазы) после введения вязкой кислоты резкое снижение pH на выходе капилляра от 9–9.2 до 4.8–5.9, т.е. из капилляра выходит часть кислоты, не сорбированная на стенках капилляра. Остальная кислота распределяется вдоль стенок капилляра.

ляра и постепенно титруется боратным буферным раствором, при этом рН эффлюента плавно увеличивается до рН исходного боратного раствора. Если капилляр заменить вращающейся спиральной колонкой, то, вероятно, вследствие многократных экстракционных и кислотно-основных равновесий, формируемые градиенты рН будут еще более плавными. Однако, объем кислоты, используемой в качестве неподвижной фазы, необходимо значительно увеличить, поскольку в ЖХСНФ обычно используют капиллярные колонки с гораздо большим (до нескольких десятков мл) внутренним объемом. Особенностью такого подхода является практически полный расход неподвижной фазы в ходе формирования градиента рН, что создает преимущества – в случае необратимой сорбции разделяемых компонентов из колонки легко удалить неподвижную фазу и заменить ее новой.

Таким образом, предложенные хроматографические системы, изученные в варианте ВЭЖХ, можно рекомендовать для использования во вращающихся спиральных колонках в варианте жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (код проекта № 00–00782).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zolotov Yu.A., Spivakov B.Ya., Maryutina T.A.* // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1989. В. 35. S. 938.
2. *Counter-Current Chromatography* / Ed. by J.M. Menet, D. Thiebaut. N.Y.–Basel: Marcel Dekker, 1999. 278 p.
3. *Марютина Т.А., Федотов П.С., Спиваков Б.Я.* // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 12. С. 1263.
4. *Спиваков Б.Я., Марютина Т.А., Федотов П.С. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 10. С. 1096.
5. *Kitazume E., Higashiyama T., Sato N et al.* // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P.5515.
6. *Филиппов О.А., Посох В.В., Тихомирова Т.И. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 9. С. 933.
7. *Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н., Гурарий Е.Я.* // Там же. 2002. Т. 57. № 11. С. 1189.
8. *Пирогов А.В.* // Там же. 2000. т. 55. № 12. С. 1285.
9. *Крохин О.А., Пирогов А.В., Шпигун О.А.* // Там же. 2002. Т. 57. № 10. С. 1087.
10. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // *Mendeleev Comm.* 1994. № 5. P.174.
11. *Игнатова С.Н., Марютина Т.А., Сазерленд Я. и др.* // *Разделение и концентрирование в аналитической химии.* Краснодар, 6–11 октября 2002 С. 57.
12. *Sluyterman L.A.Ae, Kooistra C.* // *J.Chromatogr.* 1989. V. 490. P.441.
13. *Иванов А.В., Вахитейн М.С., Нестеренко П.Н. и др.* // *Журн. физич. химии.* 2003. Т. 77. № 12. С. 2241.
14. *Тессман А.Б., Иванов А.В., Вахитейн М.С. и др.* // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 342.
15. *Иванов А.В., Тессман А.Б., Пирогов А.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 934.

ТЕПЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ D-МАЛЬТОЗЫ И САХАРОЗЫ С ДИ- И ТРИПЕПТИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. И. Н. Межевой*, В. Зеленкевич**, М. Вшелака-Рылик**,
Е. В. Парфенюк*, В. Г. Баделин*

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail: inm@isc-ras.ru

**Польская академия наук, Институт физической химии, Варшава
Поступила в редакцию 29.05.2003 г.

Методом калориметрии титрования при 298.15 К определены тепловые эффекты взаимодействия диглицина, триглицина и DL-аланил-глицина с D-мальтозой и сахарозой в водных растворах. Полученные результаты обсуждены с точки зрения влияния строения молекул дисахаридов и пептидов на нековалентные межмолекулярные взаимодействия в этих растворах.

Взаимодействия углеводов с протеинами играют ключевую роль во многих жизненно важных процессах, протекающих в живых организмах. Примером могут служить различные ферментативные реакции с участием углеводов, которые помогают усваивать пищу, обеспечивают энергетические потребности клеток, дают материал для синтеза разнообразных органических соединений.

Природные ферменты являются веществами белковой природы. Кроме того, углеводы на поверхности клеточных мембран являются рецепторами для различных белковых структур [1–3]. Взаимодействия углеводов–протеин лежат в основе процессов специфического узнавания антиген–антитело [1, 4, 5]. Однако вследствие структурной сложности молекул протеинов для изучения их взаимодействий с другими биоактивными веществами часто используется модельный подход. Термодинамические параметры, характеризующие взаимодействия сахаридов с молекулами более низкой молекулярной массы, но обладающими функциональными группами протеинов, могут дать полезную информацию о природе и силе взаимодействий углеводов–протеин. Такой группой модельных соединений являются пептиды.

Взаимодействия между биоактивными молекулами в водном растворе чаще всего сопровождаются небольшими изменениями энергии. Их количественная оценка затруднена вследствие ограничения возможностей большинства экспериментальных методов исследования (недостаточная точность эксперимента). Теплоты взаимодействия ($\Delta H_{вз}$), полученные методом калориметрического титрования, дают количественную оценку энтальпийной составляющей взаимодействий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диглицин (GG), триглицин (GGG) и DL-аланил-глицин (AG) (“Reanal”, Венгрия) дважды перекристаллизовывали из водно-этанольных смесей. Сахарозу (Suc) (“ч”) перекристаллизовывали из этанола. Указанные реагенты сушили под вакуумом при 333 К в течение нескольких суток и хранили в вакууме. D-мальтозу (моногидрат) (Mal) (“Serva”) использовали без дополнительной очистки. Количество воды в ней определяли термобариметрически и учитывали при приготовлении растворов. Растворы готовили на основе свежеперегнанного дегазированного бидистиллята гравиметрически.

Тепловые эффекты взаимодействий дисахаридов с пептидами измеряли на ультрачувствительном дифференциальном калориметре титрования (ITC MicroCal OMEGA). Объемы ячеек, изготовленных из высокоэффективного теплопроводящего материала (Hasteloy), составили 1.3611 мл. Водный раствор дисахаридов ($c_{дс} \sim 0.2$ моль/л), помещенный в дозатор ($V = 250$ мкл), непрерывно автоматически вводился в водный раствор пептида ($c_{п} \sim 0.02$ моль/л), находящийся в ячейке образца. Объем единичной дозы составлял 12 мкл. В ячейке сравнения находилась вода. Тепловые эффекты разведения дисахаридов и пептидов измеряли отдельно. Параметры титрования (объем дозы, их число и временной интервал между ними) задавали с помощью встроенной программы, контролирующей данные. Чувствительность калориметра составила 0.8 мкДж. Обработку экспериментальных данных проводили автоматически предусмотренным пакетом программ. Тепловые эффекты взаимодействия рассчитывали как

$$\Delta H_{вз} = \Delta H_{см}(\text{дисахарид} + \text{пептид}) - \Delta H_{разв}(\text{дисахарид}) - \Delta H_{разв}(\text{пептид}),$$

Таблица 1. Параметры титрования систем дисахарид + пептид

$c_{дс}$	$c_{п}$	$c_{дс}/c_{п}$	$-\Delta H_{см}$	$c_{дс}$	$c_{п}$	$c_{дс}/c_{п}$	$-\Delta H_{см}$
Mal + Gly-Gly				Mal + Gly-Gly-Gly			
0	20.161	—	—	0	20.048	—	—
1.80669	19.97835	0.09043	180.0844	1.80738	19.86638	0.09098	177.5249
3.59687	19.79736	0.18168	192.8788	3.59824	19.68639	0.18278	191.3340
5.37053	19.61798	0.27376	184.6251	5.37258	19.50803	0.2754	188.4043
7.12767	19.44021	0.36665	186.1796	7.13039	19.33125	0.36885	184.5734
8.8683	19.26403	0.46036	183.0096	8.87168	19.15605	0.46313	183.6867
10.59241	19.0894	0.55488	180.4968	10.59644	18.9824	0.55822	183.2864
12.3	18.91631	0.65023	181.5456	12.30468	18.81029	0.65415	177.1462
13.99107	18.74474	0.7464	177.4820	13.9964	18.63968	0.75089	176.7279
15.66563	18.57468	0.84339	172.3388	15.6716	18.47057	0.84846	177.6266
17.32367	18.40609	0.94119	172.8764	17.33027	18.30293	0.94686	169.6815
18.96519	18.23896	1.03982	168.1334	18.97242	18.13674	1.04608	172.5179
20.5902	18.07328	1.13926	167.2591	20.59804	17.97198	1.14612	168.3634
22.19869	17.90902	1.23953	164.5829	22.20714	17.80864	1.24699	165.4562
23.79066	17.74616	1.34061	161.9630	23.79972	17.6467	1.34868	162.2623
25.36611	17.5847	1.44251	166.3053	25.37578	17.48614	1.45119	164.2666
26.92505	17.4246	1.54523	163.5154	26.93531	17.32694	1.55453	162.9915
28.46747	17.26585	1.64877	162.2126	28.47832	17.16908	1.6587	158.4208
29.99337	17.10844	1.75313	159.2154	30.0048	17.01255	1.76369	156.1394
31.50276	16.95235	1.85831	156.2389	31.51476	16.85734	1.8695	156.1490
32.99563	16.79756	1.96431	156.6026	33.0082	16.70341	1.97613	153.0619
Mal + Ala-Gly				Suc + Gly-Gly			
0	20.166	—	—	0	20.14	—	—
1.8121	19.98331	0.09068	166.0259	1.81002	19.95754	0.09069	181.9787
3.60764	19.80227	0.18218	176.3878	3.60349	19.77674	0.18221	199.0610
5.38661	19.62285	0.27451	174.0923	5.38041	19.59755	0.27455	199.6888
7.14901	19.44503	0.36765	176.1146	7.14079	19.41996	0.3677	194.5292
8.89484	19.2688	0.46162	169.5525	8.88462	19.24396	0.46168	191.2128
10.62411	19.09413	0.55641	169.2678	10.6119	19.06951	0.55648	188.7930
12.33682	18.921	0.65202	169.3936	12.32263	18.89661	0.65211	187.6039
14.03295	18.74939	0.74845	170.0945	14.01682	18.72522	0.74855	181.8620
15.71252	18.57928	0.8457	163.5631	15.69446	18.55533	0.84582	182.2470
17.37553	18.41065	0.94378	160.3146	17.35555	18.38692	0.94391	181.4190
19.02196	18.24349	1.04267	161.9979	19.00009	18.21997	1.04282	175.8854
20.65183	18.07776	1.14239	161.9088	20.62809	18.05445	1.14255	175.6071
22.26514	17.91346	1.24293	154.5329	22.23954	17.89037	1.2431	175.5257
23.86187	17.75057	1.34429	157.7010	23.83444	17.72768	1.34448	175.7479
25.44204	17.58906	1.44647	151.0578	25.41279	17.56638	1.44667	173.2514
27.00565	17.42892	1.54947	149.3544	26.9746	17.40645	1.54969	165.9526
28.55269	17.27014	1.6533	149.6300	28.51986	17.24787	1.65353	166.4847
30.08316	17.11269	1.75794	148.6335	30.04857	17.09062	1.75819	163.0161
31.59706	16.95656	1.86341	149.0971	31.56073	16.93469	1.86367	168.8239
33.0944	16.80173	1.9697	147.1969	33.05635	16.78007	1.96998	164.0231

Таблица 1. Окончание

$c_{\text{дс}}$	$c_{\text{п}}$	$c_{\text{дс}}/c_{\text{п}}$	$-\Delta H_{\text{см}}$	$c_{\text{дс}}$	$c_{\text{п}}$	$c_{\text{дс}}/c_{\text{п}}$	$-\Delta H_{\text{см}}$
Suc + Gly-Gly-Gly				Suc + Ala-Gly			
0	20.258	—	—	0	20.166	—	—
1.81002	20.07448	0.09017	200.4459	1.81446	19.98331	0.0908	180.0237
3.60349	19.89261	0.18115	211.4620	3.61233	19.80227	0.18242	183.7928
5.38041	19.71237	0.27295	196.6952	5.39361	19.62285	0.27486	183.7630
7.14079	19.53375	0.36556	192.0141	7.1583	19.44503	0.36813	178.5332
8.88462	19.35671	0.45899	185.9796	8.90641	19.2688	0.46222	177.2708
10.6119	19.18124	0.55324	192.3678	10.63792	19.09413	0.55713	170.2378
12.32263	19.00732	0.64831	183.6638	12.35285	18.921	0.65286	176.9014
14.01682	18.83493	0.74419	187.5586	14.05119	18.74939	0.74942	172.0615
15.69446	18.66404	0.84089	175.2711	15.73295	18.57928	0.8468	171.2285
17.35555	18.49465	0.93841	188.7415	17.39811	18.41065	0.945	167.9888
19.00009	18.32672	1.03674	176.3221	19.04669	18.24349	1.04403	166.7268
20.62809	18.16024	1.13589	174.4672	20.67868	18.07776	1.14387	161.0469
22.23954	17.99518	1.23586	176.8496	22.29408	17.91346	1.24454	166.7335
23.83444	17.83155	1.33664	173.0594	23.89289	17.75057	1.34604	162.8742
25.41279	17.6693	1.43825	179.8582	25.47511	17.58906	1.44835	161.0371
26.9746	17.50843	1.54066	170.4934	27.04075	17.42892	1.55149	158.7798
28.51986	17.34892	1.6439	168.9928	28.5898	17.27014	1.65545	159.2961
30.04857	17.19076	1.74795	167.2165	30.12226	17.11269	1.76023	159.1771
31.56073	17.03392	1.85282	163.7405	31.63813	16.95656	1.86583	156.7676
33.05635	16.87838	1.9585	162.0335	33.13742	16.80173	1.97226	153.9300

Обозначения: $c_{\text{дс}}$ – концентрация титранта в ячейке после каждой дозы, моль/л; $c_{\text{п}}$ – концентрация титранта в ячейке после каждой i -й дозы и коррекции изменения объема, моль/л; $c_{\text{дс}}/c_{\text{п}}$ – молярное отношение концентраций сахара и пептида после i -й дозы; $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпии смешения (Дж/моль) для i -й дозы в расчете на моль титранта.

где $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпии смешения (Дж/моль) для i -й дозы в расчете на моль титранта, $\Delta H_{\text{разв}}$ – энтальпии разведения (Дж/моль). Для перехода к молярным концентрациям пептидов и дисахаридов на денсиметре Anton Paar DMA 60/62 измеряли плотности растворов. Плотномер калибровали ежедневно по сухому воздуху [6] и воде (0.997047 г/см³ при 298.15 К) [7].

В табл. 1, 2 приведены экспериментальные параметры титрования водных растворов пептидов водными растворами дисахаридов при 298.15 К. В табл. 3 приведены тепловые эффекты взаимодействия ($\Delta H_{\text{вз}}^0$) сахаридов с пептидами, полученные линейной экстраполяцией экспериментальных значений $\Delta H_{\text{вз}}$ к нулевому отношению молярных концентраций дисахаридов и пептида.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают исследования [8–10], взаимодействия между биоактивными молекулами чаще всего не являются ковалентными, а представляют

собой результат слабых взаимодействий за счет ван-дер-ваальсовых сил, водородных связей, электростатического притяжения и т.д. Значения $\Delta H_{\text{вз}}^0$, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о слабых взаимодействиях между исследуемыми молекулами, не приводящих к образованию межмолекулярных комплексов определенного стехиометрического состава. Тепловые эффекты взаимодействия исследуемых пептидов с Mal менее эндотермичны по сравнению с Suc. По данным работы [11], молекулы мальтозы, состоящие из двух глюкозных остатков, оказывают большее разрушающее действие на структуру воды при растворении по сравнению с молекулами сахарозы, состоящими из глюкозного и фруктозного остатков. Этот вывод подтверждается данными по стандартным молярным теплоемкостям водных растворов дисахаридов [12]. Меньшая величина ΔC_p^0 для мальтозы свидетельствует о более разрушенной гидратной оболочке по сравнению с сахарозой, что облегчает взаимодействие первой с исследуемыми пептидами.

Таблица 2. Тепловые эффекты разведения дисахаридов и пептидов ($-\Delta H_{\text{разв}}$, Дж/моль)

Mal	Suc	Gly-Gly	Gly-Gly-Gly	Ala-Gly
144.5310	164.8454	44.9695	59.3422	72.9465
137.5285	174.8735	44.6644	71.7674	79.7407
124.5712	173.8629	45.0914	67.5516	79.0093
138.4204	172.4897	44.8998	67.1243	79.3817
137.7570	170.6805	41.3880	67.7225	79.4137
128.6175	166.0150	41.1511	64.6858	77.7641
137.2682	164.4140	40.0435	67.4361	79.6351
130.9798	164.9983	42.1809	67.1975	77.2415
125.1988	161.5565	39.4501	67.1183	72.7178
126.4942	160.9465	41.3314	66.0259	77.5601
122.8056	158.2531	41.3834	64.6019	76.8231
119.5431	156.8970	41.3126	67.4449	76.8364
121.8709	155.2296	40.6805	66.6392	75.9930
114.4260	152.0384	40.9905	65.1459	76.8081
115.2499	152.7283	40.6928	68.2768	76.0604
117.0963	152.3068	42.2819	67.6364	74.1415
106.0532	149.8357	44.1430	67.2332	75.7391
106.5107	148.1910	42.5666	66.2156	72.8658
112.0558	147.5877	42.9448	67.7482	74.8110
110.8412	143.4422	43.8448	67.9044	77.1769

Таблица 3. Тепловые эффекты взаимодействия пептидов с сахарами $\Delta H_{\text{вз}}^{\circ}$, Дж/моль

Пептид	D-Мальтоза	Сахароза
Диглицин	-8 ± 2	21 ± 2
Триглицин	20 ± 2	43 ± 2
DL-аланил-глицин	41 ± 3	72 ± 1

При взаимодействии этих соединений образование водородных связей и электростатическое притяжение дают отрицательный вклад в $\Delta H_{\text{вз}}^{\circ}$, но сильная гидратация гидрофильных и гидрофобных фрагментов молекул пептидов [13, 14] и дисахаридов [11, 15] приводит к тому, что процесс дегидратации при их взаимодействии сопровож-

дается значительным эндо-эффектом и вносит положительный вклад в $\Delta H_{\text{вз}}^{\circ}$.

Полученные результаты показывают, что переход от GG к GGG приводит к увеличению положительных значений $\Delta H_{\text{вз}}^{\circ}$ в случае с исследуемыми дисахаридами вследствие усиления гидратации трипептида по сравнению с дипептидом [13, 14]. Энтальпии взаимодействий Mal и Suc с аланилсодержащим дипептидом свидетельствуют о том, что они менее благоприятны по сравнению с GG. Наличие CH_3 -групп в молекулах AG усиливает гидрофобные эффекты при взаимодействии этого дипептида с дисахаридами. При этом не исключено, что CH_3 -группы, расположенные вблизи концевой NH_3 -группы дипептида, могут создавать стерические препятствия для взаимодействий дипептида с дисахаридами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. М: Мир, 1980. 608 с.
2. Paulson J.C. // The receptors / Ed. by P.M. Conn. N.Y. etc.: Acad. Press, 1985. V. 2. № 4.
3. Eidels L., Proia R.L., Hart D.A. // Microbiol. Rev. 1983. V.47. P. 596.
4. Lemieux R.U., Venot A.P., Spohr U. et al. // Can. J. Chem. 1985. V.63. №10. P. 2664.
5. Bundle D.R. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 7 P. 1171.
6. Weast R.C. // Handbook of Chemistry and Physics. 51 st.ed. Ohio: The Chemical Rubber Co., 1971.
7. Kell G.S. // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. P. 66.
8. Hong Chen, Marcos F. Maestre, Fish R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 12. P. 3631.
9. Spohr U., Morishima N., Hingsgaul O., Lemieux R.U. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. № 10. P. 2659.
10. Quijcho F.A. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 7. P. 1293.
11. Galema S.A., Hoiland H. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 13. P. 5321.
12. Banipal P.K., Banipal T.S., Lark B.S., Ahluwalia J.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 1. P. 81.
13. Goto S., Isemura T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. P. 1697.
14. Куликов О.В., Лануев П.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. № 1 С. 53.
15. Engelsen S.B., du Penhoat C.H., Perez S. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 36. P. 13334.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 549.952.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НУКЛЕАЦИИ ЧАСТИЦ В БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

© 2004 г. А. В. Зуйков, Е. М. Морозова, О. П. Шапохина

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: bardyshev@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 08.04.2003 г.

Изучены физико-химические закономерности нуклеации частиц при латексной полимеризации в отсутствие эмульгатора. Экспериментально установлено, что момент нуклеации полимерных частиц точно соответствует моменту образования мицелл из поверхностно-активных олигомеров, образующихся в ходе полимеризации. Показано, что резкое сокращение периода нуклеации и является объяснением высокой монодисперсности полимерных частиц в таких системах.

Одним из перспективных способов получения синтетических латексов в последнее время становится метод так называемой безэмульгаторной полимеризации [1–3]. К достоинствам полимерных дисперсий, полученных в отсутствие эмульгатора, можно отнести их высокую агрегативную устойчивость к интенсивным механическим воздействиям. Кроме того, латексные полимеры, полученные этим способом, характеризуются пониженным влагопоглощением, что значительно расширяет возможности использования вододисперсионных материалов в различных областях техники.

Необходимо отметить, что полимеризация в отсутствие эмульгатора является одним из наиболее часто используемых способов получения полистирольных дисперсий с узким распределением частиц по размерам [4, 5]. Монодисперсные латексы сразу нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Они используются для калибровки электронных и оптических приборов, определения размеров пор биологических мембран и фильтров, медицинской диагностики, в качестве модельных коллоидов с “чистой поверхностью” и т.д. [5, 6]. Однако причины, обуславливающие резкое сокращение периода образования частиц в безэмульгаторных процессах, остаются невыясненными. По существу, не исследованным остается механизм образования частиц в латексной полимеризации с использованием мономеров, обладающих значительной растворимостью в воде.

Целью работы является изучение механизма нуклеации частиц при безэмульгаторной полимеризации полярных мономеров и физико-химических закономерностей регулирования дисперсности и распределения латексных частиц по размерам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономеров использовали эфиры акриловой и метакриловой кислот: метилакрилат (МА), этилакрилат (ЭА), бутилакрилат (БА), метилметакрилат (ММА), стирол (СТ). Мономеры очищали по общепринятой методике. Дисперсионная среда – вода (бидистиллят). Инициатором служил персульфат аммония (ПСА), продукт марки “ч.д.а.”, который дважды перекристаллизовывали из дистиллированной воды. Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе из стекла “пирекс”, снабженном мешалкой, обратным холодильником и устройством для подачи азота, при соотношении фаз мономер – вода, равном 1:9, и одновременной загрузке всех компонентов. Температуру (78°C) поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Скорость перемешивания была постоянной во всех опытах и равнялась 200 об/мин. Оценку полидисперсности проводили методом фотонно-корреляционной спектроскопии на приборе Malvern Automeasure 4700 и с помощью электронной микроскопии с использованием коллоидных пленок – подложек и оттенения образцов платиной в вакуумной установке ВУП 2КУ4. Просматривали и фотографировали образцы на электронном микроскопе ЭВМ-100ЛМ. Во избежание деформации глобул на подложке при электронно-микроскопическом исследовании МА, ЭА, БА латексы подвергали отверждению на источнике Co^{60} . Контроль за необходимой дозой облучения осуществляли по длине тени оттененных платиной латексных частиц. Количественным критерием распределения частиц по размерам служил коэффициент монодисперсности $K = D_n/D_q$, где D_n и D_q среднечисловой и средневесовой диаметры частиц соответственно. Для построения кривых распределения измеряли диаметры не менее 500 частиц.

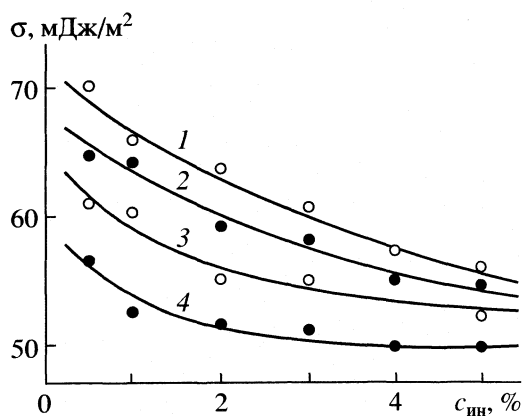


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения латексов, синтезированных с использованием различных концентраций инициатора: 1 – СТ, 2 – БА, 3 – ЭА, 4 – МА.

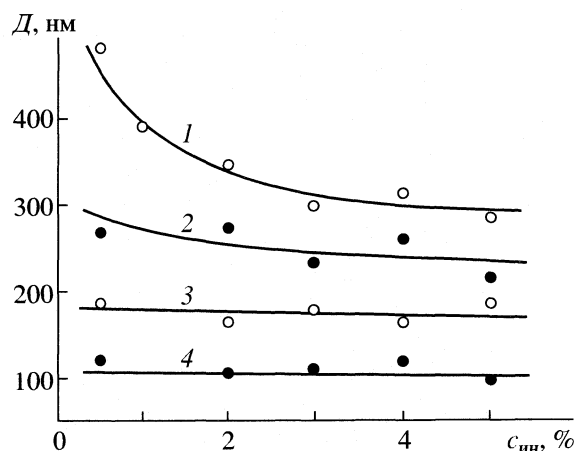


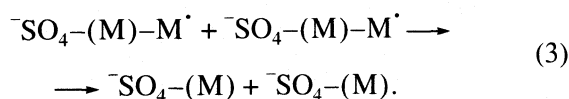
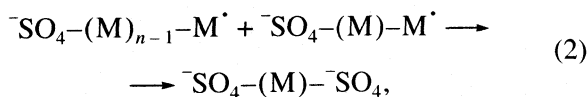
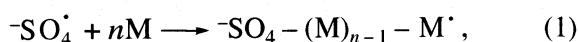
Рис. 2. Изменение средних размеров частиц от концентрации инициатора: 1 – СТ, 2 – БА, 3 – ЭА, 4 – МА.

Для выделения из дисперсионной среды олигомерных продуктов с помощью ультрацентрифуги проводили разделение полимерной и водной фаз. Последнюю высушивали в вакууме с использованием роторного испарителя. Олигомерный продукт отделяли от остатков инициатора экстракцией пропанолом.

Измерение поверхностного натяжения проводили с помощью автоматизированного прибора Дю-Нуи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предполагается, что образование частиц в безэмульгаторной латексной полимеризационной системе при использовании в качестве инициатора солей надсерной кислоты происходит в водной фазе через стадию синтеза олигомерных продуктов, образующихся по реакциям:



Продукты, образующиеся по всем трем реакциям, обладают хорошо выраженной дифильностью и должны, следовательно, показывать заметную поверхностную активность.

Подтверждением образования в реакционной системе поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются результаты, представленные на рис. 1. Во всех случаях поверхностное натяжение (σ) безэмульгаторных латексов, полученных с различными

мономерами, заметно уменьшается с увеличением концентрации инициатора, причем понижение σ коррелирует с увеличением растворимости мономера в воде. Сопоставление данных, приведенных на рис. 1 и рис. 2 подтверждает этот вывод.

На рис. 2 показано изменение средних размеров частиц от концентрации инициатора для мономеров СТ, БА, ЭА и МА. Действительно, суммарная поверхность частиц в единице объема полимеризационной системы существенно увеличивается с возрастанием полярности мономера. Следовательно, более резкое снижение величины σ в этом случае должно быть связано не с изменением равновесной концентрации олигомерных ПАВ в дисперсионной среде, а с увеличением только количества поверхностно-активных продуктов. Скорость образования последних определяется выражением $K[R][M]$, где $[R]$ – эффективная концентрация радикалов, одинаковая для всех опытов при одной и той же концентрации инициатора, а $[M]$ – концентрация мономера, значительно изменяющаяся в нашем случае от 2.6×10^{-4} моль/л для СТ до 0.58 моль/л для МА, K – константы скорости роста цепи.

Таким образом, при одной и той же концентрации инициатора скорость образования олигомерных ПАВ определяется концентрацией мономера, молекулярно растворенного в водной фазе и константой роста цепи, также возрастающей с увеличением полярности мономера [7].

На рис. 3 представлены данные по распределению частиц по размерам для МА, ММА и СТ в зависимости от концентрации инициатора. Интересной особенностью данных, приведенных на рис. 3, является, во-первых, весьма слабая зависимость средних размеров частиц от концентрации инициатора для акрилатов и, во-вторых, их закономерное уменьшение при переходе к более по-

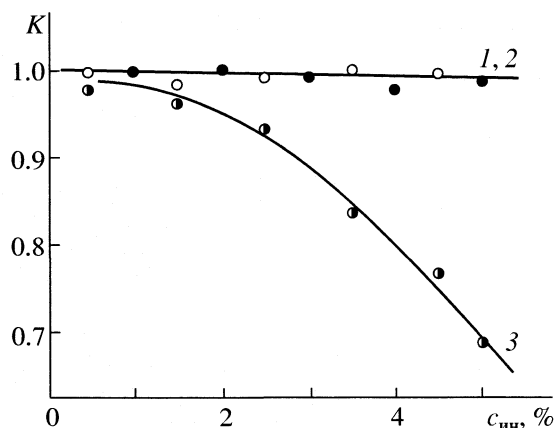


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в зависимости от концентрации инициатора: 1 – МА, 2 – ММА, 3 – СТ.

лярным мономерам. Напротив, в случае СТ средние размеры латексных частиц существенно уменьшаются с увеличением концентрации инициатора, что соответствует данным, имеющимся в литературе [8].

Как оказалось (рис. 3), несмотря на весьма широкий диапазон использованных концентраций инициатора, неизменной остается и высокая монодисперсность латексов, полученных с использованием полярных мономеров. Напротив, для СТ, характерно монотонное возрастание полдисперсности. Эти результаты хорошо иллюстрируются электронными микрофотографиями конечных латексов, приведенных на рис. 4.

Существенное различие характера зависимостей, представленных на последних двух рис. для неполярного СТ и полярных мономеров, приводит к предположению о специфическом механизме нуклеации частиц в системах с использованием мономеров, обладающих заметной растворимостью в воде.

В наиболее известной и широко используемой в настоящее время теории так называемой гомогенной нуклеации [9–11] предполагается, что зарождение частиц происходит за счет потери растворимости олигомерного радикала вследствие роста полимерной цепи. Изменение числа частиц определяется выражением

$$dN/dt = R_1 - R_2 - R_3,$$

где R_1 – скорость радикалообразования, R_2 – скорость захвата радикалов уже имеющимися частицами и R_3 – скорость флокуляции первичных глобул. Отсюда следует, что в начальной стадии процесса, когда число частиц мало и флокуляция отсутствует, каждый образующийся олигомерный радикал генерирует частицу, т.е.

$$dN/dt = R_1.$$

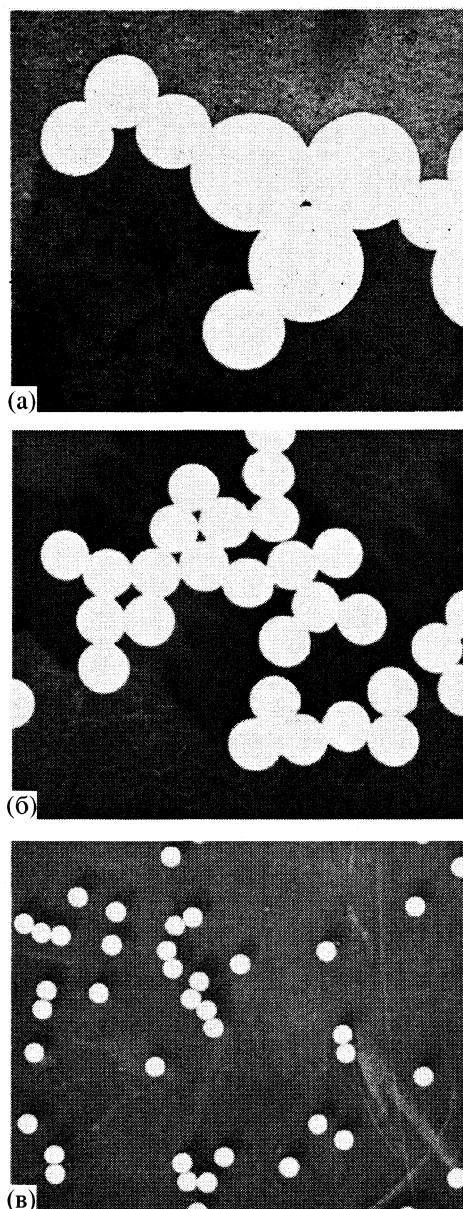


Рис. 4. Электронные микрофотографии латексов, полученных в одинаковых условиях: 1 – СТ, 2 – ММА, 3 – МА.

Таким образом, в основу этой модели образования частиц положено допущение об обязательной необходимости дорастания каждого олигомерного радикала до некоторого критического размера, обуславливающего потерю его растворимости и выпадение в водную фазу, что, вообще говоря, не представляется очевидным, учитывая, как будет показано ниже, весьма высокую поверхностную активность образующихся олигомеров. Кроме того, подход с этих позиций предполагает одновременность достижения растущими радикалами критического размера, следствием чего должно быть растягивание стадии нуклеа-

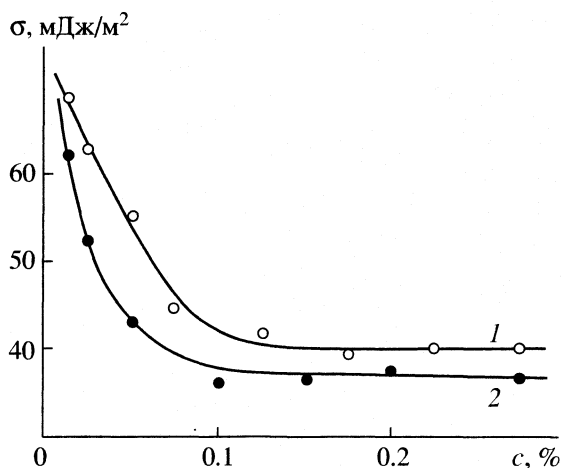


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения олигомерных ПАВ:
1 – ЭА, 2 – МА.

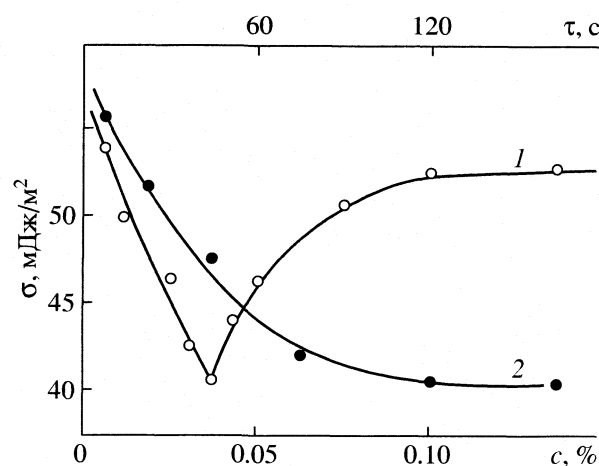


Рис. 6. Изменение поверхностного натяжения ММА – латекса в ходе синтеза (1) и изотерма поверхностного натяжения ММА – олигомера (2).

ции и, таким образом, формирование полидисперсной системы.

На рис. 5 приведены изотермы поверхностного натяжения олигомерных продуктов, выделенных из латексов по специально разработанной методике, описанной выше. Характер изотерм совершенно аналогичен соответствующим зависимостям для обычных низкомолекулярных мицеллообразующих ПАВ.

На рис. 6 представлены зависимости поверхностного натяжения ММА – латекса в ходе синтеза и изотерма поверхностного натяжения ММА – олигомера, выделенного из проб, отобранных в ходе процесса. Сопоставление этих данных позволяет сделать предположение о формировании полимерных частиц в изученных системах через стадию мицеллообразования олигомерных радикалов, образующихся в ходе полимеризации. Действительно, характер полученной зависимости (рис. 6, кривая 1) однозначно указывает, что момент нуклеации полимеризационной системы соответствует достижению минимального значения σ . В свою очередь, как следует из изотермы поверхностного натяжения олигомерного ПАВ (рис. 6, кривая 2), это значение поверхностного натяжения находится в хорошем соответствии с величиной, отвечающей достижению значения критической концентрации мицеллообразования таких продуктов.

Таким образом, предложена модель нуклеации частиц в процессах полимеризации полярных

мономеров, проводимых в отсутствие эмульгатора, учитывающая роль поверхностно-активных олигомеров, образующихся по механизму растворной полимеризации и позволяющая объяснить высокую монодисперсность частиц в таких системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуиков А.В., Василенко А.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1457.
2. Chu Hou-Hsein, Shau Gwo-Hau // Proc. Nat. Sci. Council., Rep. China. A. 1995. V. 19. N 5. P. 371.
3. Xu Jianjun, Li Pei, Wu Chi // J. Polym. Sci. A. 1999. V. 37. № 13. S. 2069.
4. Kotera A., Furusawa K., Taked J. // Kolloid – Z. Z. Polym. 1970. B. 239. S. 670.
5. Juang M.D., Krieger J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 2089.
6. Van den Hul H.J., Vanderhoff J.W. // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 14. № 9. P. 2089.
7. Rembaum A. // Brit. Polym. J. 1978. V. 10. P. 654.
8. Wen-Yen Chiu, Chin Cho Shin // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 33. P. 2117.
9. Fitch R.M., Tsai Ch.-H. // Polymer Colloids. N.Y.-L.: Plenum Press, 1971. P. 73.
10. Fitch R.M., Palmgren T.H., Aoyagi T., Zuikov A.V. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1985. V. 72. P. 22.
11. Fitch R.M., Palmgren T.H., Aoyagi T., Zuikov A.V. // Angew. Makrom. Chem. 1984. B. 123/124. S. 261.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 539.199;541.64;547.421

**ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ
И СПЕКТРА ВРЕМЕН ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННОЙ СИСТЕМЫ**

© 2004 г. Г. Ф. Новиков, И. А. Чернов, Т. Р. Дебердеев

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область

E-mail: novikov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.07.2003 г.

Для исследования трансформационных переходов в процессе низкотемпературного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 проведены измерения ионной проводимости σ_i и спектров времен диэлектрической релаксации $G(\tau)$. Обнаружены существенные отличия в закономерностях изменения σ_i и $G(\tau)$ в данной системе от ранее изученных модельных систем: решающим фактором, определяющим падение σ_i , оказалось стеклование системы. Показано, что диэлектрическая релаксация характеризуется наличием трех характерных времен, которые растут с конверсией. Самое малое время релаксации отнесено к β -процессу, два других – к α -процессу, расщепляющемуся на две составляющих вследствие неравновесного характера полимерной системы, формирующейся при низкой температуре. Установлено, что зависимость времени релаксации низкочастотной составляющей α -процесса от времени отверждения имеет излом, по которому можно определить момент гелеобразования.

В работе [1] рассмотрен способ прогнозирования момента гелеобразования при отверждении эпоксиминовых систем, основанный на экстраполяции сквозной ионной проводимости σ_i к нулю по степенному закону [2]:

$$\sigma(T, t) = \sigma_0(T, t \rightarrow 0) \left[\frac{t_g(T) - t(T)}{t_g(T)} \right]^{x(T)} \quad (1)$$

(где σ_0 – проводимость при $t \rightarrow 0$, T – температура отверждения смеси, t_g – критическая точка, $x(T)$ – показатель степени). В основе такого приема лежит предположение [3] о том, что к моменту гелеобразования резко падает подвижность ионов. Данный подход оказался эффективным при изучении отверждения модельных эпоксиминовых систем, приводящего к формированию как физического (растворимого), так и химического (нерастворимого) геля [4–6]. В работе [7] приведенный подход был применен к исследованию процесса отверждения промышленно используемых композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20. Были обнаружены существенные отличия в поведении сквозной ионной проводимости по сравнению с модельными системами. Для выяснения причин различий в данной работе применена широкополосная диэлектрическая спектроскопия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для отверждения ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) использовали отвердитель диэтилентриамин (ДЭ-

ТА, молекулярная масса 102, плотность (при 20°C) 958.6 кг/м³, температура кипения 207°C) при стехиометрическом соотношении. Физико-химические характеристики использовавшихся веществ даны в [7]. Отверждение проводили при 22°C. Перед измерениями смеси обезгаживались при комнатной температуре.

Измерения выполняли в диапазоне частот от 7.5×10^{-2} до 1×10^5 Гц в ячейке типа “сэндвич” [1]: диаметр электродов 2 см, зазор между электродами 0.01 см. Для измерений использовали широкополосный диэлектрический спектрометр “Broadband Dielectric Spectrometer – concept eight” фирмы NOVOCONTROL. Измерительный комплекс включает цифровой синхронный детектор Stanford Research SR 810 и криостатную систему Quatro. Диэлектрические свойства конечного продукта исследовали после выдержки полученного образца при 120°C в течение 8 ч.

Для анализа экспериментальных данных в отверждаемой системе использовали пакет программ WinFIT 2.90 (1996)¹. Экспериментальные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ от частоты электрического поля $\omega = 2\pi f$ (диэлектрический спектр) аппроксимировали суммой трех функций Гаврильяка–Негами (ГН) [8]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon' (1 + (i\omega/\omega_0)^\alpha)^\beta \quad (2)$$

¹ Пакет программ WinFIT 2.90 (1996) любезно подарен фирмой NOVOCONTROL GmbH

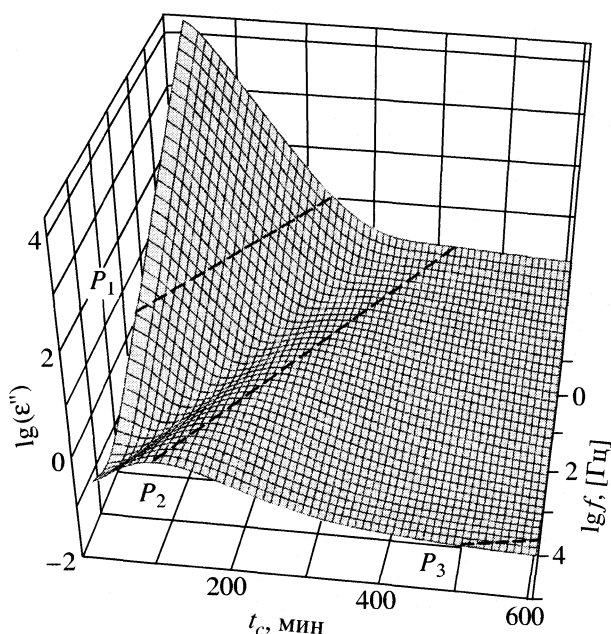


Рис. 1. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты и времени отверждения смеси.

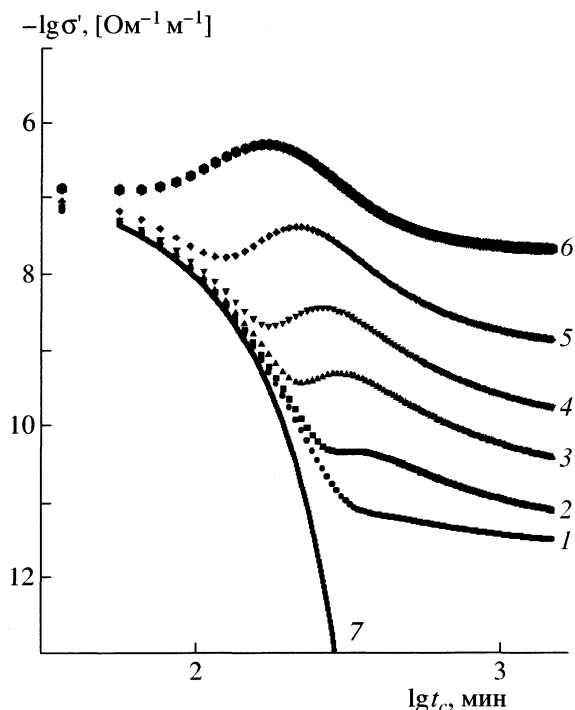


Рис. 2. Зависимости σ' от времени при различных частотах: 1 – 7.5×10^{-2} Гц, 2 – 8.4×10^{-1} , 3 – 9.4 Гц, 4 – 70.7 Гц, 5 – 794 Гц, 6 – 8910 Гц; 7 – экстраполяция.

с учетом сквозной ионной проводимости (здесь ϵ_∞ – высокочастотный предел диэлектрической проницаемости; $\Delta\epsilon'$ – разность между низко- и высокочастотными пределами действительной части проницаемости ϵ' ; α и β – параметры формы). Распределения времен релаксации $G(\tau)$ рассчитывали как обратную задачу, например, для дебаевской релаксации

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau, \quad (3)$$

где $\epsilon^*(\omega)$ – подогнанная частотно зависящая диэлектрическая функция, ϵ_∞ и ϵ_s – диэлектрическая постоянная при предельно высоких и предельно низких (нулевых) частотах.

Для разделения ионной проводимости и дипольной релаксации, как и в [1], анализировали зависимость действительной $M' = \text{Re}(1/\epsilon^*)$ и мнимой $M'' = \text{Im}(1/\epsilon^*)$ частей комплексного электрического модуля потерь $M^* = 1/\epsilon^*$ от времени реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерный вид зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' от частоты электрического поля ($f = 7.5 \times 10^{-2} - 10^5$ Гц), и времени отверждения t_c показан на рис. 1. Можно видеть, что зависимость имеет ярко выраженные максимумы P_2 и P_3 , а также слабо выраженный

на фоне сквозной проводимости максимум P_1 . Изменяющееся положение этих максимумов во времени отверждения можно характеризовать координатами $\{t_c; f\}$: P_1 смещается по координатам $\{0; 350\} \rightarrow \{307; 7.5 \times 10^{-2}\}$; $P_2 - \{110; 1 \times 10^5\} \rightarrow \{410; 7.5 \times 10^{-2}\}$; $P_3 - \{500; 1 \times 10^5\} \rightarrow \{1450; 7 \times 10^4\}$.

Зависимости действительной части проводимости от времени отверждения при различных частотах электрического поля для композиции ЭД-20 + ДЭТА показаны на рис. 2. Отчетливо видны две части проводимости – зависящая и не зависящая от частоты электрического поля.

Анализ зависимостей M'' от M' [1, 3, 6] позволил выделить σ_i (DC-проводимость) из данных по σ' на рис. 2. Оказалось, что области дебаевской релаксации соответствуют значения $M' < 0.08$, где диаграммы $M''(M')$ имеют форму полуокружности. В соответствующей области времен (например, $t_c < 300$ мин для $f = 7.5 \times 10^{-2}$ Гц или $t_c < 210$ мин для $f = 9.4$ Гц) основной вклад в σ' дает σ_i . Экстраполяция $\sigma_i \rightarrow 0$ по закону (1) дала критическую точку $t_c \approx 400$ мин. Этот момент времени совпал с моментом стеклования, определенным по результатам измерения твердости по Шору А ($t_c \approx 360$ мин [7]), в то время как определение геле-точки по вязкости (ротационный вискозиметр) дало значение критического момента времени $t_c \approx 170$ мин.

Чтобы понять причину различий в поведении ионной проводимости при отверждении данной

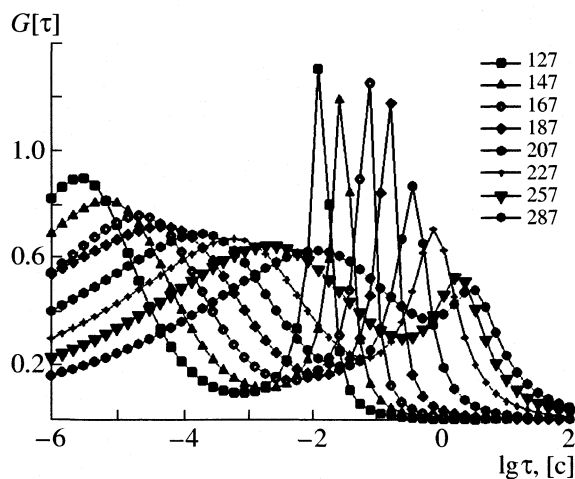


Рис. 3. Эволюция распределения времен релаксации при отверждении; указаны времена измерения в минутах.

системы от модельных [1, 4–6] проведен анализ спектров времен диэлектрической релаксации $G(\tau)$. На рис. 3 показаны зависимости $G(\tau)$, соответствующие максимумам P_1 и P_2 , для нескольких моментов времени при отверждении композиции ЭД-20 + ДЭТА. Зависимость максимальных значений распределения $G(\tau)$ от времени отверждения ЭД-20 + ДЭТА $\tau_m(t_c)$ представлена на рис. 4. Можно видеть, что начиная с $t_c > 70$ мин, отчетливо наблюдаются два релаксационных процесса. При $t_c < 300$ мин в “низкочастотном” процессе значение τ_m изменяется от 2×10^{-3} до 3 с, в “высокочастотном” процессе при $t_c < 370$ мин – от 10^{-6} до 3 с.

Естественно связать низкочастотный процесс с сегментальным движением, определяемым величиной свободного объема системы, аналогично α -релаксации, наблюдавшейся при изучении температурных зависимостей для полностью отвержденных (стабильных) систем многими авторами (для исследуемой системы такие данные приведены на рис. 5). На основании общепринятого определения шкалы времен релаксации экстраполяцией данных рис. 4 для низкочастотного процесса к значению 10^2 с (полиномом второго порядка или прямыми) можно независимо, используя лишь данные диэлектрической спектроскопии, определить момент стеклования: $t_c \approx 400$ мин. Следовательно, найденное выше экстраполяцией $\sigma_1 \rightarrow 0$ такое же значение $t_c = 400$ мин действительно соответствует не гель-точке, как было в случае модельных систем [1, 4–6], а стеклованию.

Из рис. 4 видно, что зависимости τ_m для низко- и высокочастотного процессов обнаруживают явную сходимость к одинаковым значениям времен

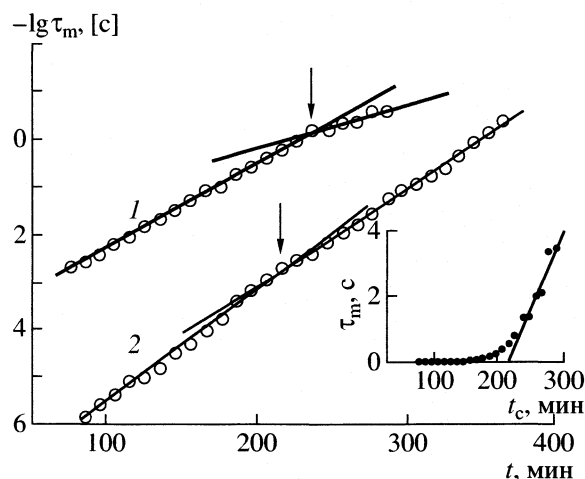


Рис. 4. Зависимости максимальных значений времен релаксации в низкочастотном (1) и высокочастотном (2) процессах от времени отверждения смеси. Стрелками показаны моменты излома зависимостей; на вставке – низкочастотный процесс в обычных координатах.

релаксации ($\sim 10^2$ с) по мере увеличения степени сшивания при $t_c > 500$ мин. В то же время характерные времена β -релаксации при 22°C в полностью отвержденных системах (рис. 5), оказались существенно меньше этого предельного значения. Энергия активации β -релаксации оказалась 0.86 эВ. Отсюда следует, что высокочастотный процесс (рис. 4) не является β -релаксацией. Такой вывод подтверждается также тем, что в области времен $t_c > 500$ мин наблюдается максимум P_3 (см. рис. 1), согласующийся с данными для полностью отвержденной системы. Заметим также, что предельное значение τ_m (рис. 4) существенно меньше времени релаксации в α -процессе в отвержденной системе при комнатной температуре (рис. 5). С ростом конверсии времена релаксации в обоих процессах увеличиваются, при этом по величине они соответствуют значительно более высокой температуре для предельно отвержденной системы ($\sim 100^\circ\text{C}$), чем температура отверждения. Возможно, это свидетельствует о том, что образующаяся система характеризуется высокой степенью неравновесности по величине и распределению свободного объема. Именно указанным обстоятельством можно объяснить относительно высокую сегментальную подвижность в α -процессе и его расщепление на две компоненты.

Таким образом, следовало бы принять, что при низкотемпературном отверждении композиции на основе ЭД-20 определяющим релаксационное поведение системы является ее свободный объем, изменение которого ведет к стеклованию и тем самым к падению сквозной ионной проводимости.

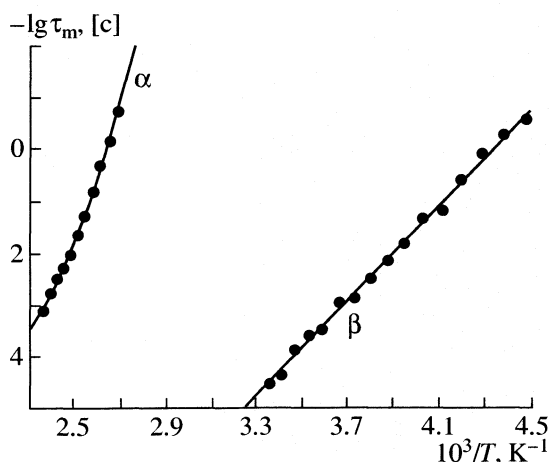


Рис. 5. Зависимости максимальных значений τ_m в спектре времен релаксации от температуры в отвержденной смеси для α - и β -релаксации.

Однако заметим, что при детальном рассмотрении зависимостей, приведенных на рис. 4, обнаруживается, что обе зависимости в выбранных координатах лучше аппроксимируются двумя парами прямых линий с изломами (показаны стрелками на рисунке), чем полиномом второго порядка. Для низкочастотного процесса излом наблюдается при $t_c \approx 240$ мин, для высокочастотного – при $t_c \approx 220$ мин. В обычных координатах изломы соответствуют резкому росту времен релаксации (для низкочастотного процесса это показано во вставке на рис. 4). Время релаксации для низкочастотного процесса в момент излома составляет ~ 1 с. Естественно поэтому связать момент излома с достижением системой гель-точки. Полученная ве-

личина не сильно отличается от определенной в экспериментах по вязкости (170 мин). Различие, по-видимому, обусловлено ограниченностью частотного диапазона при вязкостных измерениях.

Таким образом, закономерности изменения свободного объема оказались ключевыми как для времени достижения момента стеклования, так и для гелеобразования. Это обстоятельство позволяет независимо на основании лишь данных диэлектрической спектроскопии, определять не только момент стеклования (соответствующие времена диэлектрической релаксации больше 10^2 с), но и гелеобразования (времена релаксации ~ 1 с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1707.
2. Mangion M.B.M., Johari G.P. // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1990. V. 28. P. 1621.
3. Johari G.P. // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by B. Ellis. L.: Blackie and Sons, 1993. P. 175.
4. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Розенберг Б.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1884.
5. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42. № 7. С. 1228.
6. Novikov G.F., Elizarova T.L., Dzhevadyan E.A. et al. // Heterophase Network Polymers: Synthesis, Characterization, Properties / Ed. by B.A. Rozenberg and G.M. Sigalov. L.; N.Y.: Taylor & Francis, 2002. P. 289–300.
7. Гарипов Р.М., Дебердеев Т.Р., Загидуллин А.И. и др. // Пластические массы. 2003. № 7. С. 21.
8. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solid. L.: Chelsea Dielectric. Press, 1983. P. 416.

УДК 532.133

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ СЖИЖЕННЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

© 2004 г. Е. Р. Лихачев

Воронежский государственный университет

E-mail: phssd 18@main.vsu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

Найдена формула, выражающая зависимость вязкости сжиженных инертных газов от температуры и давления. Получены значения всех постоянных величин для неона, аргона, криптона и ксенона. Установлено, что величина энергетического параметра E при переходе от неона к ксенону увеличивается, что согласуется с ростом теплоты плавления и теплоты сублимации соответствующих элементов.

В [1] показано, что температурная зависимость вязкости жидкостей хорошо выражается формулой

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{E}{R(T + T_0)}\right], \quad (1)$$

где T_0 – поправка к температуре, появляющаяся из-за отклонения реальных жидкостей от идеальной. Представляет интерес поиск закономерностей, связывающих параметры E и T_0 со свойствами жидкостей. Проще всего проследить такие закономерности на группе более простых жидкостей, состоящих из атомов одного элемента периодической системы. Одной из таких групп являются сжиженные инертные газы. Атомы этих веществ имеют насыщенные электронные оболочки, благодаря чему они практически не вступают в химические реакции. Из-за сферической симметрии потенциальная энергия взаимодействия этих веществ зависит только от расстояния между ними и не зависит от взаимной ориентации.

В справочнике [2] имеются подробные таблицы значений вязкости сжиженных инертных газов при разных температурах и давлениях, полученные обработкой экспериментальных данных. Эти значения были использованы для расчетов в настоящей работе. Сначала была сделана попытка расчета параметров E , η_0 и T_0 по формуле (1)

при различных давлениях. Однако из-за сравнительно больших экспериментальных погрешностей, получались результаты, в которых не прослеживалась единая закономерность. Поэтому в дальнейшем искали общую формулу, выражающую зависимость вязкости от температуры и давления. В результате была получена следующая формула

$$\eta = \eta_0 \exp\left[ap - bp^2 + \frac{E}{R(T + T_0)}\right], \quad (2)$$

где p – давление, a и b – постоянные величины. Температурную зависимость вязкости в этом случае можно представить в виде подобном (1)

$$\eta = \eta'_0 \exp\left[\frac{E}{R(T + T_0)}\right], \quad (3)$$

где $\eta'_0 = \eta_0 \exp(ap - bp^2)$. Значения параметров T_0 , E , η_0 , a , b , полученные с помощью формулы (2), представлены в табл. 1.

Анализ результатов расчета показывает, что с ростом температуры, начиная с некоторой температуры, величина которой зависит от давления, табличные значения вязкости начинают отклоняться от расчетных и тем сильнее, чем выше температура. Эти отклонения связаны с тем, что при нагревании жидкости увеличиваются рассто-

Таблица 1. Значения параметров, полученные с помощью (2)

Элемент	T_0 , К	E , кДж/моль	$\eta_0 \times 10^5$, Па с	$a \times 10^3$, бар ⁻¹	$b \times 10^7$, бар ⁻²	δ , %
Ne	12	1.11	0.41	2.54	10.8	2.2
Ar	18	3.05	0.81	1.35	3.6	1.2
Kr	60	4.8	1.5	0.86	1.7	1.6
Xe	85	6.4	2.2	0.71	1	1

Таблица 2. Максимальные температуры T_{\max} , К при давлениях от 4 до 1000 бар

Элемент	4	10	50	200	500	800	1000
Ne	30	–	34	50	70	80	100
Ar	–	110	110	140	200	210	210
Kr	–	130	150	170	210	280	300
Xe	–	190	190	210	260	290	330

яния между атомами и вместе с этим меняется характер связи между ними. Поэтому при повышении температуры изменяется также поведение вязкости. Анализ результатов вычислений показывает, что заметные отклонения расчетных значений вязкости от табличных начинаются тогда, когда удельный объем жидкости достигает примерно половины критического объема. При высоких давлениях удовлетворительное согласие расчетных значений вязкости с табличными наблюдается до температур, превосходящих критическую температуру.

В последнем столбце табл. 1 приведены средние относительные отклонения δ расчетных величин вязкости от табличных (экспериментальных), где

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{\eta_s - \eta_p}{\eta_s} \right|. \quad (4)$$

Здесь η_s – экспериментальная вязкость, η_p – расчетная вязкость, n – число использованных в (3) значений вязкости. В настоящей работе величину δ находили для 100 значений вязкости, относя-

щихся к разным давлениям, охватывающих весь диапазон, представленный в таблицах [2], и к температурам, при которых еще не наблюдается значительное отклонение расчетных величин вязкости от табличных. Максимальные значения температур T_{\max} данные при которых использовались в расчете δ , в зависимости от давления приведены в табл. 2. Указанные в табл. 1 значения δ дают представление о согласии формулы (2) с экспериментом.

Из табл. 1 видно, что все параметры монотонно изменяются от неона к ксенону. Значения энергетического параметра E при переходе от неона к ксенону увеличиваются, согласуясь с ростом теплоты плавления и теплоты сублимации соответствующих элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 128.
2. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов. 1976. 636 с.

УДК 532.536

РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО СТРУКТУРНЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРОФОБНОЙ ГИДРАТАЦИИ ПРОПАНА

© 2004 г. А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: atamasphys@mail.univ.kiev.ua, tasunia@yahoo.com

Поступила в редакцию 18.04.2003 г.

Методом Монте Карло рассчитаны радиальные функции распределения (РФР) для двухкомпонентного раствора пропан–вода при 250–360 К, на основе которых проведен анализ локальной структуры раствора. Определены размеры первой и второй гидратных оболочек. Рассмотрено влияние электрически нейтральной молекулы пропана на сетку водородных связей молекул воды в системе вода–пропан с при различных температурах.

Экспериментальное и теоретическое изучение инертных газов, гидрокарбонатов, органических молекул в воде проводится довольно интенсивно в связи с возможностью использования их в качестве модельных систем для исследования термодинамических и молекулярных свойств растворов [1]. Явления в таких системах могут быть подразделены на два родственных и взаимосвязанных: гидрофобную гидратацию и гидрофильное взаимодействие [2]. Явление гидрофобная гидратация тесно взаимосвязано с термодинамикой растворения неполярных веществ в водных растворах, их микроскопической структурой и динамическими процессами в них. При введении неполярного вещества в воду наблюдается разрыв сетки водородных связей, что в свою очередь приводит к большей степени локального порядка, чем в чистой воде [3]. Нейтронный эксперимент, который был проведен для исследования процессов гидратации метана в воде [4], показал существование четко выраженной первой гидратной оболочки и слабо выраженной второй. В связи с этим актуально исследование структуры водных растворов алканов. Цель данной работы – изучение особенностей структурных эффектов в растворе пропана в воде при различных температурах методом Монте-Карло.

МЕТОД И МОДЕЛЬ

Для моделирования раствора был использован метод Монте-Карло в *NVT*-ансамбле [5]. Система состояла из 126 молекул воды и одной молекулы неполярного растворенного вещества (пропан), расположенных в базисной кубической ячейке с длиной ребра 12.7 Å, на которую были наложены граничные условия. Объем ячейки соответствовал экспериментальному значению плотности

при температуре 300 К и давлении 1 атм [6]. Все расчеты производились с использованием следующей схемы: 2×10^6 шагов затрачивались для уравнивания системы, последующие 10^6 шагов – для получения конфигурационных данных и 5×10^5 шагов – для получения энергетических характеристик системы.

Предполагалось, что взаимодействия в растворе парные и аддитивные, а потенциальная энергия является суммой леннард-джонсового и кулоновского потенциалов [5]:

$$U = U_{LJ} + U_{COUL} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (1)$$

где σ_{ij} и ϵ_{ij} – леннард-джонсовские параметры взаимодействия, r_{ij} – расстояние между взаимодействующими частицами, q_i – заряд i -го атома. Суммирование проводится по всем частицам системы. Энергия взаимодействия между молекулами рассчитывалась в соответствии с формулой (1). Межмолекулярное взаимодействие между молекулами воды описывалось с использованием SPCE модели. В соответствии с этой моделью, каждый водородный атом имеет положительный заряд $+q$, а отрицательный заряд $-2q$ расположен на биссектрисе двух ОН-связей. При проведении расчетов молекула пропана также представлялась трехатомной моделью, а именно метильная (CH_3) и этильная (CH_2) группы молекулы [7] представлялись в виде “единичного” атома. Для описания взаимодействия атомных пар между молекулами воды и пропана использовались OPLS пара-

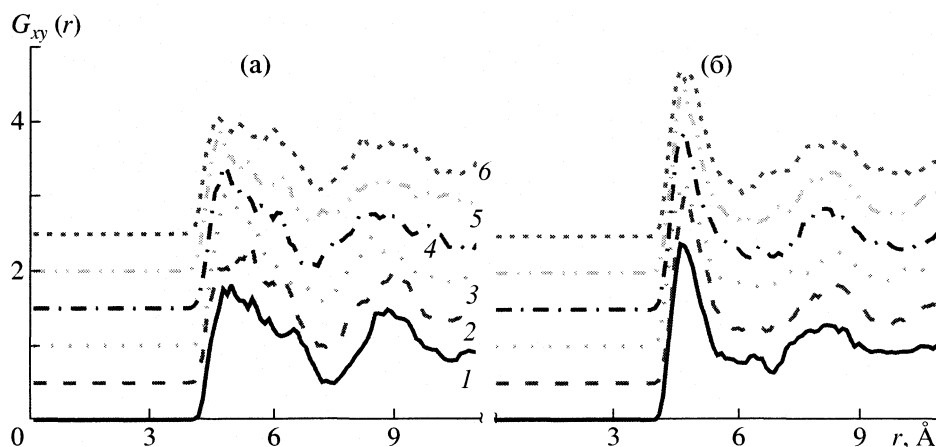


Рис. 1. Радиальные функции распределения для взаимодействия между этильной группой молекулы пропана CH_2 и кислородом O молекулы воды (а), метильной группой молекулы пропана CH_3 и кислородом O молекулы воды (б) при 250 (1), 270 (2), 300 (3), 320 (4), 340 (5) и 360 К (6).

метры потенциалов для молекулы пропана и комбинационное правило Лорентца-Берхелота [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Межмолекулярное взаимодействие в изучаемой системе может быть представлено как сумма взаимодействий вода–вода и вода–растворенное вещество, растворенное вещество–растворенное вещество. В случае растворения молекулы пропана в воде можно выделить следующие типы межмолекулярного взаимодействия: молекул воды между собой, метильной или этильной группы молекулы пропана с атомами молекул воды. Такой подход позволяет детально проанализировать влияние отдельных межмолекулярных взаимодействий на построение локальной сетки межмолекулярных связей между молекулами воды и пропана. Нами были рассчитаны радиальные функции распределения (РФР) для всех возможных типов взаимодействия в системе. На их основе был проведен детальный анализ сетки водородных связей на первой и второй гидратных оболочках раствора пропан–вода при 300 К (рис. 1).

Для этой цели использовался следующий критерий водородной связи между молекулами воды: расстояние между ближайшими соседними атомами кислорода молекул воды должно быть меньше или равно 3.5 \AA . Водородная связь между атомами выбиралась такой, которая имеет минимальную длину $\text{O}\dots\text{H}$ из всех возможных межмолекулярных расстояний [8]. Длина водородной связи для чистой воды, определенная по результатам нейтронного эксперимента, составляла $\sim 2.8 \text{ \AA}$ [9]. Отметим, что в первой гидратной оболочке между молекулами воды в системе вода–пропан при 300 К образуется водородная связь, длина которой составляет $2.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$, т.е. меньше, чем для чистой воды.

Вероятность взаимодействия между группой CH_3 молекулы пропана с кислородом O^w молекулы воды в первой гидратационной сфере значительно превышает вероятность взаимодействия O^w с CH_2 -группой молекулы пропана. Таким образом, в первой гидратной сфере плотность вероятности нахождения молекул воды будет намного выше в областях CH_3 - групп, чем в областях CH_2 -группы молекулы пропана. Это, в свою очередь, позволяет предположить, что молекулы воды будут симметрично располагаться вокруг метильных групп молекулы пропана, т.е. локальная структура раствора вокруг молекулы пропана будет иметь ось симметрии, которая пройдет по биссектрисе угла $\angle \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Отметим, что для положений первых максимумов для взаимодействий $\text{CH}_2\text{-O}^w$ (4.8 \AA) и $\text{CH}_3\text{-O}^w$ (4.9 \AA) зафиксировано небольшое различие, которое может быть объяснено электрической нейтральностью молекулы пропана. Первая гидратная сфера определяется как пространство с радиусом, меньшим чем 7.3 \AA , вторая – как сферический слой с радиусом $7.3 < R < 10.6 \text{ \AA}$. Полученные результаты показывают, что молекулы воды в первой гидратной оболочке образуют более короткие водородные связи, чем в чистой воде.

Особый интерес представляет изучение влияния температуры на структурные характеристики системы вода–пропан. Калориметрические эксперименты показывают, что результирующая растворимость неполярных газов в воде является немонотонной функцией температуры, которая должна проходить через минимум в области от 310 до 350 К [10].

РФР для взаимодействия между молекулой пропана и молекулами воды при различных температурах представлены на рис. 1. РФР для взаимодействия $\text{CH}_2\text{-O}^w$ и $\text{CH}_3\text{-O}^w$ при 250 К свиде-

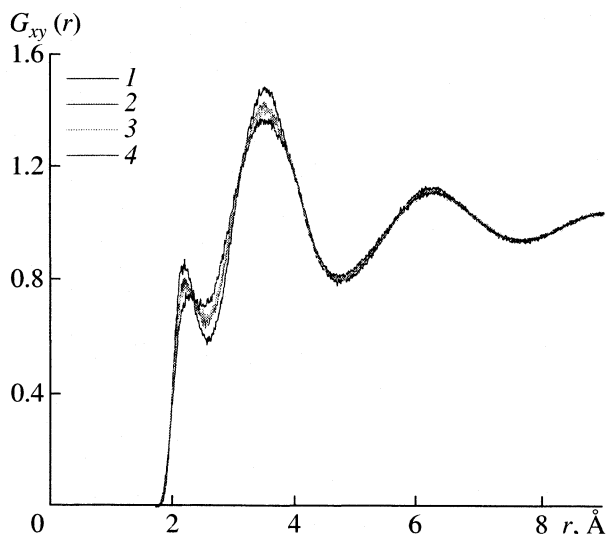


Рис. 2. Радиальные функции распределения для взаимодействия Н-О между молекулам воды при 300 (1), 360 (2), 400 (3) и 460 К (4).

тельствуют о большем структурировании раствора, чем при более высоких температурах. При указанной температуре фиксируется прежде всего большая высота первого максимума РФР и меньшее значение первого минимума. В области от 300 до 360 К наблюдаются изменения в поведении РФР, а именно при увеличении температуры наблюдается уменьшение положений РФР для первого максимума от 4.8 Å (300 К) до 4.6 Å (360 К), превышающее погрешность измерений, которая составляет 0.1 Å. Наблюдается также уширение первых пиков, соответствующее ожидаемому уменьшению локальной плотности, что соответствует уменьшению структурированности раствора при увеличении температуры.

Положение первого минимума РФР для (CH_2-O^w) (7.1 Å) сохраняется при всех температурах в этой области. При 340 К наблюдается увеличение значения РФР для взаимодействия CH_2-O^w , соответствующего первому минимуму, что свидетельствует о снижении роли взаимодействий между молекулами воды и пропана. При 340 К фиксируется также наименьшее число соседей ($n = 39$) для взаимодействия CH_2-O^w и максимальное ($n = 29$) для взаимодействия CH_3-O^w .

Следует также отметить, что при этой же температуре полученное значение теплоемкости C_V имеет максимальное значение в области средних температур (300–360 К), возможно, связанное с увеличением роли гидрофобных взаимодействий

молекул воды между собой и уменьшением взаимодействия с молекулой пропана. При дальнейшем повышении температуры до 360 К уменьшается расстояние до первого минимума РФР одновременно с увеличением числа ближайших соседей как для CH_2-O^w , так и для CH_3-O^w взаимодействий. Отметим, что РФР для взаимодействий молекул воды (рис. 2) между собой, практически не изменяются с увеличением температуры.

Таким образом, проведенные нами методом Монте Карло расчеты радиальных функций распределения в растворе пропан–вода позволили получить информацию о структурных характеристиках двухкомпонентного раствора в области 250–360 К. Установлено, что изменение температуры не приводит к изменению размеров первой и второй гидратных оболочек. Первая гидратная оболочка определяется как пространство с радиусом, меньшим 7 Å, вторая – $7 < R < 10.6$ Å. Полученные результаты показывают, что молекулы воды в первой гидратной оболочке образуют более короткие водородные связи, чем в чистой воде. Анализ межмолекулярного взаимодействия в первой и второй гидратных оболочках свидетельствует о влиянии молекул пропана на локальную структуру раствора только в первой гидратной оболочке. Установлено, что структура раствора в первой гидратной оболочке имеет ось симметрии вдоль биссектрисы угла $\angle \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ молекулы пропана. Во второй гидратной оболочке влияние молекул пропана прослеживается только в изменении параметров сетки водородной связей между молекулами воды и не влияет на локальную структуру жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hammer G., Pratt L.R. // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 349.
2. Sharp D.W. Dictionary of Chemistry. Second Edition. L.: Penguin Books Ltd., 1990, 440 p.
3. Lazardis T. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3847.
4. Chau P.-L., Mancera R.M. // Mol. Phys. 1999. V. 96. № 1. P. 109.
5. Allen M.P., Tildesley D.Y. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarenton Press, 2001, 620 p.
6. Timmermans J. Physical-Chemical Constants of Binary Systems. V. 4. L.: Intersci. Publishers LTD, 1978. 1320 p.
7. Jorgansen W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 335.
8. Shilov I.G., Rode M. // Chem. Phys. 1999. V. 241. P. 75.
9. Caldwell J.W., Kollman P.A. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6208.
10. Ferrario M., Haughney M., Mc Donald J.K. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 5156.

УДК 541.138.132.133.

НОВЫЙ МЕТОД МОДЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ ИОНОВ В ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ

© 2004 г. Е. М. Кузнецова, М. В. Федяев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

Поступила в редакцию 22.04.2003 г.

Предложен новый метод модельного расчета предельных значений коэффициентов диффузии многоатомных ионов в различных растворителях на основе параметров этих ионов и характеристик растворителя. Эффективность метода проиллюстрирована на примере вычислений коэффициентов диффузии тетраалкиламмониевых ионов в тяжелой воде при 298.15 К. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными значениями, определенными методом ЯМР, а также вычисленными на основе экспериментальных значений электропроводности этих ионов и опубликованными в литературе.

Теоретическое описание любого процесса или свойства является определенным вкладом в развитие фундаментальных наук. Модельный расчет коэффициентов диффузии составляет важную часть в создании теории жидкого состояния.

Цель настоящей работы – дальнейшая всесторонняя проверка эффективности модельного описания предельных значений эквивалентной электропроводности, предложенного ранее одним из авторов в [1], а также возможности его использования для вычисления предельных значений коэффициентов диффузии многоатомных ионов. В качестве объектов исследования выбраны тетраалкиламмониевые ионы в тяжелой воде.

Основу расчетов составило совместное решение двух уравнений: Нернста – Эйнштейна

$$D_i^\infty = (RT/F^2)\lambda_i^\infty, \quad (1)$$

где D_i^∞ – предельное значение коэффициентов диффузии иона, λ_i^∞ – его эквивалентная электро-

проводность, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – число Фарадея, и уравнения описания λ_i^∞ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$) многоатомных однозарядных ионов в водных растворах [1]

$$\lambda_i^\infty = \frac{96.617x}{r_D \eta_{1,1} \left[0.5y(y/x)^2 \left(1 + \frac{4r_p^2 \sqrt{2}}{(r_2 + r_p)^2 (1 + m_2/m_p)^{1/2}} \right) \right]}, \quad (2)$$

где x – среднее расстояние между молекулами в квазикристаллической модели растворителя, Å; r_D – радиус “дырки” в жидком растворителе, Å; $\eta_{1,1}$ – вязкость чистого растворителя, сП; r_2 и r_p – радиусы иона и растворителя, Å; m_2 , m_p – их молекулярные массы; $y = r_2 + r_p$.

Результат совместного решения этих двух уравнений для 298.15 К может быть представлен в следующей форме:

$$D_i^\infty, \text{см}^2/\text{с} = \frac{2.573 \times 10^{-5} x}{r_D \eta_{1,1} [0.5y(y/x)^2 (1 + 4r_p^2 \sqrt{2} / (r_2 + r_p)^2 (1 + m_2/m_p)^{1/2})]}. \quad (3)$$

Характеристика ионов. В расчетах использованы те же величины радиусов тетраалкиламмониевых ионов (r_2 , Å) что и в [1]: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ – 3.33, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ – 3.92, $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_4\text{N}^+$ – 3.92, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ – 4.60, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ – 5.00.

Следует заметить, что различие в радиусах простых и изотопических ионов чрезвычайно ма-

ло. Вследствие этого величины радиусов ионов $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ и $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_4\text{N}^+$ приняты одинаковыми, в расчетах учитывалось лишь отличие их масс.

Характеристика растворителя. Параметры для тяжелой воды получены на основании следующих характеристик: $M_p = 20.03382$ г/моль [2],

Таблица 1. Сравнение величин λ_i^∞ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$), рассчитанных по модели настоящей работы (4), а также по уравнению Нернста–Стокса–Каннингема (6а) и (7а) с экспериментальными значениями из [4]

Ионы	Опыт [4]	Расчет по формулам		
		(4)	(6а)	(7а)
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	36.61	36.39	22.51	33.77
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	26.44	26.86	19.12	28.68
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	18.84	19.17	16.30	24.44
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	15.62	15.96	14.99	22.49

Примечание. Уравнение (6а) с множителем бл, а (7а) с множителем 4л.

Таблица 2. Сравнение величин $D_i^\infty \times 10^5$ ($\text{см}^2/\text{с}$), рассчитанных по модели настоящей работы (5), а также по Стоксу–Каннингема–Эйнштейну (8) и (9) с экспериментальными значениями из [5], полученными методом ЯМР, а также вычисленными из экспериментальных значений эквивалентной электропроводности [4, 5]

Ионы	Опыт		Расчет по формулам		
	[5]	[4, 5]	(5)	(8)	(9)
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	1.1	0.975	0.969	0.599	0.899
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$		0.703	0.715	0.509	0.764
$(\text{CH}_3\text{CD}_2)_4\text{N}^+$	0.725		0.717		
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	0.52	0.501	0.511	0.434	0.651
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	0.39	0.40	0.425	0.399	0.599

$\eta = 1.094$ сП [3], $\rho_{298} = 1.10451$ г/см³ [3], $\rho_{\text{крит}} = 0.363$ г/см³ [2].

Использование величин M_p и ρ_{298} приводит к значению $x = 3.1114$ Å. На основе величины плотности в критической точке $\rho_{\text{крит}}$ можно рассчитать значение $r_p = 1.22165$ Å. Отношение величин поверхностного натяжения D_2O и H_2O согласно [2] равно 0.99946. Учитывая это соотношение, а также величину $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 71.96$ эрг/см², можно рассчитать радиус “дырки” в тяжелой воде: $r_D = 1.30511$ Å.

При подстановке численных значений характеристик, представленных выше, в уравнения (2) и (3) последние могут быть записаны в следующем виде:

$$\lambda_i^\infty, \text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1} = \frac{4076.49}{(r_2 + r_p)^3 [1 + 4r_p^2 \sqrt{2} / (r_2 + r_p)^2 (1 + m_2/m_p)^{1/2}]}, \quad (4)$$

$$D_i^\infty, \text{см}^2/\text{с} = \frac{1.0856 \times 10^{-3}}{(r_2 + r_p)^3 [1 + 4r_p^2 \sqrt{2} / (r_2 + r_p)^2 (1 + m_2/m_p)^{1/2}]}. \quad (5)$$

По (4) рассчитаны величины λ_i^∞ анализируемых ионов (табл. 1). Там же представлены экспериментальные значения из [4]. Как видно из табл. 1, согласие между расчетом по формуле (4) и экспериментом вполне хорошее.

В табл. 2 приведены результаты расчета D_i^∞ для анализируемых ионов по формуле (5), где они сравниваются с экспериментальными значениями из [5], полученными методом ЯМР, а также определенными из экспериментальных значений λ_i^∞ [4, 5]. Наблюдается довольно хорошее согласие между расчетом и экспериментом (табл. 2).

Любой новый метод модельного расчета или новая концепция описания какого-либо свойства должны отвечать определенным требованиям:

1. Описание не должно противоречить эксперименту.

2. Возможен теоретический расчет тех величин, которые раньше определялись только на основе эксперимента, или совершенствование описания уже существующих теорий.

Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ и D_i^∞ по предлагаемой авторами модели с экспериментальными значениями, представленными в табл. 2 и 3, иллюстрируют выполнение первого требования – согласованности расчета с экспериментом. Что касается второго требования, то полезно сравнить результаты расчетов по настоящей модели с вычислениями по уравнению Стокса–Каннингема–Эйнштейна.

Из-за отсутствия возможности определения в формуле Нернста–Стокса–Каннингема коэффициентов скольжения в вычислениях используют две математически предельные формы этого уравнения: для коэффициента скольжения равно нулю и бесконечности (формулы Нернста–Стокса)

$$\lambda_i^\infty = z_i e_0 F / 6\pi \eta_{1,1} r_2 \quad (6)$$

или

$$\lambda_i^\infty = z_i e_0 F / 4\pi \eta_{1,1} r_2, \quad (7)$$

которые для удобства расчетов можно записать в форме

$$\lambda_i^\infty = 82.01 / \eta_{1,1} r_2 \quad (6а)$$

или

$$\lambda_i^\infty = 1.5 \times 82.01 / \eta_{1,1} r_2, \quad (7а)$$

где r_2 в Å, $\eta_{1,1}$ в сП, а λ_i^∞ в Ом⁻¹ см² г-эКВ⁻¹.

В соответствии с этими уравнениями формулы для расчета D_i^∞ (см²/с) при 298.15 К (уравнение Стокса – Эйнштейна) принимают вид

$$D_i^\infty = \frac{kT}{6\pi\eta_{1,1}r_2} = 2.1838 \times 10^{-5} / \eta_{1,1}r_2, \quad (8)$$

$$D_i^\infty = 1.5 \frac{2.1838 \times 10^{-5}}{\eta_{1,1}r_2}. \quad (9)$$

Результаты расчета λ_i^∞ и D_i^∞ для модели Нернста–Стокса–Каннингема и Стокса–Каннингема–Эйнштейна приведены в табл. 1 и 2.

Сравнение представленных в табл. 1, 2 величин с экспериментальными значениями и резуль-

татами вычислений по предлагаемой в настоящей работе модели иллюстрируют значительное преимущество последней перед широко известными вариантами расчета по Нернсту–Стоксу и Стоксу–Эйнштейну.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М. // Жур. физ. химии. В печати.
2. Киришенбаум И. Тяжелая вода. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
3. Kay R.L., Evans D.F. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 4217.
4. Kay R.L., Evans D.F. // Ibid. 1966. V. 70. № 7. P. 2826.
5. Hertz H.G., Lindman B., Siepe V. // Ber. der Bunsengesellschaft 1969. B. 73. № 6. S. 544.

УДК 532.61

КАПИЛЛЯРНАЯ ПОСТОЯННАЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРА АЗОТ-ГЕЛИЙ

© 2004 г. В. Г. Байдаков, А. М. Каверин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

E-mail: bai@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 23.10.2003 г.

Методом дифференциального капиллярного поднятия в интервале температур 90–118 К и давлений до 4 МПа измерена капиллярная постоянная a^2 и рассчитано поверхностное натяжение системы азот–гелий. Обсуждены способы описания концентрационной и барической зависимости поверхностного натяжения раствора.

Растворение газового компонента в чистой жидкости приводит к существенным изменениям свойств межфазного слоя, причем характер концентрационной зависимости поверхностного натяжения определяется распределением компонентов между сосуществующими фазами и поверхностным слоем. Газовый компонент может выступать в этом случае и как поверхностно-активная, и как инактивная добавка.

Нами исследованы поверхностное натяжение и адсорбция в системе азот–гелий. Экспериментальная установка, методики проведения опыта и определения коэффициента поверхностного натяжения подробно описаны в [1].

Паспортная чистота исследуемых веществ: азот – 99.999%, гелий – 99.99%. Раствор готовился непосредственно в измерительной ячейке, которая содержала три калиброванных стеклянных капилляра с внутренними радиусами: $r_1 = 0.6393$ мм, $r_2 = 0.2297$ мм, $r_3 = 0.09607$ мм. Процесс растворения интенсифицировался перемешиванием жидкости. Измерения проводились по изотермам. Мольная доля растворенного в жидкости газа x и ортобарические плотности раствора азот–гелий, используемые при расчете коэффициента поверхностного натяжения, определялась по экспериментальным данным о фазовом равновесии [2] и по единому для жидкой и паровой фаз уравнению состояния [3].

Погрешность измерения капиллярной постоянной составляет 0.5% на нижней границе исследуемого температурного интервала и достигает 1.5–2.0% на его верхней границе. Погрешность полученных значений поверхностного натяжения оценивается в 1–2.5%.

Результаты измерений представлены в таблице. Барические зависимости капиллярной посто-

янной и поверхностного натяжения близки к линейным (рис. 1). Величина и знак производных $(\partial\sigma/\partial p)_T$ и $(\partial a^2/\partial p)_T$ определяются в основном природой растворителя. При растворении гелия в криогенных жидкостях (N_2 , O_2 [4], Ar [5]) поверхностное натяжение раствора уменьшается с ростом давления и концентрации. Переход к более высокотемпературным растворителям (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) приводит к изменению знака производной $(\partial\sigma/\partial p)_T$ [1, 6].

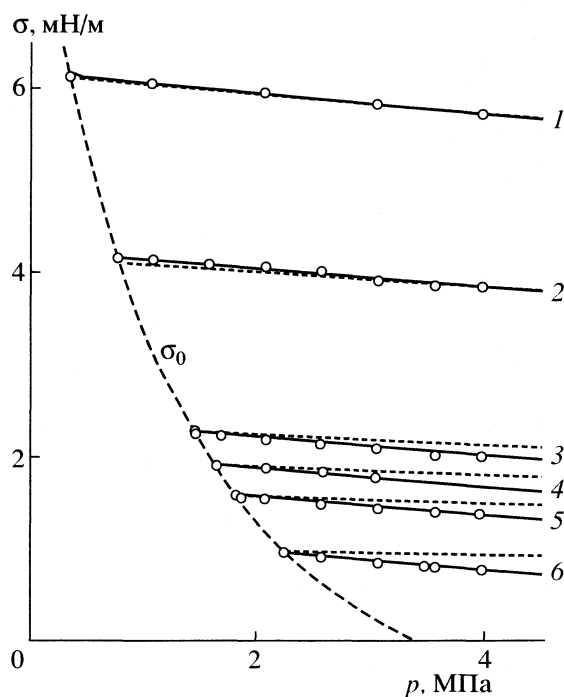


Рис. 1. Поверхностное натяжение раствора азот-гелий при различных температурах: 1 – 90, 2 – 100, 3 – 110, 4 – 112, 5 – 114, 6 – 118 К; σ_0 – поверхностное натяжение чистого азота. Сплошные линии – расчет по уравнению (2), штриховые – по уравнению (4).

Ввиду малой растворимости гелия в криогенных жидкостях вблизи линии фазового равновесия растворителя можно записать

$$\sigma = \sigma_0 + A_x(T)x, \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 + A_p(T)(p - p_s), \quad (2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого азота, p_s – давление насыщения, $A_x(T) = (\partial\sigma/\partial x)_T$, $A_p(T) = (\partial\sigma/\partial p)_T$. Функции $A_x(T)$ и $A_p(T)$ представлены в виде

$$A(T) = a + bT + cT^2. \quad (3)$$

Для функции $A_x(T)$: $a = -227$ мН/(м мол.доли), $b = 3.535$ мН/(К м мол.доли), $c = 0.0141$ мН/(К² м мол.доли); $A_p(T)$: $a = -1.223$ мН/(м МПа), $b = 0.02153$ мН/(К м МПа), $c = 0.0001031$ мН/(К² м МПа). Погрешность аппроксимации уравнениями (1), (2) экспериментальных данных по поверхностному натяжению раствора азот–гелий не превышает 1.5%.

Для описания поверхностного натяжения газонасыщенных растворов простых жидкостей в работе [3] предложено уравнение

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ \frac{\Delta\rho_1^2}{\Delta\rho_{1,0}^2} + 2 \frac{\Delta\rho_1 \Delta\rho_2}{\Delta\rho_{1,0}^2} \left(\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} \right) \left(\frac{d_{12}}{d_{11}} \right)^4 + \frac{\Delta\rho_2^2}{\Delta\rho_{1,0}^2} \left(\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \right) \left(\frac{d_{22}}{d_{11}} \right)^4 \right\}, \quad (4)$$

где $\Delta\rho = \rho' - \rho''$ – разности плотностей жидкости и газа, ε , d – параметры потенциала Леннард-Джонса, подстрочные индексы 1, 2 указывают номера компонентов. Формула (4) получена на основе механического определения поверхностного натяжения через работу образования единицы поверхности. Предполагалась конформность потенциалов взаимодействия компонентов раствора, ступенчатый профиль межфазной границы, отсутствие адсорбции и выполнение комбинационных правил Берто–Лоренца. При параметрах потенциала межчастичного взаимодействия $d_1 = 0.370$ нм, $\varepsilon_1/k_B = 95.05$ К (N_2) и $d_2 = 0.257$ нм, $\varepsilon_2/k_B = 10.8$ К (He) погрешность описания уравнением (4) экспериментальных данных по поверхностному натяжению в области низких температур не превышает 1% и возрастает по мере повышения температуры, что связано с невыполнимостью здесь тех приближений, в которых записана формула (4).

Рост давления сопровождается повышением плотности вещества в газовой фазе и увеличением содержания летучей компоненты в межфазном слое. При выполнении закона Генри уравнение адсорбции Гиббса позволяет рассчитать относительную адсорбцию выделенного компонента по изве-

Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора азот–гелий

$x \times 10^2$, мол. доли	p , МПа	$a^2 \times 10^{-6}$, м ²	σ , мН/м
$T = 90$ К			
0	0.363	1.711	6.126
0.39	1.095	1.701	6.042
0.89	2.088	1.686	5.939
1.36	3.085	1.664	5.814
1.76	3.980	1.644	5.701
$T = 100$ К			
0	0.783	1.290	4.156
0.23	1.096	1.287	4.136
0.58	1.588	1.277	4.084
0.92	2.093	1.272	4.051
1.25	2.584	1.265	4.007
1.58	3.092	1.238	3.904
1.89	3.585	1.224	3.840
2.13	3.986	1.227	3.834
$T = 110$ К			
0	1.468	0.824	2.259
0.018	1.474	0.816	2.237
0.25	1.691	0.813	2.224
0.68	2.095	0.798	2.173
1.17	2.578	0.784	2.124
1.68	3.080	0.772	2.079
2.16	3.581	0.748	2.002
2.54	3.978	0.748	1.991
$T = 112$ К			
0	1.650	0.729	1.909
0.54	2.092	0.718	1.891
1.11	2.596	0.707	1.833
1.63	3.065	0.687	1.777
$T = 114$ К			
0	1.819	0.637	1.582
0.059	1.865	0.625	1.554
0.34	2.079	0.621	1.539
0.96	2.576	0.599	1.476
1.58	3.083	0.584	1.430
2.17	3.584	0.571	1.390
2.61	3.961	0.566	1.369
$T = 118$ К			
0	2.258	0.440	0.948
0.54	2.581	0.412	0.900
1.32	3.084	0.387	0.826
1.93	3.491	0.372	0.789
2.05	3.577	0.366	0.776
2.64	3.981	0.357	0.752

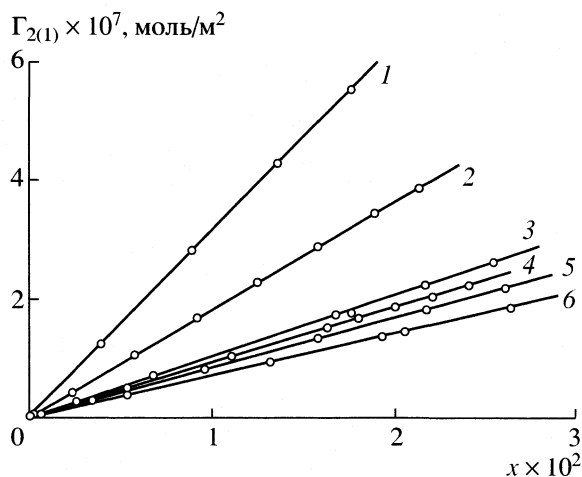


Рис. 2. Зависимости относительной адсорбции от концентрации гелия в жидком азоте; 1–6 – см. рис. 1.

стой концентрации зависимости поверхностного натяжения раствора. Для идеального раствора имеем

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{x(1-x)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_T, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Изотермы относительной адсорбции гелия на поверхности азота $\Gamma_{2(1)}$ близки к прямым линиям (рис. 2). Несмотря на слабую растворимость гелия в жид-

ком азоте, его содержание в поверхностном слое оказывается значительным и резко возрастает с понижением температуры. При 90 К и $x = 0.5$ –1% мольная доля гелия в поверхностном слое превышает максимальную мольную долю адсорбированного компонента (азота) в системе с полной растворимостью (N_2 – O_2) [5], когда концентрации азота в жидкой фазе составляют 50–60%.

Авторы благодарны С.Ю. Елиной за помощь в обработке опытных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-16106), гранта Президента РФ № НШ-905.2003.2 и Программы Отделения ЭММПУ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994.
2. Харахорин Ф.Ф. // Журн. техн. физики. 1940. Т. 10, № 18. С. 1533.
3. Schmelzer J.W.P., Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 12. P. 6166.
4. Сулла И.И., Байдаков В.Г. // Высокочистые вещества. 1988. N 5. С. 51.
5. Благой Ю.П., Михайленко С.А. // Физика конденсированного состояния. Киев, 1985. С. 159–181.
6. Сулла И.И., Байдаков В.Г. // Тепловые процессы и метастабильные состояния. Свердловск: УрО РАН СССР, 1990. С. 74–77.

Сдано в набор 22.12.2003 г.

Подписано к печати 19.04.2004 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 365 экз.

Зак. 8348

Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6