ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
65
ВЫПУСК
2

«НАУКА»
1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Основан в январе 1930 года*

*Выходит 12 раз в год*

Том 65 Февраль 1991 Вып. 2

**Москва** **«Наука»**

УДК 541.11:541.515

© 1991 г.

*Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А.*

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

На основе анализа литературных данных по энтальпиям образования сопряженных органических радикалов рекомендован современный фонд указанных величин. Введена классификация данных радикалов на три группы по признакам взаимодействия свободной валентности с π-электронной системой. В рассмотрение введены энергии сопряжения свободной валентности с π-электронами и изучены вклады этих энергий в энтальпии образования указанных радикалов. Проведено развитие аддитивно-группового подхода применительно к расчетам энтальпий образования сопряженных органических радикалов. Изучены различные приближения предложенной расчетной методики. Широкое сопоставление рассчитанных по найденным параметрам значений энтальпий образования сопряженных органических радикалов с соответствующими экспериментальными величинами показало вполне удовлетворительное согласие между ними.

Энергии диссоциации ($D$) химических связей в сопряженных соединениях варьируются в значительно более широких пределах, чем в их валентно-насыщенных аналогах. Например, величины $D$ одинарных связей С—С в ненасыщенных углеводородах изменяются в зависимости от их строения в интервале 310—590 кДж/моль, а в алканах — в интервале 310—380 кДж/моль [1]. В настоящее время прослежены многие вопросы взаимосвязи строения насыщенных соединений с их энергетическими характеристиками — стандартными энтальпиями образования, энергиями диссоциации и термохимическими энергиями связей, энтальпиями образования радикалов, энергиями перестройки при диссоциации [2, 3]. Этого, однако, нельзя сказать относительно сопряженных соединений, и следо-

©Отделение общей и технической химии АН СССР
Издательство «Наука», 1991 г.

вательно изучение связи их величин $D$ со строением представляет несомненный интерес.

Причина значительных различий величин $D$ в сопряженных соединениях, по-видимому, заключается в существенной перестройке структуры и электронного состояния фрагментов распада $R_1$ и $R_2$ при диссоциации исходной молекулы $R_1R_2$. Энергии диссоциации $D(R_1—R_2)$ связаны с энтальпиями образования соответствующих радикалов $R_1^{\cdot}$ и $R_2^{\cdot}$ и молекул $R_1R_2$ следующим соотношением:

$$D(R_1—R_2)=\Delta H_f^\circ(R_1^{\cdot})+\Delta H_f^\circ(R_2^{\cdot})-\Delta H_f^\circ(R_1R_2). \qquad (1)$$

Сведения об энтальпиях образования сопряженных радикалов (СР) сравнительно немногочисленны и зачастую противоречивы. Это определяется трудностями экспериментального изучения данных величин; не имеется и надежных методик их расчетной оценки.

Цель данной работы — изучение связи величин $\Delta H_f^\circ$ сопряженных радикалов с их строением на основе анализа существующего фонда данных о величинах $\Delta H_f^\circ$ сопряженных радикалов и дальнейшего развития методики расчета значений $\Delta H_f^\circ(R^{\cdot})$ [3—6] применительно к СР. Это тем более целесообразно, если учесть, что термохимических данных ($\Delta H_f^\circ \cdot (R_1R_2)$) накоплено существенно больше, чем кинетических ($D$), а выяснение общих закономерностей на основе имеющихся результатов позволит расширить представления о энергетике и механизмах термораспада сопряженных соединений. Для дальнейшего рассмотрения все СР разобьем на три группы по следующим признакам:

1) свободная валентность ($X^{\cdot}$) принадлежит атому, образующему π-электронную (неодинарную) связь;
2) свободная валентность находится на атоме, расположенном через одну одинарную связь от неодинарной;
3) атом, имеющий свободную валентность, расположен через две или более одинарных химических связей от неодинарной.

Определение, введенное для СР второй группы, следует считать условным, поскольку у них наблюдается, как правило, делокализованная структура [7], т. е. сопряжение неспаренного электрона свободной валентности с π-системой. Этот эффект должен оказывать стабилизирующее влияние на радикал. Как известно, представления о сопряжении связей и об энергии сопряжения очень широко используются в теоретической органической химии [8]. В соответствии с этим определим энергию стабилизации ($E_s$) сопряженного радикала как разность энтальпий образования реального (стабилизированного) радикала и его гипотетического аналога, в котором сопряжение неспаренного электрона с π-системой отсутствует.

Ранее [9] для количественного описания дополнительной стабилизации в СР было предложено использовать величину, равную разности энергий диссоциации аналогичных одинарных связей в несопряженной молекуле и ее сопряженном аналоге. Например, разность величин $D(H—CH_2)$ в пропане и пропилене, согласно [9], полагают равной энергии стабилизации аллил-радикала $\dot{C}H_2CH=CH_2$. Легко показать, что эта величина на самом деле равна разности полных энергий перестройки пропил- и аллил-радикалов. Физический смысл данной перестройки подробно рассмотрен в работах [10, 11], где указано, что она обусловлена перегибридизацией атомов, образующих разрывающуюся связь, и влиянием свободной валентности на ближайшее окружение в радикале. Следовательно,

в общем случае величина $E_s$ сопряженных радикалов является только частью их энергий перестройки.

Ранее [12] нами были проанализированы известные из литературы экспериментальные величины $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)$. На основе указанного анализа рекомендован современный фонд величин $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)$. Данные $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{эксп}$, приведенные в табл. 1, представляют собой часть этого фонда, касающуюся СР. При отборе величин, включенных в табл. 1, нами проводился анализ их достоверности, при котором учитывалась погрешность метода определения данной величины, ее согласованность со значениями, полученными другими методами, и с имеющимися величинами $\Delta H_f^\circ$ других радикалов данного гомологического ряда. Анализ проводился на основе современной классификации методов экспериментальной оценки значений $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)$, приведенной в работе [1]. Накопленный опыт [2—6] показывает, что дополнительным критерием оценки достоверности величин $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{эксп}$ является также их соответствие со значениями, рассчитанными по параметрам аддитивно-групповой схемы.

Как следует из табл. 1, большинство имеющихся данных относятся к СР второй группы, и очень ограничены данные для СР третьей группы. В то же время наличие определенного количества надежных значений $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{эксп}$ СР третьей группы необходимо для развития метода расчета величин $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)$, разработанного авторами в [3—6] применительно ко всему классу СР. Это определяется тем, что в СР третьей группы вследствие удаленности неспаренного электрона от π-системы не осуществляется их сопряжение и $E_s=0$. Естественным путем развития аддитивно-группового метода [3—6] для СР является определение вкладов групп атомов, образующих сопряженные связи, исходя из значений $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{эксп}$ сопряженных радикалов третьей группы и набора вкладов других групп, которые присутствуют и в СР, предложенного в [3—6].

Далее по найденным вкладам и данным о величинах $\Delta H_f^\circ$ СР второй группы можно оценить величины $E_s$ в последних. Таким образом, развивая схему расчета $\Delta H_f^\circ$ СР (представленных в табл. 1) в рамках первого приближения [3, 11] методики [3—6], необходимо введенный в [3—6] набор групп дополнить новыми группами, моделирующими фрагменты $C_6H_5-(Y)$; $(Y)-C\equiv C-(Z)$; $(Y)(Z)-C=C-(Y)(Z)$, где Y и Z — заместители (или H). При этом целесообразно придерживаться традиционного группового разбиения, основанного на сформированном в [55] определении группы. Нами введено допущение, что в ближайшем окружении атомы C, $C_b$ (в бензольном кольце), $C_d$ (образует двойную связь) и $C_t$ (образует тройную связь) неразличимы, т. е. вклады групп не зависят от вида углеродных атомов, с которыми они непосредственно связаны. Например, для группы $-CH_2-$ это означает, что

$$\{C-(H)_2(C)_2\}\equiv\{C-(H_2)(C_b)(C)\}\equiv\{C-(H)_2(C_d)(C)\}\equiv$$
$$\equiv\{C-(H)_2(C_t)(C)\}.$$

Это позволяет существенно уменьшить число параметров схемы. Ранее подробные допущения широко использовались нами в работах [4—6], где была достигнута вполне удовлетворительная точность расчета $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)$.

Выше было отмечено, что для практической реализации метода [3—6] применительно к СР необходимы надежные реперные данные по $\Delta H_f^\circ$ сопряженных радикалов 3-й группы. Согласно табл. 1, современный фонд располагает 14-ю такими величинами: 2-мя для СР со связями C=C, 4-мя для СР со связями C≡C и 8-ю для СР с ароматическими кольцами. К со-

**Энтальпии образования сопряженных радикалов (кДж/моль)**

| R• | $\Delta H_f^\circ$ (R•)$_{эксп}$ | [ ] [1] | $\Delta H_f^\circ$ (R•)$_{расч}$ | Δ [2] | $-E_S$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HC≡Ċ | 565±4 | 11 | | | |
| HC≡CĊH$_2$ | 341,0±4,2 | 13 | 337,6 [3]<br>337,0 | 3,4<br>4,0 | 36,5 |
| HC≡CĊHCH$_3$ | 295,0±9,2 | 14 | 302,7<br>301,1 | 7,7<br>6,1 | 36,5 |
| H$_3$CC≡CĊH$_2$ | 293,7 | 14 | 306,4<br>300,8 | 12,7<br>7,1 | 36,5 |
| H$_3$CC≡CĊHCH$_3$ | 272,8±9,6 | 15 | 271,5<br>264,9 | 1,3<br>7,9 | 36,5 |
| HC≡CĊ(CH$_3$)$_2$ | 257,3±8,4 | 16 | 255,6<br>258,9 | 1,7<br>1,6 | 36,5 |
| H$_3$CC≡CĊ(CH$_3$)$_2$ | 221,8±9,6 | 15 | 224,4<br>222,7 | 2,6<br>0,9 | 36,5 |
| HC≡CȮ | 120,5 | 17 | | | 142,7 |
| HC≡CCH$_2$Ȯ | 121,4 | 17 | | | 0 |
| H$_2$C=CHC=CC(CH$_3$)$_2$Ȯ | 266,3 | 18 | 252,1 | | 14,2 |
| ȮC(CH$_3$)$_2$C≡CC(CH$_3$)$_2$Ȯ | 146,0 | 18 | 143,2 | | 0 |
| ȮC(CH$_3$)$_2$C≡CC(CH$_3$)$_2$OH | 62±5 | 18 | 63,7 | 1,7 | 0 |
| ȮC(CH$_3$)$_2$C≡CC(CH$_3$)$_2$OOH | 14±5 | 18 | | | |
| FC≡Ċ | 347±84 | 1 | | | |
| H$_2$C=ĊH | 276±12 | 1 | | | |
| H$_2$C=CHĊH$_2$ | 163,6±6,3 | 1 | 159,3<br>163,5 | 4,3<br>0,1 | 52,0 |
| H$_2$C=ĊCH$_3$ | 243 | 1 | | | |
| H$_2$C=C=ĊCH$_3$ | 310,9 | 14 | | | |
| H$_2$C=CHĊHCH$_3$ | 127,2±6,3 | 1 | 124,4<br>127,6 | 2,8<br>0,4 | 52,0 |
| CH$_3$CH=CHĊH$_2$ | 125,5±6,3 | 11 | 126,7<br>127,6 | 1,2<br>2,1 | 52,0 |
| H$_2$C=C(CH$_3$)ĊH$_2$ | 124,3±13 | 19 | 121,6<br>126,3 | 2,7<br>2,0 | 52,0 |
| (CH$_3$)$_2$C=CHĊH$_2$ | 63 | 1 | 89,0<br>85,4 | | 52,0 |
| H$_2$C=CHĊ(CH$_3$)$_2$ | 93,7 | 20 | 89,8<br>85,4 | | 52,0 |
| CH$_3$CH=C(CH$_3$)ĊH$_2$ | 92,0 | 21 | 89,0<br>90,4 | 3,0<br>1,6 | 52,0 |
| H$_2$C=C(CH$_3$)ĊHCH$_3$ | 92 | 22 | 86,7<br>90,4 | 5,3<br>1,6 | 52,0 |
| H$_3$CCH=CHĊHCH$_3$ | 92 | 22 | 91,8<br>91,7 | 0,2<br>0,3 | 52,0 |
| C$_2$H$_5$CH=CHĊH$_2$ | 106,2 | 21 | 104,9<br>105,8 | 1,3<br>0,4 | 52,0 |
| H$_2$C=CHCH=CHĊH$_2$ | 205±13 | 11 | 282,5<br>205,3 | | 77,5 |
| H$_2$C=CHĊHCH=CH$_2$ | 205±130 | 11 | 280,2<br>205,3 | | 75,2 |
| H$_2$C=C(CH$_3$)Ċ(CH$_3$)$_2$ | 37,6±6,3 | 23 | 52,1<br>48,2 | 14,5 | 52,0 |
| (CH$_3$)$_2$C=C(CH$_3$)ĊH$_2$ | 39,7±6,3 | 23 | 51,3<br>48,2 | 11,6 | 52,0 |
| H$_2$C=CHĊHC$_2$H$_5$ | 106,3 | 22 | 102,6<br>105,8 | 3,7<br>0,5 | 52,0 |
| CH$_2$=C(C$_2$H$_5$)ĊH$_2$ | 100 | 22 | 99,8<br>104,5 | 0,2<br>4,5 | 52,0 |

*Таблица 1* (продолжение)

| R• | $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{эксп}$ | [ ] [1] | $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{расч}$ | Δ [2] | $-E_s$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2C{=}CHC(\dot{C}H_2){=}CH_2$ | 213 | 22 | | | 64,4 |
| $H_2C{=}CHCH(CH_3)\dot{C}H_2$ | 163 | 22 | 156,9 | 6,1 | 0 |
| $O{=}C{=}\dot{C}H$ | 177,4±8,9 | 24 | | | |
| $H_2C{=}CH\dot{C}(O)$ | 72,4±5,0 | 25 | | | 12,4 |
| $H_2C{=}CH\dot{C}HOH$ | 0,0 | 26 | | | 42,1 |
| $H_2C{=}CH\dot{C}HOCH_2$ | 193,7 | 27 | | | 43,8 |
| $H_2C{=}CH\dot{C}HCH_2O$ | 206,7 | 27 | | | 26,5 |
| $F_2C{=}\dot{C}F$ | −244,3±12,5 | 28 | | | |
| $HClC{=}\dot{C}Cl$ | 225,5±12,5 | 28 | | | |
| $F_2C{=}\dot{C}Cl$ | −93,3 | 28 | | | |
| $H_2C{=}CH\dot{C}HF$ | −5,0 | 29 | | | 26,6 |
| $H_2C{=}CH\dot{C}HCl$ | 151,9 | 29 | | | 31,6 |
| $H_2C{=}CCl\dot{C}H_2$ | 92 | 1 | | | 88,7 |
| $H_2C{=}CH\dot{C}HBr$ | 201,7±8,4 | 29 | | | 44,3 |
| $F_2C{=}CF\dot{C}F_2$ | −728±42 | 30 | | | |
| $S{=}CHS\dot{C}H_2$ | 293±21 | 31 | | | |
| $CH_2{=}CHCH_2\dot{S}O_2$ | −184 | 1 | −172,5 | 11,5 | 0 |
| Циклопропенил-3 | 439,7±17,1 | 32 | | | 36,5 |
| Циклопентадиен-1,3-ил-5 | 242,2±6,3 | 33 | | | 77,6 |
| Циклопентенил-3 | 160,7±4 | 1 | 154,0 | 6,7 | 52,0 |
| Циклогексадиен-1,3-ил-6 | 197±21 | 34 | | | 92,8 |
| Циклогексадиен-1,4-ил-6 | 196,2 | 35 | | | 93,6 |
| Циклогексенил-3 | 126 | 1 | 117,2 | 8,8 | 52,0 |
| Циклогептатриен-1,3,5-ил-7 | 271,1 | 36 | | | 115,6 |
| $C_6H_5$ | 325,1±8,4 | 1 | 329,9 | 4,8 | 0 |
| $C_6H_5\dot{C}H_2$ | 200±6,3 | 37 | 204,8 | 4,8 | 29,3 |
| | | | 207,5 | 7,5 | |
| $p$-$CH_3\dot{C}_6H_4$ | 296,6 | 38 | 291,7 | 4,9 | 0 |
| $o$-$CH_3C_6H_4\dot{C}H_2$ | 166,5 | 39 | 166,6 | 0,1 | 29,3 |
| $м$-$CH_3C_6H_4\dot{C}H_2$ | 166,5 | 39 | 166,6 | 0,1 | 29,3 |
| $p$-$CH_3C_6H_4\dot{C}H_2$ | 166,5 | 39 | 166,6 | 0,1 | 29,3 |
| $C_6H_5\dot{C}HCH_3$ | 169,0 | 40 | 169,9 | 0,9 | 29,3 |
| | | | 171,6 | 2,6 | |
| $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$ | 138,9 | 40 | 135,3 | 3,6 | 29,3 |
| | | | 129,4 | 9,5 | |
| $C_6H_5\dot{C}HC_2H_5$ | 150,2 | 41 | 154,5 | 4,3 | 29,3 |
| | | | 149,8 | 0,4 | |
| 1-$\dot{C}H_2$-нафталин | 252,7 | 42 | | | |
| 9-$\dot{C}H_2$-антрацен | 337,6 | 42 | | | |
| 9-$\dot{C}H_2$-фенантрен | 311,3 | 42 | | | |
| $(C_6H_5)_2CH$ | 288,7 | 43 | | | 37,1 |
| | | | 293,3 | 4,6 | |
| $(C_6H_5)_3\dot{C}$ | 362,3±12,5 | 1 | | | 55,5 |
| $C_6H_5\dot{O}$ | 47,7 | 44 | | | 75,5 |
| $p$-$HOC_6H_4\dot{O}$ | −88 | 45 | | | 38,7 |
| $C_6H_5C(O)$ | 109,2±8 | 20 | | | 1,6 |
| $C_6H_5C(O)\dot{O}$ | −81,6 | 20 | | | −8,2 |
| $C_6H_5O\dot{C}(O)$ | −79±21 | 46 | −80,5 | 1,5 | 0 |
| $C_6H_5CH_2\dot{O}$ | 105 | 47 | 101,4 | 3,6 | 0 |
| $C_6H_5CH_2C(O)$ | 92,0 | 20 | 85,8 | 6,2 | 0 |
| $C_6H_5CH(CH_3)\dot{O}$ | 71 | 47 | 68,7 | 2,3 | 0 |
| $C_6H_5C(CH_3)_2\dot{O}$ | 40,3 | 18 | 39,4 | | |
| $C_6H_5C(O)OCH_2$ | −69,6±8,4 | 1 | | | |
| $p$-$(CH_3)_2CHC_6H_4C(CH_3)_2\dot{O}$ | ⩽−27,8 | 18 | 53,1 | | 0 |
| $(C_6H_5)_2CH\dot{O}$ | 192 | 47 | 195,3 | 3,3 | 0 |
| $(C_6H_5)_3C\dot{O}$ | 293 | 47 | 292,6 | 0,4 | 0 |
| $p$-$\dot{O}(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2\dot{O}$ | ⩽21,0 | 18 | −3,7 | | 0 |

*Таблица 1* (окончание)

| R• | $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{эксп}$ | [ ] [1] | $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{расч}$ | Δ [2] | $-E_s$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6F_5$ | −547,7±8 | 48 | | | |
| $C_6H_5\dot{S}$ | 273,6 | 49 | | | −18,2 |
| $C_6H_5\dot{S}O_2$ | −155±4 | 50 | | | 27,1 |
| $C_6H_5\dot{N}H$ | 237,2±8 | 11 | 245,9 | 8,7 | 58,1 |
| $C_6H_5\dot{N}CH_3$ | 233,5±8 | 11 | 225,0 | 8,5 | 58,1 |
| $(C_6H_5)_2\dot{N}$ | 377,0±21 | 51 | | | 32,7 |
| 2-$\dot{C}H_2$-пиридин | 248,5 | 52 | 248,1 | 0,4 | 29,3 |
| 3-$\dot{C}H_2$-пиридин | 248,5 | 52 | 248,1 | 0,4 | 29,3 |
| 4-$\dot{C}H_2$-пиридин | 247,7 | 52 | 248,1 | 0,4 | 29,3 |
| $C_6H_5\dot{C}H{=}N$ | 213,0 | 53 | | | |
| $C_6H_5N{=}\dot{N}$ | 343,9 | 54 | | | 48,5 |
| $C_6H_5CH_2N{=}\dot{N}$ | 378,2 | 20 | 370,7 | 7,5 | 0 |
| $p$-$NO_2C_6H_4\dot{C}H_2$ | 125 | 1 | | | 67,8 |

[1] Литературный источник; [2] $\Delta = |\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{эксп} - \Delta H^\circ_f(R^\bullet)_{расч}|$;

[3] для радикалов 2-й группы: верхнее число — $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)_{расч}$ по схеме А, нижнее — по схеме Б.

жалению, анализ этих данных показывает необходимость дальнейшего развития их исследований. Действительно, для 4-х из указанных СР установлены лишь верхние пределы величин $\Delta H_f^\circ$. Плохо согласуются между собой данные для радикалов $H_2C{=}CHCH_2S^\bullet O_2$ и $CH_2{=}CHCH(CH_3)\cdot C^\bullet H_2$. Не вполне надежны и значения $\Delta H_f^\circ$ для 4-х бензилоксилов, полученные в конце 50-х годов.

Стандартным методом расчета параметров аддитивных моделей связи свойств веществ со строением молекул является решение переопределенных систем линейных уравнений. При этом наряду с приближенным характером модели существуют два источника ошибок расчета величин параметров. Первый — это ошибки используемых реперных величин, второй — плохая обусловленность систем, связанная в основном с недостаточным числом уравнений в них. В рассматриваемом случае ошибки расчета за счет обоих источников могут быть весьма существенными. Следовательно, как с качественной, так и с количественной стороны имеющийся в нашем распоряжении набор реперов позволяет провести лишь грубую оценку величин параметров, а для ее уточнения должны быть привлечены дополнительные сведения, позволяющие увеличить число уравнений системы. Этого удалось достичь, исходя из следующих предпосылок.

В работах [2, 11] было прослежено влияние неспаренного электрона на вклады групп в $\Delta H_f^\circ(R^\bullet)$. При этом было показано, что независимо от вида заместителя X величины $D(H{-}(CH_2)_nX)$ при $n{>}5$ должны быть одинаковыми. Тогда, на основании известной величины $D(H{-}(CH_2)_nH) = 402{,}9$ кДж/моль [1] при $n{>}5$ и справочных (или оцененных по групповому методу [55, 56]) значений $\Delta H_f^\circ$ молекул $H(CH_2)_nX$, где X — фрагменты $H_2C{=}CH{-}$, $HC{\equiv}C{-}$ и $C_6H_5$ и их метилзамещенные можно определить в рамках первого приближения [3] вклады X в $\Delta H_f^\circ$ сопряженных радикалов. Это позволило дополнить систему для расчета параметров еще 8-ю линейно независимыми уравнениями, тем самым существенно

*Таблица 2*

**Вклады групп в величины $\Delta H_f^\circ$ сопряженных радикалов (кДж/моль)**

| Группа | Вклад | Группа | Вклад |
|---|---|---|---|
| | | Схема А | |
| $C_d-(H)_2(C_d)$ | 27,2 | $N_b-(C_b)_2$ | (57,1) |
| $C_d-(H)(C_d)(C)$ | 35,6 | $C_b^{\bullet}-(C_b)_2$ | (260,9) |
| $C_d-(C_d)(C)_2$ | 38,9 | $C_d^{\bullet}-(H)(C_d)$ | (248,8) |
| $C_{dd}-(C_d)_2$ | 67,9 | $C_d^{\bullet}-(C_d)(C)$ | (256,8) |
| $C_t-(H)(C_t)$ | 107,9 | $E_s(C\equiv C-C)$ | 36,5 |
| $C_t-(C)(C_t)$ | 117,7 | $E_s(C=C-C)$ | 52,0 |
| $C_b-(H)(C_b)_2$ | 13,8 | $E_s(C_6H_5-C)$ | 29,3 |
| $C_b-(C)(C_b)_2$ | 16,6 | $E_s(C_6H_5-N)$ | (58,1) |
| | | Схема Б | |
| $C_s-(H)_2(C_s)$ | 71,3 | $C_{ds}-(C_{ds})(C)+C_{ds}-(C_{ds})(H)$[1] | 265,7 |
| $C_s-(H)(C_s)_2$ | 20,9 | | |
| $C_s-(H)(C_s)(C)$ | 76,4 | $C_{ds}-(C_{ds})(C_s)+C_{ds}-(C_{ds})(C)$[1] | 270,5 |
| $C_s-(C_s)_2(C)$ | 24,7 | | |
| $C_s-(C_s)(C)_2$ | 75,2 | $C_6H_5-(C_s)$[1] | 136,2 |

[1] Комбинация групп. Пояснения см. в тексте.

улучшив ее. При составлении этих уравнений использовались значения $\Delta H_f^\circ$ молекул из [56] и величин $D$ в них из [1].

«Улучшенная» система уравнений решалась по методу наименьших квадратов на ЭВМ БЭСМ-6. Учитывая точность имеющейся базы данных, а также сделанные при разработке схемы предположения расчетные оценки $\Delta H_f^\circ$ СР могут иметь погрешности в пределах 8—10 кДж/моль.

Отметим, что возможен несколько иной способ расчета величин $\Delta H_f^\circ$ сопряженных радикалов, который рассмотрен ниже. В отличие от него условимся рассмотренный выше метод называть схемой А. Значения параметров схемы А сведены в табл. 2. Величины, приведенные в данной таблице в скобках, являются ориентировочными, поскольку определены на основании одного или двух реперных значений $\Delta H_{f\,\text{эксп}}^\circ$. Они относятся в основном к СР первой группы. В табл. 2 в качестве параметров приведены также $E_s$ некоторых структур. Подробно этот факт обсуждается ниже. Рассмотрим ряд конкретных примеров применения схемы А. Согласно последней величины $\Delta H_f^\circ$ радикалов $H_3CC{=}C\dot{C}HCH_3$ (I), $H_2C{=}CH\cdot\cdot CH_2S^{\bullet}O_2$ (II), $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$ (III), циклопентенил-3 (IV) рассчитываются в виде сумм вкладов следующих групп:

$$\Delta H_f^\circ(\text{I}) = 2\{C-(H)_3(C)\}+2\{C_t-(C)(C_t)\}+\{C^{\bullet}-(H)(C_2)\}+E_s(C\equiv C-\dot{C}),$$

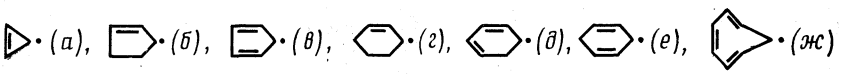
$$\Delta H_f^\circ(\text{II}) = \{C_d-(H)_2(C_d)\}+\{C_d-(H)(C_d)(C)\}+\{C-(H)_2(C)_2\}+\{S^{\bullet}O_2-(C)\},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{III}) = 5\{C_b-(H)(C_b)_2\}+\{C_b-(C)(C_b)_2\}+\{C^{\bullet}-(C)_3\}+2\{C-(H)_3(C)\}+E_s\left(\text{  }-\dot{C}\right),$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{IV}) = \{C^{\bullet}-(H)(C)_2\}+2\{C_d-(H)(C_d)(C)\}+2\{C-(H)_2(C)_2\}+E_s(C=C-\dot{C})+E_c\left(\text{  }\cdot\right).$$

В фигурных скобках здесь приведены вклады соответствующих групп.

Вклады групп, не приведенных в табл. 2, были определены ранее [3–6, 11] и их следует брать из данных работ. При расчете $\Delta H_f^\circ$ циклических СР необходимо учитывать энергию напряжения циклов ($E_c$). Смысл данной величины подробно рассмотрен в [55]. В настоящей работе использована методика расчета $E_c$ в циклических радикалах, развитая нами в [6]. Значения $E_c$, кДж/моль, рассмотренных радикалов




приведены ниже:

| R$^\bullet$ | *а* | *б* | *в* | *г* | *д* | *е* | *ж* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_c$ | 250,4 | 23,8 | 22,8 | 8,8 | 14,6 | 14,6 | 18,5 |

Описанный выше способ построения схемы расчета $\Delta H_f^\circ$ СР базируется на рассмотрении их предельных (или канонических по терминологии [7]) структур. Например, аллил-радикал имеет две предельные структуры, характеризующиеся одинаковыми энергиями [7]

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \leftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2.$$

При этом понятия свободной валентности или неспаренного электрона и радикального центра не различаются. Для моделирования СР используются «радикальные» группы [3, 4] типа $C^\bullet-(H)_2(C)$, в которых локализован неспаренный электрон. Делокализация последнего учитывается посредством введения энергии стабилизации $E_s$.

Если отталкиваться от делокализованной структуры СР второй группы, то возможен другой способ построения схемы расчета $\Delta H_f^\circ$ данных радикалов. При одном неспаренном электроне число радикальных центров у таких радикалов равно числу их предельных структур. Например, радикал дивинилметил $\dot{C}H_2{-}CH{-}CH{-}CH{-}CH_2$ будет иметь три радикальных центра в соответствии с тремя его предельными структурами:

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2.$$

В этом случае использование «радикальных» групп является необоснованным и для моделирования указанных СР необходимо вводить новый набор «сопряженных» групп. При обозначении таких групп по способу из [55] условимся отмечать их центральные атомы индексом «*s*». Например, группа $-HC\equiv$ будет обозначена как $C_s-(H)(C_s)(C)$, а группа $\equiv C-$ как $C_{ds}-(C_{ds})(C_s)$. Чтобы моделировать углеводородные СР второй группы при данном подходе, необходимо 9 различных групп (без учета заместителей, вклады которых в $\Delta H_f^\circ$ СР переносятся из [3–5]).

Указанные группы и их вклады в $\Delta H_f^\circ$, рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Вследствие недостатка реперов для пропаргильных радикалов оказалось возможным определить лишь две линейные комбинации для трех соответствующих этим радикалам групп. Данный способ расчета $\Delta H_f^\circ$ СР далее будем называть схемой Б. Уместно рассмотреть конкретные примеры ее применения. Так, $\Delta H_f^\circ$ ра-

дикалов $H_2\dot{C}-\dot{C}(CH_3)\dot{C}HCH_3$ и $H\dot{C}=C\dot{C}HCH_3$ в рамках схемы Б рассчитываются в виде сумм следующих вкладов групп:

$$\Delta H_f^\circ(H_2\dot{C}-\dot{C}(CH_3)\dot{C}HCH_3) = \{C_s-(H)_2(C_s)\} + \{C_s-(C_s)_2(C)\} + \{C_s-(H)(C_s)(C)\} + 2\{C-(H)_3(C)\},$$

$$\Delta H_f^\circ(H\dot{C}=C\dot{C}HCH_3) = \{C_{ds}-(C_{ds})(H)\} + \{C_{ds}-(C_{ds})(C_s)\} + \{C_s-(H)(C_s)(C)\} + \{C-(H)_3(C)\}.$$

В сравнении со схемой А схема Б применима для существенно более узкого класса СР (2-я группа), кроме того она имеет большее число параметров, так как схема А требует для расчета $\Delta H_f^\circ$ СР второй группы введения 8-ми параметров (с учетом $E_s$). В схеме Б энергия стабилизации учитывается автоматически. Для расширения этой схемы применительно ко всем рассмотренным СР она должна быть дополнена набором групп схемы А. Таким образом, схема Б, по сути дела, является дополнением схемы А, позволяющим расширить ее возможности и частично обойти проблемы, связанные с недостатком термохимических данных для разнообразных реперных структур.

Сопоставление рассчитанных по параметрам схем А и Б (табл. 2) величин $\Delta H_f^\circ$ СР ($\Delta H_{f\ \text{расч}}^0$) между собой и с соответствующими экспериментальными данными проведено в табл. 1. Результаты расчетов показывают, что в рамках средней погрешности $\Delta H_{f\ \text{эксп}}^0$ (8—12 кДж/моль) значения $E_s$ радикалов 2-й группы с простыми алкильными заместителями определяются только природой радикалов. Иными словами, величины $E_s$ радикалов $R_2C=C\dot{C}R_2$, $RC\equiv C\dot{C}R_2$, $R-C_6H_4\dot{C}R_2$ можно полагать не зависящими от вида алкила R, и считать их параметрами схемы А. Соответственно, в табл. 2 они приведены наряду с другими параметрами. Это открывает возможность расчета $\Delta H_f^\circ$ СР указанных типов и энергий диссоциации связей в соответствующих молекулах.

Здесь, в частности, интересно отметить, что по нашим оценкам, приведенным на основании экспериментальных данных из [56] и приведенного там же набора вкладов групп, величины $E_s$ бутадиена и его метилзамещенных также слабо зависят от введения заместителей и варьируются в пределах 4—16 кДж/моль. Если заместителями R являются функциональные группы или галогены, то имеет место существенная зависимость $E_s$ радикалов от вида и числа этих заместителей. Интересно, что $E_s$ радикалов циклопропенила, циклопентадиенила и циклогептатриенила, в которых сопряжение распространяется по всему кольцу, с хорошей точностью соответствуют следующей закономерности:

$$E_s,\ \text{кДж/моль} = 19{,}1(n-1),$$

где $n$ — число атомов углерода в кольце.

Величины $E_s$ радикалов $C_6H_5C(O)$ и $C_6H_5C(O)O$ в рамках погрешности значений $\Delta H_{f\ \text{эксп}}^0$ можно считать равными нулю. Этот факт указывает на отсутствие сопряжения неспаренного электрона групп C(O) и C(O)O с π-электронами фенильного кольца. Проведенный анализ свидетельствует о сомнительности величин $\Delta H^0{}_{\text{эксп}}$ радикалов $(CH_3)_2C=C\dot{H}H_2$ и $C_6H_5S$. Действительно, в первом случае имеющаяся величина не только не соответствует расчетной, но также существенно отличается от $\Delta H_{f\ \text{эксп}}^0$ радикала $H_2C=C\dot{H}(CH_3)_2$. Но структуры $H_2C=C\dot{H}(CH_3)_2$ и $(CH_3)_2C=$

$=CHC\dot{H}_2$ соответствуют двум предельным структурам одного и того же радикала, которые характеризуются одинаковыми энергиями [7]. Во втором случае величина $E_s$, полученная на основании приведенного в табл. 1 значения $\Delta H_f^\circ(C_6H_5S^\cdot)_{эксп}$ оказывается положительной, что противоречит ее физическому смыслу.

В [7] отмечено, что различные предельные структуры пропаргильных радикалов должны соответствовать различным энергиям. Имеющиеся экспериментальные данные для радикалов $CH_3C{=}C\dot{C}H_2$ и $CH_2{=}C{=}\dot{C}CH_3$ указывают, что энергии этих структур отличаются на ~20 кДж/моль, что лишь в 1,5—2 раза превышает погрешность измерения величины $\Delta H_f^\circ$ СР.

Рассчитанные по схеме А значения $\Delta H_f^\circ$ пар предельных структур $CH_3$-замещенных аллильных радикалов различаются на 1—2 кДж/моль. По-видимому, это связано с погрешностями параметров схемы А. Полученные результаты позволяют констатировать следующую закономерность изменения $E_s$. При увеличении числа заместителей с сопряженными связями в радикале $CH_3$ величина $E_s$ возрастает по абсолютной величине. Это можно проследить на примере радикалов $CH_2{=}CH\dot{C}H_2$ и $(CH_2{=}CH)_2\dot{C}H$, а также $C_6H_5\dot{C}H_2$, $(C_6H_5)_2\dot{C}H$ и $(C_6H_5)_3\dot{C}$. Однако природа радикального центра, по-видимому, может в значительной степени сказываться на характере сопряжения в радикалах. Так, значения $E_s$ радикалов $C_6H_5N^\cdot H$ и $(C_6H_5)_2N^\cdot$ не подчиняются отмеченной выше закономерности.

Приведенные в настоящей работе широкие сопоставления имеющихся экспериментальных данных по $\Delta H_f^\circ$ СР с рассчитанными на основании предложенной методики показывают их практическое (в пределах точности экспериментального определения $\Delta H_f^\circ$ СР) совпадение. Таким образом, представленный фонд экспериментальных данных по $\Delta H_f^\circ$ СР и развитую методику расчета этих величин можно рекомендовать для широкого использования в практике термохимических расчетов различного уровня. Следует также отметить необходимость улучшения точности и надежности экспериментальных исследований $\Delta H_f^\circ$ СР.

Данная работа является продолжением цикла предшествующих исследований, описанных в сообщениях [2—6, 12]. В ходе проделанной работы был собран и проанализирован весь фонд имеющихся в литературе данных по $\Delta H_f^\circ(R^\cdot)$. На базе этого фонда в рамках аддитивно-группового подхода развит метод расчета $\Delta H_f^\circ(R^\cdot)$, охватывающий практически все классы радикалов, представленные в фонде. Особое внимание было обращено на количественный анализ и учет влияния свободной валентности на ближнее окружение в радикале [2, 3]. Это позволило обосновать различные приближения указанного метода [2, 3, 11]. Для различных классов радикалов были разработаны способы количественного учета специфических особенностей их строения.

В настоящее время прослежено влияние на $\Delta H_f^\circ(R^\cdot)$ невалентных взаимодействий полярных заместителей [5], напряжений в несопряженных циклорадикалах [6], делокализации свободного электрона в сопряженных радикалах (данная работа). Развитие метода расчета $\Delta H_f^\circ(R^\cdot)$ различной химической природы открывает дополнительные возможности: во-первых, для анализа энергетической и кинетической картины конкретных процессов; во-вторых, для оценки надежности численных термохимических и кинетических данных; в-третьих, для анализа возможных альтернативных путей превращений молекул через оценку энергий диссоциации всех имеющихся в молекуле связей.

## Список литературы


1. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
2. *Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Павлинов Л. И. и др.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 6. С. 1433.
3. *Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 1074.
4. *Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А.* // Там же. 1984. № 6. С. 1335.
5. *Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Корсунский Б. Л.* // Там же. 1984. № 7. С. 1550.
6. *Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А.* // Там же. 1986. № 5. С. 1121.
7. *Нонхибел Д., Уолтон Дж.* Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
8. *Пальм В. А.* Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. шк., 1974.
9. *McMillen D., Colden D.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 493.
10. *Лебедев Ю. А., Орлов Ю. Д., Кнобель Ю. К.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 137.
11. *Орлов Ю. Д.* // Расчет параметров уравнения Аррениуса реакций термической диссоциации многоатомных молекул в газовой фазе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Калинин: КГУ, 1984. 193 с.
12. *Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1977. С. 2.
13. *King K. D.* // Int. J. Chem. Kinet. 1978. V. 10. № 6. P. 545.
14. *Ngnyen T. T., King K. D.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 21. P. 3130.
15. *King K. D., Ngyen T. T.* // Int. J. Chem. Kinet. 1981. V. 13. № 3. P. 255.
16. *King K. D.* // Ibid. 1977. V. 9. № 6. P. 907.
17. *Holmes J. L., Lossing F. P.* // Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Processes. 1984. V. 58. P. 113.
18. *Ван-Чин-Сян Ю. Я.* Термохимия органических пероксидов и их полупродуктов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
19. *Tsang W.* // Int. J. Chem. Kinet. 1973. V. 5. P. 929.
20. *O'Neal H. E., Benson S. W.* Free Radicals/Ed. by K. Kochi. V. II. N. Y.: Wiley. 1973. P. 275.
21. *Collin G. J.* // Rev. Chem. Intermediates. 1987. V. 7. № 4. P. 301.
22. *Lossing F. P., Traeger J. C.* // Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Processes. 1976. V. 19. P. 9.
23. *Rodgers A. S., Wu M. C. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 6913.
24. *Okaes J. M., Jones M. E., Blevbaum V. M., Elisson G. B.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 24. P. 4810.
25. *Alfassi Z. B., Golden D. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. B. № 2. P. 319.
26. *Alfassi Z. B., Golden D. M.* // Int. J. Chem. Kinet. 1973. V. 5. № 2. P. 295.
27. *Crawford R. J., Lutener S. B., Cocheroft R. D.* // Can. J. Chem. 1976. V. 54. № 21. P. 3364.
28. *Steinkrunger F. J., Rowland F. S.* // Z. Phys. Chem. 1981. B. 85. № 2. S. 136à.
29. *Alfassi Z. B., Golden D. M., Benson S. W.* // Int. J. Chem. Kinet. 1973. V. 5. № 1. P. 155.
30. *Harland P. W., Franklin J. L.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 5. P. 1621.
31. *Shum L., Benson S. W.* // Int. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17. № 7. P. 749.
32. *De Fress D. J., McIver R. T., Hehre W. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 10. P. 3334.
33. *Furugama S., Golden D. M., Benson S. W.* // Int. J. Chem. Kinet. 1971. V. 3. P. 237.
34. *James D., Suart R.* // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 2752.
35. *Vincow G., Dauben H. J., Hunter R. F., Holland W. V.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 2823.
36. *Burkey T. J., Majewski M., Griller D.* // Ibid. 1986. V. 108. P. 2218.
37. *Rossi M., Golden D. M.* // Ibid. 1979. V. 101. № 5. P. 1230.
38. *Larson C. W., Mc Millen D. F., Golden D. M.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 22. P. 4809.
39. *Hayashibara K., Kruppa G. H., Beauchamp J. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 8. P. 5441.
40. *Robaugh D. A., Steun S. E.* // Int. J. Chem. Kinet. 1981. V. 13. № 5. P. 445.
41. *Meot-Ner M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 1. P. 5.
42. *Tsang W.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 2487.
43. *Rossi M. J., McMillen D., Golden D. N.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 21. P. 5031.
44. *Colussi A. J., Zabel F., Benson S. W.* // Int. J. Chem. Kinet. 1977. V. 9. № 2. P. 161.
45. *Friedrich L. E.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. № 21. P. 3851.
46. *Carson A. S., Fine D. H., Grey P., Laye P. G.* // J. Chem. Soc. B. 1971. № 8. P. 1611.
47. *Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др.* Энергии разрыва химиче-

ских связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Изд-во АН СССР. 1962.
48. *Choo K. Y., Golden D. M., Bensin S. W.* // Int. J. Chem. Kinet. 1975. V. 7. № 5. P. 713.
49. *Colussi A. J., Benson S. W.* // Ibid. 1977. V. 9. № 2. P. 295.
50. *Benson S. W.* // Chem. Rev. 1978. V. 78. № 1. P. 23.
51. *Steele W. V.* // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. № 5. P. 441.
52. *Barton B. D., Stein S. E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 8. P. 1755.
53. *Bird K. J., Chan A. W. K., Crow W. D.* // Austral. J. Chem. 1976. V. 29. № 10. P. 2281.
54. *Martin G., Costi S.* // React. Kinet. and Catal. Lett. 1981. V. 17. № 1–2. P. 175.
55. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
56. *Cox J. D., Pileher G.* Thermochemistry of organic and Organometallic. compounds. L.; N. Y.: Acad. Press, 1974.

Тверской государственный университет
Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
6.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## *ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ*

УДК 546.32'131'246

© 1991 г.

*Трифонов К. И., Постнов И. И., Десятник В. Н.*

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ ХЛОРИД КАЛИЯ — КАРБОНАТ КАЛИЯ

Методом максимального давления в пузырьке газа и относительным капиллярным методом определены температурные и концентрационные зависимости плотности, поверхностного натяжения и удельной электропроводности расплавов продуктов взаимодействия хлорида калия с карбонатом калия в широком диапазоне температур. С помощью полученных экспериментальных данных рассчитаны значения мольных объемов, молярной электропроводности и энергии активации ионной миграции. По приведенным в литературе диаграммам плавкости системы KCl — $K_2CO_3$ рассчитаны активности и коэффициенты активностей компонентов бинарных расплавов. На основании анализа выявленных зависимостей изменения свойств, определенных в работе, от концентрации компонентов высказаны предположения о процессах комплексообразования в изученных расплавах.

Последние десятилетия расплавленные соли и их смеси, характеризующиеся сильным межионным взаимодействием, являются объектом повышенного интереса ввиду возрастающего применения их не только в широко известных, но и в новых нетрадиционных областях [1]. Исследование влияния различных факторов на структуру ионных расплавов, проявляющегося в изменении их физико-химических свойств, позволяет углубить наши представления о строении этого класса жидкостей и тем самым расширить сферу их практического использования.

В данной работе излагаются результаты экспериментального изучения плотности, поверхностного натяжения и удельной электропроводности бинарных расплавов системы хлорид калия — карбонат калия, приводятся расчетные данные по мольному объему, молярной электропроводности, активностям и коэффициентам активностей компонентов.

Для исследования применяли хлорид и карбонат калия марки «х.ч.». Хлорид калия переплавляли и затем очищали от примесей методом зонной плавки. Карбонат калия сушили при постепенном повышении температуры до 453—473 К с последующей выдержкой в течение 8—10 ч.

Диаграмма плавкости системы KCl — $K_2CO_3$ является простой эвтектической [2—6], что позволяет рассчитать термодинамическую активность

*Таблица 1*

**Активности $a$ и коэффициенты активностей $\gamma$ компонентов системы KCl – $K_2CO_3$**

| $K_2CO_3$, мол.% | $T_к$, К | Литература | $a_{KCl}$ | $a_{K_2CO_3}$ | $\gamma_{KCl}$ | $\gamma_{K_2CO_3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 1047 | [2] | 1 | 0 | 1 | – |
| 5,65 | 1023 | [2] | 0,932 | 0,061 | 0,988 | 1,078 |
| 15,24 | 988 | [2] | 0,839 | 0,175 | 0,989 | 1,151 |
| 17,65 | 971 | [3] | 0,796 | 0,229 | 0,966 | 1,297 |
| 21,21 | 961 | [3] | 0,771 | 0,260 | 0,979 | 1,228 |
| 25,00 | 948 | [3] | 0,740 | 0,299 | 0,987 | 1,196 |
| 26,45 | 933 | [2] | 0,706 | 0,343 | 0,960 | 1,295 |
| 29,03 | 931 | [3] | 0,701 | 0,349 | 0,988 | 1,202 |
| 33,33 | 915 | [3] | 0,666 | 0,391 | 0,999 | 1,173 |
| 35,04 | 909 | [2] | 0,653 | 0,449 | 1,005 | 1,280 |
| 37,46 | 896 | [3] | 0,635 | 0,427 | 1,015 | 1,189 |
| 37,93 | 904 | [3] | 0,623 | 0,440 | 1,004 | 1,160 |
| 42,86 | 933 | [3] | 0,579 | 0,490 | 1,014 | 1,144 |
| 48,15 | 971 | [3] | 0,518 | 0,561 | 0,999 | 1,164 |
| 50,00 | 971 | [2] | 0,518 | 0,561 | 1,035 | 1,122 |
| 55,74 | 997 | [2] | 0,470 | 0,612 | 1,061 | 1,098 |
| 68,33 | 1051 | [2] | 0,356 | 0,725 | 1,123 | 1,061 |
| 75,35 | 1077 | [2] | 0,292 | 0,783 | 1,185 | 1,039 |
| 83,31 | 1106 | [4] | 0,213 | 0,849 | 1,278 | 1,019 |
| 84,28 | 1112 | [4] | 0,196 | 0,863 | 1,246 | 1,024 |
| 85,78 | 1114 | [4] | 0,189 | 0,868 | 1,332 | 1,012 |
| 88,83 | 1130 | [4] | 0,141 | 0,906 | 1,264 | 1,020 |
| 90,95 | 1138 | [4] | 0,117 | 0,925 | 1,298 | 1,017 |
| 91,11 | 1139 | [2] | 0,114 | 0,928 | 1,285 | 1,018 |
| 92,23 | 1142 | [4] | 0,105 | 0,934 | 1,357 | 1,013 |
| 96,02 | 1156 | [4] | 0,061 | 0,966 | 1,531 | 1,006 |
| 100 | 1169 | [2] | 0 | 1 | – | 1 |

компонентов по данным их ликвидуса с привлечением для этой цели уравнения Шредера

$$\ln a = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T_0}^{T}\Delta C_p\, dT, \qquad (1)$$

где $a$ — активность; $\Delta H$ — энтальпия плавления кристаллизующегося компонента; $T_0$ и $T$ — температуры кристаллизации компонента соответственно в чистом виде и бинарной смеси; $\Delta C_p$ — разность теплоемкостей кристаллизующегося компонента в твердом и жидком состоянии. Активность первого компонента на линии ликвидуса второго (и наоборот) оценивалась по уравнению Даркена [7]

$$\ln\frac{a_1}{x_1} = -\frac{x_2}{x_1}\ln\frac{a_2}{x_2} - \int_1^{x_1}\frac{\ln(a_2/x_2)}{x_1^2}\,dx, \qquad (2)$$

где $a_1$ и $a_2$ — активности компонентов; $x_1$ и $x_2$ — их мольнодолевые концентрации. Данные для расчетов были привлечены из работ [8—11].

Результаты вычислений активностей и коэффициентов активностей компонентов бинарных расплавов системы KCl – $K_2CO_3$ представлены в табл. 1 ($T_k$ — температура кристаллизации) и иллюстрируются рис. 1.

Плотность и поверхностное натяжение изучали методом максимального давления в пузырьке газа (гелия), используя капилляры из никеля. Ни-

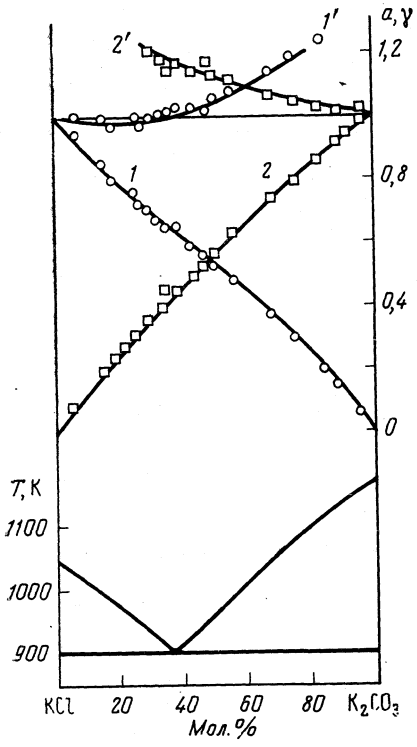



Рис. 1

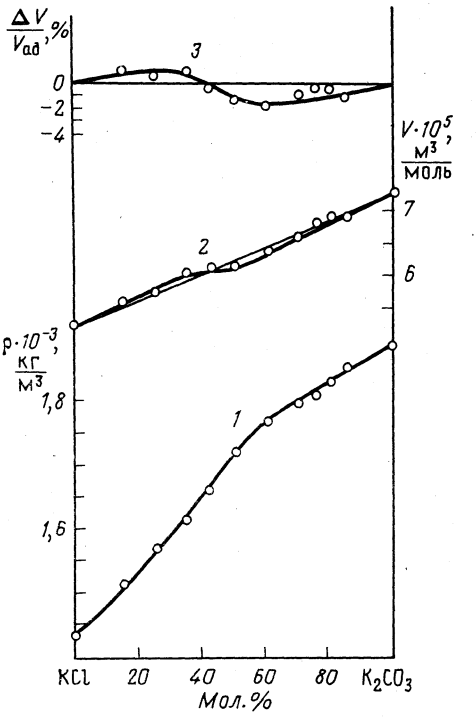



Рис. 2

Рис. 1. Активности (*1*, *2*), коэффициенты активности (*1′*, *2′*) компонентов расплавов бинарной системы KCl – $K_2CO_3$: *1* и *1′* – KCl; *2* и *2′* – $K_2CO_3$

Рис. 2. Объемные свойства расплавов системы KCl – $K_2CO_3$ при 1200 К: *1* – изотерма плотности, *2* – изотерма мольного объема, *3* – относительное отклонение мольного объема от аддитивности

кель хорошо смачивается расплавленными хлоридами и карбонатами [12, 13], что позволяет не учитывать в расчетах краевой угол смачивания. Глубину погружения капилляра в расплав регулировали с помощью микровинта. Высоту столба манометрической жидкости, в качестве которой использовали обезгаженное трансформаторное масло, измеряли посредством катетометра КМ-6 с точностью 0,01 мм. При расчетах вносили поправки на температурное расширение капилляра и глубину его погружения в расплав.

Результаты измерений плотности и поверхностного натяжения изученных расплавов были обработаны методом наименьших квадратов в виде уравнений

$$\rho = a - bT, \tag{3}$$

$$\sigma = \sigma_0 - cT, \tag{4}$$

где $\rho$ — плотность, кг/м³; $\sigma$ — поверхностное натяжение, мДж/м²; $a$, $b$, $c$ и $\sigma_0$ — коэффициенты уравнений. Погрешность измерений с уровнем вероятности 0,95 составляет 1,5 и 3,0% соответственно для значений плотности и поверхностного натяжения.

В табл. 2 и 3 приведены коэффициенты уравнений температурной зависимости плотности и поверхностного натяжения соответственно.

*Таблица 2*

**Коэффициенты уравнения (3) температурной зависимости плотности расплавов бинарной системы KCl – $K_2CO_3$ ($S$ – стандартное отклонение)**

| $K_2CO_3$, мол.% | $a \cdot 10^{-3}$ | $b$ | $S$ | $\Delta T$, К |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2,1359 | 0,5831 | 1 | 1060–1200 |
| 15 | 2,2341 | 0,6013 | 2 | 1025–1105 |
| 25 | 2,2306 | 0,5499 | 3 | 958–1215 |
| 35 | 2,3581 | 0,6195 | 2 | 910–1093 |
| 42 | 2,3722 | 0,5885 | 2 | 963–1170 |
| 50 | 2,3917 | 0,5599 | 1 | 980–1089 |
| 60 | 2,4343 | 0,5554 | 1 | 1084–1210 |
| 70 | 2,3129 | 0,4312 | 2 | 1065–1212 |
| 85 | 2,3032 | 0,3729 | 2 | 1127–1198 |
| 100 | 2,4141 | 0,4421 | 1 | 1180–1280 |

*Таблица 3*

**Коэффициенты уравнения (4) температурной зависимости поверхностного натяжения расплавов в бинарной системе KCl – $K_2CO_3$**

| $K_2CO_3$, мол.% | $\sigma_0$ | $c \cdot 10^2$ | $S$ | $\Delta T$, К |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 181,4 | 7,70 | 0,2 | 1053–1243 |
| 15 | 160,91 | 5,35 | 0,4 | 1132–1252 |
| 25 | 195,55 | 8,40 | 0,6 | 1008–1265 |
| 35 | 227.62 | 10,49 | 0,2 | 1090–1190 |
| 42 | 216,30 | 8,71 | 0,8 | 1013–1220 |
| 50 | 229,81 | 9,22 | 0,6 | 1081–1236 |
| 60 | 230,40 | 8,66 | 1,0 | 1134–1260 |
| 70 | 260.39 | 10,80 | 1,1 | 1127–1259 |
| 75 | 202,20 | 5,46 | 1,2 | 1147–1258 |
| 85 | 252,34 | 8,50 | 0,7 | 1208–1256 |
| 100 | 241,1 | 6,14 | 0,2 | 1173–1308 |

Здесь же представлены результаты расчетов мольного объема изученных бинарных расплавов и относительного отклонения их от аддитивных значений. На рис. 2 изображены концентрационные зависимости плотности, мольного объема и его отклонений от аддитивности. Рисунок 3 иллюстрирует концентрационную зависимость поверхностного натяжения расплавов изученной системы.

Удельную электропроводность расплавов измеряли относительным капиллярным методом на частоте 50 кГц при помощи моста переменного тока Р 568. Напряжение, подаваемое на электроды, не превышало 50 мВ. Материалом для капилляра служила спеченная окись бериллия, электроды были изготовлены из никеля. Постоянную капилляра определяли по расплавленному хлориду калия в интервале 1073–1330 К.

Значения удельной электропроводности, полученные в результате измерений, были обработаны методом наименьших квадратов в виде полинома второй степени

$$\varkappa = d + eT + fT^2, \qquad (5)$$

где $\varkappa$ – удельная электропроводность, См·м$^{-1}$; $d$, e, $f$ – коэффициенты уравнения. Относительная ошибка для удельной электропроводности с до-

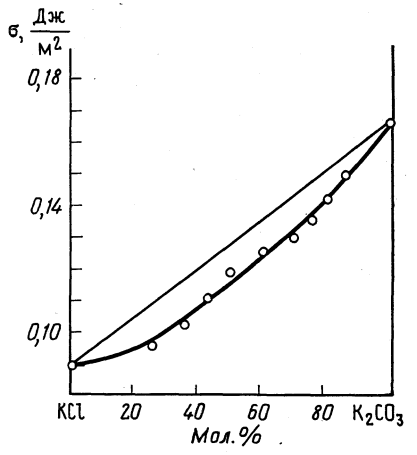



Рис. 3

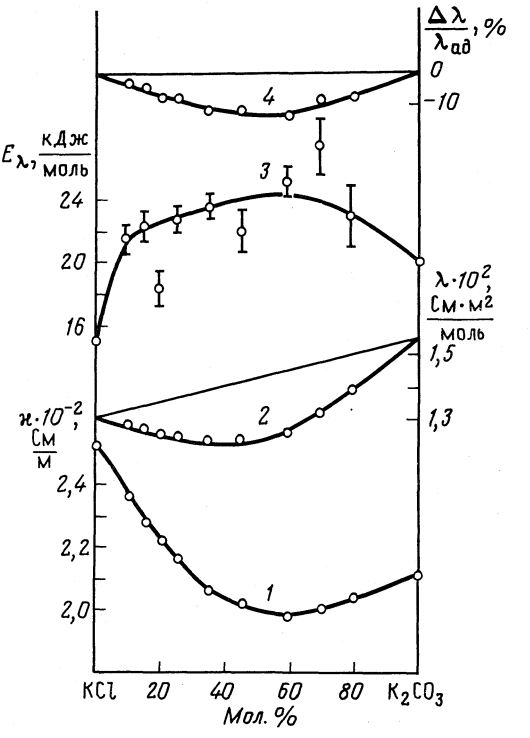



Рис. 4

Рис. 3. Поверхностное натяжение расплавов системы KCl – $K_2CO_3$ при 1200 К

Рис. 4. Транспортные свойства расплавов системы KCl – $K_2CO_3$ при 1200 К: *1*, *2* – изотермы удельной и молярной электропроводности соответственно, *3* – энергия активации молярной электропроводности, *4* – относительное отклонение молярной электропроводности от аддитивности

верительной вероятностью 0,95 составляет 3%. Значения молярной электропроводности, полученные в привлечением данных по плотности расплавов, аппроксимированы в виде экспоненциального уравнения

$$\lambda = A_\lambda \exp(-E_\lambda/RT), \qquad (6)$$

где $\lambda$ – молярная электропроводность, См·м²·моль$^{-1}$; $E_\lambda$ – энергия активации ионной миграции, кДж/моль; $A_\lambda$ – коэффициент уравнения.

В табл. 4 приведены коэффициенты уравнений температурной зависимости удельной и молярной электропроводности, энергия активации ионной миграции и значения относительных отклонений молярной электропроводности от аддитивности. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости определенных в работе транспортных характеристик изученных расплавов.

Совместное рассмотрение экспериментально определенных физико-химических свойств изученных расплавов и характеристик, полученных расчетными методами, а также отклонений от аддитивности, представленных в таблицах и на рисунках, позволяют высказать определенные суждения о характере процессов, протекающих при образовании бинарных расплавов из индивидуальных компонентов и связанных со структурными преобразованиями в строении расплавленной фазы. Возможность образо-

*Таблица 4*

**Коэффициенты уравнений (5) и (6) температурной зависимости удельной и молярной электропроводности расплавов бинарной системы KCl – $K_2CO_3$**

| $K_2CO_3$, мол.% | $-d\cdot10^{-2}$ | $e$ | $-f\cdot10^4$ | $S(5)$ | $A_\lambda\cdot10$ | $E_\lambda$ | $S\cdot10^4$ (6) | $\Delta T$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3,9900 | 0,9022 | 3,000 | 0,3 | 0,5828 | 14,922 | 0,1 | 1063–1198 |
| 10 | 4,4972 | 0,8376 | 2,2249 | 0,3 | 1,1036 | 21,516 | 0,3 | 1023–1233 |
| 15 | 8,2358 | 1,4785 | 5,0209 | 0,1 | 1,1636 | 22,115 | 0,4 | 1053–1233 |
| 20 | 5,3060 | 1,0481 | 3,5120 | 0,2 | 0,7717 | 18,145 | 0,7 | 973–1253 |
| 25 | 1,9456 | 0,3498 | 0,0622 | 0,1 | 1,1709 | 22,369 | 0,4 | 1013–1233 |
| 35 | 4,9665 | 0,9446 | 2,9923 | 0,0 | 1,2774 | 23,301 | 1,3 | 973–1183 |
| 45 | 7,2601 | 1,3194 | 4,5456 | 0,1 | 1,1060 | 21,847 | 1,0 | 1003–1233 |
| 60 | 5,3447 | 0,9055 | 2,4634 | 0,2 | 1,4681 | 24,521 | 0,4 | 1053–1253 |
| 70 | 12,8204 | 2,1280 | 7,4489 | 0,3 | 2,1096 | 27,605 | 2,2 | 1073–1253 |
| 80 | −65,607 | −11,269 | −49,781 | 1,7 | 1,3559 | 22,753 | 0,4 | 1123–1203 |
| 100 | 3,1977 | 5,893 | 1,2237 | 0,0 | 1,070 | 19,279 | 0,3 | 1180–1280 |

*Таблица 5*

**Энергии (кДж/г-ион) псевдокристаллических решеток $E_п$, связи частиц в комплексных анионах $E_к$ и связи катионов $K^+$ второй координационной сферы с ассоциатами $E_{K+}$**

| Соединение (смесь) | $E_п$ | $E_к$ | | $E_{K+}$ |
|---|---|---|---|---|
| KCl | 598 | $KCl_4^{3-}$, | 228 | 123 |
| $K_2CO_3$ | 1255 | $[K(CO_3)_2]^{3-}$, | 375 | 293 |
| KCl–$K_2CO_3$ | | $[KCl(CO_3)]^{2-}$, | 403 | |
| | | $[KCl_2(CO_3)]^{3-}$, | 331 | |

вания и присутствия в расплаве ионных группировок различной степени сложности строения и заряда должна определять в конечном итоге своеобразный ход концентрационной зависимости физико-химических свойств.

Для индивидуального расплава хлорида калия наиболее характерно наличие автокомплексных анионов $KCl_n^{1-n}$, окруженных катионами $K^+$ во второй координационной сфере [14]. Строение расплавов индивидуальных карбонатов, проведенное рентгеноструктурным и нейтронографическим методами [15, 16], описывается присутствием энергетически устойчивых и термически стабильных анионов $CO_3^{2-}$, способных к более высокому уровню ассоциации [11]. Проведенные расчеты энергетических характеристик [17] различных структурных ионных образований (табл. 5) указывают на значительную вероятность существования в индивидуальных и смешанных расплавах хлорида и карбоната калия таких комплексных анионов, как $KCl_4^{3-}$, $[K(CO_3)_2]^{3-}$, $[KCl_2(CO_3)]^{3-}$.

В рамках приводимой структурной модели отрицательные отклонения молярной электропроводности от аддитивных величин можно объяснить следующим образом. Добавление карбоната к индивидуальному расплаву хлорида калия должно сопровождаться образованием более сложных хлоридно-карбонатных комплексных анионов, для которых связь с катионами $K^+$ второй координационной сферы более прочная, нежели в индивидуальном хлориде калия, что в итоге уменьшает перенос электричества

ионами $K^+$. Это предположение подтверждает рост энергии активации ионной миграции в интервале концентраций 0—10 мол.% $K_2CO_3$.

Предэкспоненциальный множитель $A_\lambda$ (уравнение (6)), связанный с энтропией активации ионной миграции, в смешанных расплавах характеризуется повышенными значениями по отношению к расплавам индивидуальных солей. Последнее может означать, что наряду с образованием комплексных ионов происходит разрыхление структуры расплава, что находит свое отражение и в относительном возрастании молярного объема.

Последующее увеличение концентрации карбоната калия в исходной смеси должно инициировать процесс диссоциации ранее образовавшихся сложных хлоридно-карбонатных структур типа $[KCl_2(CO_3)]^{3-}$ и одновременно способствовать накоплению более простых и устойчивых хлоридно-карбонатных анионов. Предельные отклонения значений мольного объема, молярной электропроводности, энергии активации ионной миграции от аддитивности, достигаемые в области составов 40—60 мол.% карбоната калия, могут служить свидетельством полноты протекания этих процессов.

Интервал более высоких содержаний карбоната калия характеризуется снижением величины относительных отклонений физико-химических свойств от аддитивного хода, что позволяет предположить дальнейшее усиление конкуренции между комплексообразователями и, как следствие, снижение доли сложных ионных структур.

**Список литературы**


1. *Lovering Ed., David G. I., Robert Gale* // Molten Salt Thechniques. V. 1. N. Y.; L.: Plenum Press, 1983. 272 p.
2. *Amadori M.* // Atti Acad. Lincei. 1913. V. 22. № 2. P. 366.
3. *Радищев В. П.* // Журн. общ. химии. 1933. Т. 3. № 4. С. 852.
4. *Sackur O.* // Z. Electrochem. und angew. phys. Chem. 1910. B. 16. № 5. S. 649.
5. *Landolt-Börnstein.* Physikatisch-chemische Tabellen. B.: Springer-Verlag, 1923. 607 p.
6. *Kordes E.* // Z. anorg. und allgem. Chem. 1927. B. 167. S. 97.
7. *Darken L. S., Gurry R. W.* // Physical Chemistry of Metals. L.: Mc Graw-Hill, 1953. 535 p.
8. *Dworkin A. S., Bredig M. A.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 269; 1963. V. 67. P. 697, 2499.
9. Свойства неорганических соединений. Справочник/Под ред. А. И. Ефимова, Л. П. Белоруковой, И. В. Васильевой, В. П. Чечева. Л.: Химия, 1983. 392 с.
10. JANAF Thermochemical Tables, Michigan US, Department of Commerce/National Bureau of Standarts // Institute for Applied Technology, 1965—68, Juni, 1971.
11. *Janz G. J., Neuenschwander F., Kelly F. J.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 841.
12. *Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А.* Физическая химия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1957. 359 с.
13. *Моисеев Г. К., Степанов Г. К.* Тр. Ин-та электрохимии. УФАН СССР. Свердловск, 1966. Вып. 8. С. 103—112.
14. *Смирнов М. В., Хохлов В. А., Антонов А. А.* Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979. 102 с.
15. *Zarzycki J.* // Discuss. Faraday. Soc. 1961. V. 32. P. 38.
16. *Furukawa K.* // Ibid. 1961. V. 32. P. 53.
17. *Смирнов М. В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 248 с.



Поступила в редакцию
19.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 543.51

© 1991 г.

*Бутман М. Ф., Вальков П. Г., Краснов К. С., Краснов А. В.*

# ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ БАРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения определены температурные зависимости давлений металлов над сплавом Ba – Al ($N_{Ba}$=0,2). По экспериментальным данным рассчитаны энтальпии сублимации Ba и Al из сплава, а также энтальпия образования интерметаллического соединения $BaAl_4$.

Среди различных составов барий-алюминиевого сплава наиболее широкое применение нашел состав, соответствующий области существования интерметаллического соединения $BaAl_4$. Термодинамика сублимации $BaAl_4$ изучена неполно, особенно при температурах начала интенсивного распыления бария (1300–1350 К). Сведения о давлении пара бария над твердым $BaAl_4$ содержатся лишь в работе [1] для интервала 930–1030 К. Использованный в [1] метод Беккера (давление $p$(Ba) над сплавом рассчитывалось по величине тока эмиссии с вольфрамовой нити, на которую конденсировался испаряемый металл) по ряду причин, таких, как косвенность метода, испарение с открытой поверхности, неопределенность коэффициента конденсации, нельзя признать достаточно надежным. В жидком состоянии сплав $BaAl_4$ исследован в [2]: по измеренному методом Кнудсена давлению пара бария вычислена активность бария в сплаве. Недостатком обоих интегральных методов [1] и [2] является невозможность получения информации о термодинамических свойствах второго компонента сплава – алюминия.

С целью определения энтальпий сублимации обоих металлов из твердого сплава и их парциальных давлений в данной работе использован метод Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения.

В использованном методе давление пара атомов или молекул определенного сорта ($p_i$) связано с интенсивностью соответствующего им ионного тока ($I_i$) соотношением

$$p_i = \frac{k}{\sigma_i \beta_i s} I_i T, \qquad (1)$$

где $k$ – константа чувствительности прибора, $\sigma_i$ – сечение ионизации частицы, $\beta_i$ – природная распространенность изотопа, $s$ – площадь эффузионного отверстия.

С учетом (1) уравнения Клаузиуса – Клапейрона в интегральной форме для сублимации бария и алюминия из сплава примут соответственно вид

$$\ln I(Ba^+) T = a/T + b, \qquad (2)$$

где

$$a=-\Delta_s H(\mathrm{Ba},\ T)/R, \tag{2а}$$

$$b=\Delta_s S(\mathrm{Ba},\ T)/R-\ln(k/\sigma_{\mathrm{Ba}}\beta_{\mathrm{Ba}}s), \tag{2б}$$

$$\ln I(\mathrm{Al}^+)T=a'/T+b', \tag{3}$$

$$a'=-\Delta_s H(\mathrm{Al},\ T)/R, \tag{3а}$$

$$b'=\Delta_s S(\mathrm{Al},\ T)/R-\ln(k/\sigma_{\mathrm{Al}}s). \tag{3б}$$

Для определения давления компонентов над сплавом применена методика с использованием двухкамерного эффузионного испарителя, когда в одну из камер загружается сплав, а в другую — чистый металл. Суть методики заключается в измерении отношения интенсивностей ионных токов металла, испаряющегося из сплава ($I$) и из чистого металла ($I^0$).

Выбрав в качестве стандарта металлический барий, поскольку Ba является основным компонентом пара над сплавом, имеем

$$p(\mathrm{Ba})=\alpha\frac{I(\mathrm{Ba}^+)}{I^0(\mathrm{Ba}^+)}p^0(\mathrm{Ba}), \tag{4}$$

где $\alpha=s^0/s$ — коэффициент, учитывающий различия в сечениях эффузионных отверстий: определяется в отдельном эксперименте, когда в обеих камерах находится одинаковый препарат. Получив значения $p(\mathrm{Ba})$ для нескольких температур, по уравнению

$$\ln p(\mathrm{Ba})=a/T+B \tag{5}$$

можно рассчитать коэффициент $B$ температурной зависимости давления бария над сплавом [1].

В свою очередь коэффициент $B'$ зависимости

$$\ln p(\mathrm{Al})=a'/T+B' \tag{6}$$

рассчитывается по формуле

$$B'=b'+B-b+\ln(\sigma_{\mathrm{Ba}}\beta_{\mathrm{Ba}}/\sigma_{\mathrm{Al}}), \tag{7}$$

получаемой с учетом уравнений (2б) и (3б). Причем формула (7) будет справедлива, если интенсивности ионных токов бария и алюминия изменяются при одинаковых условиях ($k$=const).

## Экспериментальная часть

Работу проводили на масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных исследований. Массивный блок испарителя, изготовленный из нержавеющей стали, имел два отсека для помещения в них эффузионных ячеек. Блок нагревали до необходимой температуры печью сопротивления. Ячейки изготавливали из тантала с отношением поверхности испарения к площади эффузионного отверстия ~400.

Блок с ячейками можно было перемещать в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной оси молекулярного пучка и, таким образом, независимо регистрировать частицы, эффундирующие либо из одной, либо из другой ячейки. Расстояние между отверстиями ячеек выбиралось так, чтобы имело место полное разрешение пиков ионных токов при перемещении камер и каждый пик проходил через максимум.

Температуру блока испарителя измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20, термо-ЭДС которой регистрировали вольтметром Щ-31. Стабилизацию температуры осуществляли регулятором ВРТ-3. Калибровку термопары производили по точкам

[1] Непосредственное использование данной методики для определения обоих параметров $a$ и $B$ затруднено из-за узости температурного интервала.

**Экспериментальные результаты (I – однокамерный, II – двухкамерный эксперимент)**

| $T$, К | $\lg I(Ba^+)T$ | $T$, К | $\lg I(Al^+)T$ | $\lg I(Ba^+)T$ | $T$, К | $\alpha \frac{I(Ba^+)}{I^0(Ba^+)}$ | $\lg p(Ba)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | | | | II | |
| 1350 | 6,348 | 1322 | 4,620 | | 1305 | 1,89 | −0,018 |
| 1264 | 5,110 | 1295 | 4,343 | | 1337 | 5,58 | 0,605 |
| 1217 | 4,428 | 1267 | 4,050 | | 1353 | 6,88 | 0,771 |
| 1190 | 4,015 | 1248 | 3,874 | | 1326 | 4,00 | 0,408 |
| 1351 | 6,453 | 1315 | 4,589 | | 1307 | 2,64 | 0,138 |
| 1324 | 6,036 | 1342 | 4,800 | | 1302 | 2,44 | 0,079 |
| 1350 | 6,437 | 1275 | 4,095 | | 1290 | 2,00 | −0,064 |
| 1316 | 5,952 | 1261 | 3,976 | | 1281 | 1,58 | −0,209 |
| 1248 | 4,951 | 1245 | 3,851 | | 1271 | 1,11 | −0,410 |
| 1202 | 4,265 | 1235 | 3,745 | | 1304 | 1,17 | −0,231 |
| 1190 | 4,051 | 1302 | 4,447 | | 1318 | 2,00 | 0,069 |
| 1181 | 3,872 | 1322 | 4,613 | | 1338 | 3,24 | 0,373 |
| 1246 | 4,996 | 1336 | 4,744 | | | | |
| 1313 | 5,948 | 1342 | 4,804 | | | | |
| 1350 | 6,453 | 1296 | 4,356 | | | | |
| | | 1278 | 4,140 | | | | |
| | | 1248 | 3,863 | 5,060 | | | |
| | | 1276 | | 6,190 | | | |
| | | 1296 | | 6,403 | | | |
| | | 1270 | | 6,170 | | | |

плавления бария и хлорида цезия марки «х. ч.». Сведения о температуре плавления Ba и CsCl взяты из [3]. Температурная поправка составила в обоих случаях: $\Delta T = -7$ К.

Отделение тока ионов молекулярного пучка от фона остаточных газов осуществляли с помощью подвижной заслонки. Интенсивности ионных токов измеряли вторичным электронным умножителем и электрометрическим усилителем, что позволяло регистрировать токи до $2 \cdot 10^{-18}$ А. С целью уменьшения фона измерения токов $Ba^+$ и $Al^+$ при разных температурах проводили при ионизирующих напряжениях, близких к пороговым (~10 В) и токах эмиссии 1 мА.

*Препараты.* Исследовали: сплав альба – 44,3 масс.% Al (примеси не превышают 0,2%) и металлический барий марки «х. ч.». Для предотвращения возможного обеднения поверхностных слоев сплава легколетучим компонентом из-за его медленной диффузии из объема фазы к поверхности использовали мелкодисперсные порошки $BaAl_4$.

## Обсуждение результатов

В масс-спектре пара над твердым сплавом зарегистрированы атомные ионы $Ba^+$ в интервале 1180–1350 К и $Al^+$ – в интервале 1230–1350 К. Результаты измерений приведены в таблице (для двухкамерного эксперимента приведены результаты двух серий измерений; после каждой серии определялся коэффициент $\alpha$).

Параметры зависимостей (2) и (3) получены обработкой данных по методу наименьших квадратов

$$\lg I(Ba^+)T = -(23{,}962 \pm 0{,}586) \cdot 10^3/T + (24{,}162 \pm 0{,}462), \quad (8)$$

$$\lg I(Al^+)T = -(16{,}814 \pm 0{,}554) \cdot 10^3/T + (17{,}333 \pm 0{,}430). \quad (9)$$

Со знаком ± приведены удвоенные стандартные отклонения. Из уравнений (8) и (9) определены энтальпии сублимации металлов из сплава для среднегармонических температур

$$\Delta_s H(Ba,\ 1270\ К) = 458{,}6 \pm 11{,}2\ кДж/моль,$$

$$\Delta_s H(Al,\ 1289\ К) = 321{,}8 \pm 10{,}6\ кДж/моль.$$

С использованием величин $\lg p^0$ (Ba) [3], а также сечений ионизации атомов Ba и Al [4] по формулам (5) и (7) рассчитаны параметры $B$ и $B'$ температурных зависимостей давления металлов (Па)

$$\lg p(\mathrm{Ba}) = -(23{,}962 \pm 0{,}586) \cdot 10^3/T + (18{,}397 \pm 0{,}603), \qquad (10)$$

$$\lg p(\mathrm{Al}) = -(16{,}814 \pm 0{,}600) \cdot 10^3/T + (11{,}869 \pm 0{,}900). \qquad (11)$$

Предельные погрешности вычислены по правилу накопления ошибок, включая для уравнения (11) погрешность использования сечений ионизации Манна при измерении ионных токов вблизи порога.

Сопоставим полученные в данной работе результаты с данными [1] и [2]. Экстраполяция температурной зависимости $p$(Ba) над твердым $BaAl_4$ [1] к $T$=1270 К дает значение $\lg p(\mathrm{Ba}) = -1{,}009$. Наш результат: −0,471. При определении в [2] давления бария над жидким $BaAl_4$ при $T$=1373 К величина $\lg p$(Ba) составила 0,636. При этом отметим, что авторы [2] работали либо в точке плавления сплава, либо в близко прилегающей к ней области температур (*согласно* [5], $T_m(BaAl_4)$ заключена в интервале 1370–1380 К). С использованием полученного в данной работе уравнения (10) расчет значения $\lg p$(Ba) над твердым сплавом для $T$=1373 К дает величину 0,945. Таким образом, с учетом интервала экстраполяции и погрешностей измерений согласие результатов можно считать удовлетворительным.

Соединение $BaAl_4$ испаряется инконгруэнтно. Проведенная по уравнению Герца – Кнудсена оценка потери массы препарата сплава за счет эффузии бария за время эксперимента привела к величине ~0,1%. Этот факт, в предположении, что $BaAl_4$ имеет узкую область гомогенности, позволяет определить энтальпию гетерогенной реакции

$$BaAl_4(\text{тв}) = 4\,Al(\text{г}) + Ba(\text{г}).$$

Комбинируя уравнения (10) и (11), имеем: $\Delta_r H(T) = -2{,}303R(a+4a')$. Тогда для средней температуры исследованного интервала получаем $\Delta_r H$(1270 К) = 1745,7±20 кДж/моль. С использованием энтальпий образования газообразных Al и Ba [3] определяем величину $\Delta_f H(BaAl_4, \text{тв}, 1270\ \text{К}) = -122 \pm 20$ кДж/моль.

Ранее энтальпия образования $BaAl_4$ была определена в [1] из реакции $BaAl_4(\text{тв}) = 4\,Al(\text{ж}) + Ba(\text{г})$. Расчет на основе литературных и оцененных термодинамических функций привел к величине $\Delta_f H(BaAl_4, \text{тв}, 1000\ \text{К}) = -82$ кДж/моль. Однако это значение заслуживает критики, поскольку авторы [1] предположили в расчетах, что термодинамическая активность алюминия равна единице, хотя, как это следует из наших данных, $a$(Al) при $T$=1000 К составляет величину ~0,43.

Пересчет к стандартной температуре полученной в настоящей работе энтальпии образования сплава с использованием оцененных в [1] функций энтальпии дает $\Delta_f H(BaAl_4, \text{тв}, 298\ \text{К}) = -165 \pm 20$ кДж/моль.

### Список литературы


1. *Куличихина С. И., Никонов Б. П.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 9. С. 2168.
2. *Бурылев Б. П., Вахобов А. В., Джураев Т. Д.* // Там же. 1974. Т. 48. № 6. С. 1377.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. 3-е изд./Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1981. Т. 3. Кн. 2. 400 с.
4. *Mann J. B.* // Proc. of the Intern. Conf. on Mass Spectroscopy. Tokyo, 1972. P. 814.
5. *Мондольфо Л. Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. С. 640.



Ивановский химико-технологический институт



Поступила в редакцию
28.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 536.653

© 1991 г.

*Борисовгр М. Д., Столов А. А., Кудрявцев В. Ю., Соломонов Б. Н.*

# ЭНТАЛЬПИИ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *о,о′*-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНОЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Калориметрически при 298,15 К определены энтальпии растворения *о,о′*-ди-*трет*-бутилфенола в серии растворителей. Исходя из этих данных в соответствии с разработанным ранее подходом рассчитаны энтальпии специфического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Оценка энтальпий специфического взаимодействия проведена также ИК-спектроскопически. Путем сопоставления величин энтальпий специфического взаимодействия для *о,о′*-ди-*трет*-бутилфенола и фенола оценено влияние двух *трет*-бутильных групп на протонодонорность гидроксильной группы.

В настоящее время в калориметрии растворения разработаны подходы, позволяющие оценивать вклад специфического взаимодействия, возникающего за счет образования водородной связи между растворенным веществом и растворителем, в энтальпии растворения и сольватации [1—3]. В данной работе мы попытались изучить с их помощью способность к образованию водородной связи *о, о′*-ди-*трет*-бутилфенола (I), гидроксильная группа которого экранирована объемными заместителями. Следует отметить, что имеющиеся сведения по термодинамике образования водородных связей стерически затрудненных молекул в целом немногочисленны [4—7] и обычно ограничены константами комплексообразования. Данные по энергетике комплексообразования достаточно редки и не всегда надежны.

## Экспериментальная часть

*о,о′*-Ди-*трет*-бутилфенол (марки «ч») перегоняли над натрием в вакууме, его температура плавления (37,2° С) соответствовала литературному значению (37—38° С) [8]. Растворители (квалификации «ч») очищали и осушали по методикам [8—10]. Циклогексан и бензол кипятили над натрием и перегоняли, тетрахлорметан и ацетонитрил кипятили и перегоняли над пятиокисью фосфора и гидридом кальция. Диметилформамид подвергали азеотропной осушке бензолом и перегоняли в вакууме над гидридом кальция. Диоксан кипятили над щелочью, затем над натрием в присутствии бензофенона. Диметилсульфоксид осушали окисью бария и окончательно очищали вакуумной фракционированной перегонкой над гидридом кальция. Тетрагидрофуран кипятили и перегоняли над калием. Ацетон выдерживали над молекулярными ситами и перегоняли. Этилацетат перегоняли над пятиокисью фосфора.

Энтальпии растворения (I) определяли на изопериболическом калориметре при 298,15 К по методике, описанной в [11], в интервале концентраций растворенного вещества 0,002—0,02 М. Поскольку концентрационных зависимостей нигде, в том числе и в инертных растворителях, не наблюдалось, самоассоциация фенола исключена, и энтальпии растворения можно рассматривать как величины, определенные при бесконечном разбавлении. Кроме того, независимость энтальпий растворения от концентрации фенола означает, что не наблюдается и ассоциация его со следами

**Энтальпии растворения и специфического взаимодействия *о, о'*-ди-*трет*-бутилфенола в органических растворителях (кДж/моль), определенные калориметрическим (КМ) и ИК-спектроскопическим (ИК) методами**

| Растворитель | $\Delta H_p^{A/S}$ | $\Delta H_p^{PhCHO/S}$ | $\delta h^S_{пол}$ | $\Delta\nu_S$ | $\alpha_S$ | $-\Delta H_{вз}^{A/S}$(сп) | | | | $-\Delta H_{вз}^{PhOH/S}$(сп) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | КМ | ИК(1) | ИК(2) | ИК(3) | |
| Тетрахлорметан | 16,1 | 3,3 | 46 | 0 | 1,1 | 0 | 0 | 0 | – | 0 |
| Циклогексан | 19,7 | 10,3 | 0 | −7 | 1,1 | 1,6 | 0 | 0 | – | 0 |
| Бензол | 16,6 | 0,8 | 140 | 12 | 1,2 | 0,7 | 1,2 | 0,4 | – | 4,6 |
| Этилацетат | 12,2 | −0,8 | 105 | 90 | 2,3 | 5,2 | 8,4 | 5,4 | – | 18,4 |
| Тетрагидрофуран | 5,0 | −2,1 | 240 | 170 | 3,4 | 8,0 | 14,2 | 9,6 | – | 22,6 |
| Диоксан | 11,2 | 0,0 | 243 | 110 | 2,8 | 9,2 | 10,0 | 7,5 | 8,4 | 19,2 |
| Ацетон | 12,5 | 0,8 | 329 | 100 | 2,5 | 8,8 | 9,2 | 6,3 | – | 20,9 |
| Ацетонитрил | 17,2 | 1,7 | 276 | 80 | 2,3 | 8,4 | 7,5 | 5,4 | – | 15,5 |
| Диметилформамид | 7,1 | −1,3 | 428 | 270 | 5,8 | 13,4 | 20,5 | 16,3 | 12,2 | 26,8 |
| Диметилсульфоксид | 11,4 | 1,3 | 184 | 330 | 5,0 | 17,6 | 23,5 | 14,2 | 15,1 | 28,5 |

*Примечание.* Погрешность определения $\Delta\nu_S$ и $\alpha_S$ не превышает 10% измеряемой величины. Размерность $\alpha_S$ — $10^4$ см/ммоль, $\delta h^S_{пол}$ — Дж/см$^3$, $\Delta\nu_S$ — см$^{-1}$.

воды в органических средах, полностью связанными растворителем, находящимся в большом избытке. Отсутствие самоассоциации было также подтверждено ИК-спектроскопически, что соответствует литературным данным [4]. Погрешность определения энтальпий растворения (I) не превышала 0,4 кДж/моль (в циклогексане 0,8 кДж/моль).

Инфракрасные спектры регистрировались на приборе «SPECORD M-80». Концентрация (I) в растворах изменялась в интервале 0,05–0,20 М. Обработку спектров проводили по методике, описанной в [12].

## Обсуждение результатов

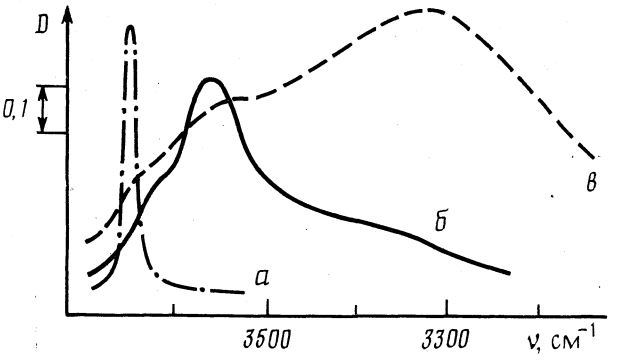
Энтальпия переноса вещества А из инертного растворителя, не способного к образованию водородной связи (тетрахлорметан), в растворитель S ($\Delta\Delta H_p^A$) определяется как разность энтальпий растворения вещества А в растворителях S и $CCl_4$. Она может быть представлена в виде суммы составляющей, связанной с изменением неспецифической сольватации, и вклада специфического взаимодействия $\Delta H_{вз}^{A/S}$(сп)

$$\Delta\Delta H_p^A = \Delta H_p^{A/S} - \Delta H_p^{A/CCl_4} = \Delta\Delta H_p^A(\text{неспец}) + \Delta H_{вз}^{A/S}(\text{сп}). \quad (1)$$

Молекула (I) состоит из двух видов групп, различающихся [1, 2] по типу неспецифической сольватации — алкильных групп (R) и ароматического остатка ($C_6H_3OH$=ArOH). Составляющую $\Delta\Delta H_p^A$(неспец) можно рассматривать как сумму соответствующих вкладов для алкильных радикалов ($\Delta\Delta H_p^R$) и для ароматического остатка $\Delta\Delta H_p^{ArOH}$(неспец)

$$\Delta\Delta H_p^A(\text{неспец}) = \Delta\Delta H_p^R + \Delta\Delta H_p^{ArOH}(\text{неспец}). \quad (2)$$

Энтальпия переноса алкильных групп, как следует из [1, 2], независимо от их разветвленности, может быть рассчитана исходя из удельных относительных энтальпий образования полости в растворителях S




Фрагменты ИК-спектров растворов (I) в тетрахлорметане (*а*), диоксане (*б*) и диметилформамиде (*в*)

и $CCl_4$, и молекулярных рефракций алкильных групп $MR^A$

$$\Delta\Delta H_p^R = (\delta h_{пол}^S - \delta h_{пол}^{CCl_4}) * MR^A. \quad (3)$$

Молекулярная рефракция двух *трет*-бутильных групп равна 39,1 $см^{-1}$/моль [13]. Кроме того установлено [1], что бензальдегид, не образующий водородных связей в апротонных растворителях, и фенол относятся к одному типу неспецифической сольватации. Это означает, что бензальдегид можно использовать как соединение, моделирующее неспецифическую сольватацию фенола. По-видимому, подобное справедливо и для остатка $C_6H_3OH$. Поэтому в уравнении (2) величину $\Delta\Delta H_p^{ArOH}$ (несп) можно заменить на энтальпию переноса бензальдегида $\Delta\Delta H_p^{PhCHO}$.

Уравнения (1)—(3) позволяют, исходя из энтальпий растворения *о*, *о'*-ди-*трет*-бутилфенола $\Delta H_p^{A/S}$ рассчитать его энтальпии специфического взаимодействия с растворителем $\Delta H_{вз}^{A/S}$ (сп). Значения $\Delta H_p^{A/S}$ приведены в таблице. Там же содержатся необходимые для расчета величины $\delta h_{пол}^S$ [14], $\Delta H_p^{PhCHO/S}$ [1, 15]. Полученные в результате расчета величины $\Delta H_{вз}^{A/S}$ (сп) также находятся в таблице (погрешность расчета не более 2 кДж/моль).

Очевидно, что в инертных для (I) растворителях энтальпии специфического взаимодействия должны быть равны нулю. Тем самым проверяется справедливость разбиения молекулы на фрагменты. Действительно, эти величины в циклогексане и бензоле невелики.

Фрагменты ИК-спектров растворов (I) в тетрахлорметане, диоксане и диметилформамиде приведены на рисунке. Для всех протоноакцепторных растворителей в области 3650—3630 $см^{-1}$ в виде плеча проявляется полоса неассоциированной ОН-группы. В области связанных ОН-колебаний видны две полосы поглощения, причем интенсивность низкочастотной компоненты максимальна для наиболее сильных протоноакцепторов. Данное обстоятельство объясняется наличием двух форм ассоциатов с параллельным и перпендикулярным расположением групп ОН по отношению к бензольному кольцу [16, 17].

Мы попытались оценить энтальпию специфического взаимодействия по ИК-спектрам тремя способами: 1) по сдвигу центра тяжести ОН-полосы ($\delta\nu_S$) [18]; 2) по правилу интенсивностей ($\alpha_S$) [18]; 3) по температурной зависимости интегральных оптических плотностей свободной

и связанной полос ($\ln(D_{своб}/D_{связ})=f(1/T)$, интервал температур 288–338 К). Принимая во внимание сложный характер комплексообразования и неполную закомплексованность (I) в растворах, необходимо отметить, что каждый из способов дает некоторое «эффективное» значение энтальпии, характеризующей специфическое взаимодействие. Можно показать, что для второго и третьего способов эта эффективная величина должна быть близка к значению $\Delta H_{вз}^{A/S}$ (сп), что действительно имеет место (таблица). Первый же способ дает в целом завышенные оценки, причем расхождения максимальны для наиболее протоноакцепторных растворителей.

В таблице сопоставлены также величины $\Delta H_{вз}^{A/S}$ (сп) для (I) и фенола. Как следует из сравнения, разница в энтальпиях специфического взаимодействия является существенной и изменяется в интервале 4–14 кДж/моль. Эту разницу можно рассматривать как количественную меру снижения протонодонорности молекулы при введении *трет*-бутильных группировок. Из имеющихся в литературе данных [5] известно, что энтальпии образования водородной связи в диметилацетамиде, пиридине, бутиронитриле для фенола, *п*-крезола, *п-трет*-бутилфенола, где отсутствует экранирующее действие заместителей, практически равны. Это указывает на слабое электронное влияние алкильных заместителей. Поэтому различие в $\Delta H_{вз}^{A/S}$ (сп) для (I) и фенола связано главным образом с эффектом экранирования гидроксильной группы.

### Список литературы


1. *Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Новиков В. Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1889.
2. *Соломонов Б. Н., Коновалов А. И.* // Там же. 1985. Т. 55. № 11. С. 2529.
3. *Борисовер М. Д., Соломонов Б. Н., Бреус В. А. и др.* // Там же 1988. Т. 58. № 2. С. 249.
4. *Бродский А. И., Походенко В. Д., Куц В. С.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 5. С. 753.
5. *Joesten M. D., Schaad L. J.* Hydrogen bonding. N. Y.: Marcel Dekker J. N. L., 1974. 622 p.
6. *Shinichi U.* // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 15. P. 2711.
7. *Li Guozhen* // Chin. J. Appl. Chem. 1988. V. 5. № 2. P. 48.
8. *Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R.* Purification of laboratory chemicals. N. Y.: Pergamon Press, 1980. 568 p.
9. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Типс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
11. *Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Новиков В. Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1622.
12. *Фишман А. И., Ремизов А. Б., Столов А. А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40. № 4. С. 604.
13. *Бацанов С. С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высш. шк. 1976. С. 26.
14. *Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 10. С. 2154.
15. *Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Новиков В. Б., Коновалов А. И.* // Там же. 1982. Т. 52. № 12. С. 2681.
16. *Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н. и др.* // Там же. 1981. Т. 51. № 5 С. 1182.
17. *Wren J. J., Lenthen P. M.* // J. Chem. Soc. 1961. № 6. P. 2557.
18. *Йогансен А. В.* // Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 112.



Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина



Поступила в редакцию
2.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 547.97+135.5

© 1991 г.

*Захаров А. Г., Сидорычев Е. В., Суров О. В., Крестов Г. А.*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТОВ ЛОКАЛЬНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

Проведено выяснение причин неоднозначности при расчете стандартных значений энтальпий растворения органических электролитов ($\Delta H_{рс}^{\circ}$) с помощью ставших уже традиционными экстраполяционных уравнений. Установлено, что наиболее вероятной причиной отмеченных специфических особенностей, даже в области бесконечного разбавления, может быть локальная упорядоченность молекул растворителя вблизи ионов. В рамках данных представлений определены значения $\Delta H_{рс}^{\circ}$ изученных ионогенных красителей и их корректность подтверждена с использованием независимых методов нахождения этих величин.

Вопрос о корректности полученных стандартных значений энтальпий растворения органических электролитов (и в первую очередь ионогенных красителей) с помощью ставших уже традиционными экстраполяционных уравнений [1], обрабатывающих зависимости $\Delta H_{рс}^{m}=f(m)$ (где $m$ — концентрация электролита), является в настоящее время актуальным. Так, согласно [1], считается, что для нахождения величин $\Delta H_{рс}^{\circ}$ в растворах электролитов оптимально использовать экстраполяционное уравнение следующего вида:

$$\Delta H_{рс}^{m}-a_{н}m^{1/2}=\Delta H_{рс}^{\circ}+bm+cm^{3/2}, \qquad (1)$$

где

$$a_{н}=-(\nu/2)^{1/2}(z_{+}z_{-})^{3/2}\nu RT^{2}A\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}-\frac{1}{3\rho}\frac{\partial\rho}{\partial T}\right), \qquad (2)$$

$$A=[2\Pi N_{A}e^{6}\rho/((\varepsilon kT)^{3}1000)]^{1/2}.$$

Здесь $z_{+}$, $z_{-}$ — заряды противоионов, $\varepsilon$, $\rho$ — соответственно диэлектрическая проницаемость и плотность растворителя, $T$ — абсолютная температура, К, $N_{A}$ — число Авогадро, $R$ — газовая постоянная.

Однако, как показали наши исследования [2] величины $\Delta H_{рс}^{\circ}$ красителей в водных и водно-спиртовых растворах, полученные с помощью (1) для разных концентрационных областей ($m$), существенно отличаются (см. рис. 1). Можно предположить, что данные отличия связаны с изменением характера ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий при росте концентрации электролита в растворе.

В свете современных теоретических представлений [3, 4], учитывая большие (по сравнению с неорганическими) размеры ионов красителей, несимметричное распределение и флуктуацию их заряда, наличие сильных электроотрицательных групп ($SO_{3}^{-}$), наиболее вероятной причиной

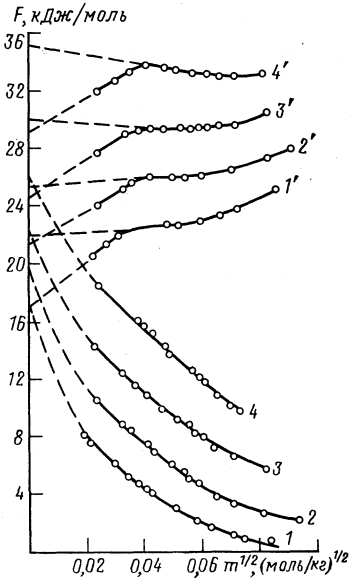



Рис. 1

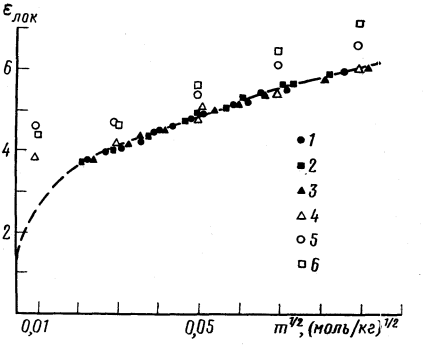



Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\Delta H_{\text{рс}}^{m}=f(T)$ и $\Delta H_{\text{рс}}^{\circ}-am^{1/2}=f(m^{1/2})$ (*1′–4′*) красителя кислотного оранжевого в воде при 298 (*1*, *1′*), 308 (*2*, *2′*), 318 (*3*, *3′*), 328 К (*4*, *4′*)

Рис. 2. Зависимости величин $\varepsilon_{\text{лок}}$ от концентрации красителя кислотного оранжевого в воде при 298 (*1*), 308 (*2*), 328 К (*3*) и метанилового желтого в водно-метанольной смеси при содержании метанола 0 (*4*), 0,2 (*5*), 0,4 мол. доли (*6*)

отмеченных специфических особенностей, даже в области бесконечного разбавления, может быть локальная упорядоченность молекул растворителя вблизи ионов и, следовательно, снижение диэлектрической проницаемости в некоторой области радиуса $R$ до значений $\varepsilon_{\text{лок}}$ [5—7], существенно меньших $\varepsilon$ растворителя. Согласно [7], снижение диэлектрической проницаемости по сравнению с $\varepsilon$ растворителя должно приводить к усилению электростатического взаимодействия ионов, к отрицательному вкладу в свободную энергию и соответственно к снижению коэффициентов активности.

Как показали наши исследования [2, 8], экспериментально определенные величины коэффициентов активности исследуемых красителей в воде и водно-спиртовых смесях значительно ниже рассчитываемых в рамках различных методов [9, 10]. Таким образом, значительное расхождение эксперимента и расчета по определению величин $\gamma_{\pm}$ (даже в области высоких разбавлений) подтверждает высказанную гипотезу о специфичности взаимодействий изучаемых ионов между собой и молекулами растворителя.

Для нахождения количественной характеристики $\varepsilon_{\text{лок}}$ отличия локальных и объемных свойств раствора используются различные теоретические подходы [5, 6, 9]. Однако, учитывая сложность их практического применения, нам представлялось более целесообразным для определения этого параметра использовать экспериментальные данные по величинам $\gamma_{\pm}$. С этой целью опытные значения $\gamma_{\pm}$ для изучаемых раство-

*Таблица 1*

**Рассчитанные в рамках различных зависимостей значения $\Delta H^{\circ}_{pc}$, кДж/моль, изученных растворов красителей в воде (4′, 4″ – до и после перегиба)**

| $T$, К | (1) | (2) | (4′) | (4″) | (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | кислотный оранжевый | | |
| 298,15 | 8,6 | 9,1±0,3 | 17,1±0,9 | 22,0±0,2 | 16,9±1,2 |
| 308,15 | 12,4 | 12,2±0,3 | 21,7±0,1 | 25,3±0,8 | 18,6±0,6 |
| 318,15 | 16,3 | 15,8±0,9 | 25,0±1,4 | 30,1±0,3 | 22,1±0,7 |
| 328,15 | 20,4 | 20,0±0,7 | 29,5±0,6 | 35,0±0,3 | 25,3±0,7 |
| | | | активный фиолетовый 4К | | |
| 298,15 | −35,3±0,3 | −36,0±0,3 | – | – | −27,1±0,7 |
| 308,15 | −31,6±0,2 | −34,3±0,2 | – | – | −26,0±0,7 |
| 318,15 | −31,6±0,21 | −32,8±0,3 | – | – | −24,2±0,9 |
| 328,15 | −30,1±0,3 | −32,0±0,5 | – | – | −21,9±0,7 |

*Таблица 2*

**Рассчитанные в рамках различных зависимостей значения $\Delta H^{\circ}_{pc}$, кДж/моль, в системе краситель метаниловый желтый – вода – метанол ($x$ – содержание метанола) при 298,15 К (4′, 4″ – до и после перегиба)**

| $x$, мол.доли | (1) | (2) | (4′) | (4″) | (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | – | 10,8±1,6 | 14,3±0,6 | 20,4±1,0 | 16,2±1,4 |
| 0,1 | – | 14,9±1,4 | 20,5±0,1 | 30,6±0,4 | 20,6±2,9 |
| 0,2 | – | 16,0±0,6 | 19,0±0,9 | 24,3±0,2 | 21,4±1,3 |
| 0,4 | – | 19,5±0,5 | 22,6±0,1 | 25,2±1,1 | 23,8±1,6 |

ров были подставлены в уравнение Дебая — Хюккеля [9]

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^3 z_+ z_-}{(\varepsilon kT)^{3/2}}(2\Pi N_A/1000)^{1/2}(I)^{1/2}, \qquad (3)$$

где $I$ — ионная сила. Решая уравнение (3) относительно ε, были найдены параметры $\varepsilon_{лок}$ для всех рассмотренных систем (см. рис. 2). Как видно из данных, представленных на рис. 2, ход зависимости $\varepsilon_{лок}$ от концентрации ($m$) для растворов красителей в воде в широком температурном интервале практически одинаков ($\partial\varepsilon/\partial T \approx 0$), при этом величины $\varepsilon_{лок}$ значительно отличаются от диэлектрической проницаемости воды. (Заметим, что в растворах неорганических электролитов при данных концентрациях $\varepsilon_{лок} \approx \varepsilon$ растворителя.) Полученные значения подтверждают необходимость учета в исследуемых растворах эффектов ближнего порядка. Вместе с тем мы отдаем себе отчет в том, что найденные значения $\varepsilon_{лок}$ имеют все-таки параметрический характер и не могут быть использованы для характеристики структуры раствора. Однако это и не входило в наши задачи, поскольку найденные значения $\varepsilon_{лок}$ необходимы нам для более корректного определения величин $\Delta H_{pc}^{\circ}$ изучаемых красителей.

В связи с этим в выражение (2) подставлялись $\varepsilon_{\text{лок}}$ (а не растворителя), соответствующие разным концентрациям $m$, и дальнейшая статистическая обработка проводилась с новыми значениями ($a_1$)

$$\Delta H_{\text{рс}}^{\circ} - a_1 m^{1/2} = \Delta H_{\text{рс}}^{\circ} + bm + cm. \qquad (4)$$

Вид получаемых таким образом кривых представлен также на рис. 1. Как видно из рисунка, кривые зависимости $(\Delta H_{\text{рс}}^{m} - a_1 m^{1/2}) = f(m)$ уже не являются монотонными. Действительно, для всех рассмотренных систем в области концентраций $9 \cdot 10^{-4}$ моль/кг имеется точка перегиба. Данный экспериментальный факт свидетельствует о различиях ионионных и ион-дипольных взаимодействий для исследованных электролитов в двух концентрационных областях (до и после перегиба) и находится в согласии с выводами [11].

Учитывая отмеченные особенности полученных зависимостей, дальнейшую статистическую обработку для всех рассматриваемых примеров проводили из этих двух областей. Соответствующие результаты представлены в табл. 1, 2. Как видно из таблицы, найденные для второй концентрационной области значения $\Delta H_{\text{рс}}$ больше соответствующих величин для первой области. Наиболее вероятно, что при $m > 9 \cdot 10^{-4}$ моль/кг молекулы красителя ассоциированы. Действительно, изменение энтальпии при растворении красителя до образования бесконечно разбавленного раствора можно представить следующим образом:

$$\text{Кр (тв)} \xrightarrow{\Delta H_{\text{рс}_2}} \text{Кр}^{\text{асс}}\text{ (р-р)} \xrightarrow{\Delta H_{\text{рс}_1}} \text{Кр (р-р)},$$

где $\Delta H_{\text{рс}_2}$ — изменение энтальпии при растворении красителя до образования раствора умеренных концентраций, содержащего ассоциированный краситель (главным образом димер), $\Delta H_{\text{рс}_1}$ — изменение энтальпии при разбавлении раствора, содержащего ассоциаты, до бесконечного разбавленного раствора.

Таким образом, экстраполяция из области умеренных концентраций на бесконечное разведение должна давать стандартную величину изменения энтальпии при растворении при гипотетическом наличии в бесконечно разбавленном растворе ионных ассоциатов. Следовательно, разность величин ($\delta\Delta H$), полученных при экстраполяции из области растворов умеренных концентраций ($m$), в которых содержатся ассоциаты, и области разбавленных растворов (рис. 1) дает, по-видимому, изменение энтальпии при разрушении ассоциатов. Этой величине равно и противоположно по знаку изменение энтальпии при ассоциации. Полученная таким образом величина $\Delta H_{\text{асс}} = -5{,}0 \pm 0{,}6$ кДж/моль при 298 К для красителя кислотного оранжевого хорошо согласуется с данными, полученными из температурной зависимости электропроводности растворов данного красителя (−4,2 кДж/моль) [12]. Причем тенденция к увеличению экзотермичности ассоциации с ростом температуры согласуется с уменьшением величины $K_{\text{асс}}$ в зависимости от температуры.

Принимая во внимание все вышесказанное, стандартной термодинамической характеристикой растворения мономерной формы красителей является величина $\Delta H_{\text{рс}_1}$. Следует отметить, что значения $\Delta H_{\text{рс}_1}$ выше полученных из обработок $\Delta H_{\text{рс}}^{m} = f(m)$ по соотношению (2). Для проверки истинности полученных величин и уточнения характера взаимодействий в разбавленной области была проведена статистическая обра-

*Таблица 3*

**Результаты расчета величин $\Delta H^{\circ}_{рс}$, кДж/моль, по уравнению (6) для раствора кислотного оранжевого в воде**

| $m \cdot 10^3$, моль/кг | $\gamma_{\pm}$ (293 К) | $\gamma_{\pm}$ (303 К) | $\Delta H^{m}_{рс}$(298 К) | $\Delta H^{\circ}_{рс}$(298 К) |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,190 | 0,210 | 8,36 | 15,75 |
| 0,9 | 0,036 | 0,041 | 6,02 | 15,61 |
| 2,5 | 0,017 | 0,020 | 3,01 | 15,00 |
| 0,1 * | 0,9885 | 0,9883 | 8,36 | 8,34 |

* Коэффициенты активности рассчитаны из теории Дебая — Хюккеля с использованием численных коэффициентов, взятых из [10].

ботка зависимости $\Delta H_{рс}{}^{m}=f(m)$ по следующему соотношению:

$$\Delta H_{рс}{}^{m}-a_{н}m^{1/2}=\Delta H_{рс}{}^{\circ}+bm+cm^{1/3}. \qquad (5)$$

Данный вид зависимости был предложен авторами [11], а затем теоретически обоснован в [7]. Согласно [7], статистическая обработка зависимости $\Delta H_{рс}{}^{m}=f(m)$ в ряде растворов электролитов должна проводиться по (4) из-за специфического (некулоновского) характера взаимодействий между ионами. Там же было показано, что основные некулоновские эффекты (десольватация ионов при перекрытии их сфер сольватации и сольватации ионных пар как целого) могут быть учтены при замене формы экстраполяционного уравнения (2) на (4). В этом случае определяющим наклон $\Delta H_{рс}{}^{m}=f(m)$ становится уже не параметр $a_{н}$, а коэффициент при $m^{1/3}$.

Анализ использования различных экстраполяционных уравнений на примере ряда минеральных электролитов и одного органического указывает, что наибольшие различия в величинах $\Delta H_{рс}{}^{\circ}$, полученных с использованием указанных соотношений, наблюдаются у тетраметиламмоний хлорида, т. е. электролита, содержащего гидрофобные радикалы [1].

Результаты обработки изучаемых зависимостей $\Delta H_{рс}{}^{m}=f(m)$ по уравнению (4) также приведены в табл. 1, 2. Как видно из таблиц, полученные с использованием $\varepsilon_{лок}$ и соотношения (4) величины $\Delta H_{рс}{}^{\circ}$ близки между собой, что свидетельствует об общности физических факторов, определяющих вид обеих зависимостей, а также о корректности полученных значений $\Delta H_{рс}{}^{\circ}$. Далее, для проверки справедливости рассчитанных с помощью измененного уравнения (2) значений $\Delta H_{рс}{}^{\circ}$ были использованы соотношения аналитических методов [13]

$$\Delta H_{рс}{}^{\circ}=\Delta H_{рс}{}^{m}+\frac{1000}{M_1M_2}RT^2\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}+RT^2\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T}. \qquad (6)$$

(Из-за сложности получения исходных данных применение данных методов (вместо экстраполяционных) широкого распространения не находит.) Обработка экспериментальных зависимостей $\Delta H_{рс}{}^{m}=f(m)$ по аналитическому уравнению дает величины, представленные в табл. 3.

Далее для проверки справедливости рассчитанных с помощью измененного уравнения (2) значений $\Delta H_{рс}{}^{\circ}$, проведено экспериментальное определение $\Delta H_{рс}{}^{m}$ в более разбавленной, чем $9 \cdot 10^{-4}$ моль/кг концентрационной области. Хотя калориметрически определенные величины $\Delta H_{рс}{}^{m}$ в области низких концентраций носят оценочный характер, одна-

ко по полученным в нескольких повторных опытах данным (водный раствор красителя кислотного оранжевого $T$=298 К, $m$=1,40·10$^{-5}$ моль/кг, $\Delta H_{рс}^{m}$=16,1; 14,6; 16,9 кДж/моль; $m$=1,48·10$^{-5}$, $\Delta H_{рс}^{m}$=14,6; 13,1; 15,3; $m$=1,61·10$^{-5}$, $\Delta H_{рс}^{m}$=13,2; 11,7; 13,9) видно, что эти концентрационные величины выходят за рамки величины $\Delta H_{рс}^{\circ}$, полученной по соотношению с (1), и близки к рассчитанным с использованием параметра $\varepsilon_{лок}$.

Интерес представляло бы распространение предложенной методики определения величин $\Delta H_{рс}^{\circ}$ в растворах красителей, содержащих более одной сульфогруппы в молекуле и образующих при диссоциации трехзарядный ион. Однако для такого типа растворов коэффициенты активности трудно определимы. Принимая во внимание, что, как было показано выше, получаемые с использованием $\varepsilon_{лок}$ и соотношения (4) величины $\Delta H_{рс}^{\circ}$ адекватны, для нахождения энтальпий растворения при бесконечном разведении в растворах красителей с более чем одной $SO_3^-$-группой следует применять (4). Так, например, результаты экстраполяции по (4), а также и по (2) $\Delta H_{рс}^{\circ}$ для водного раствора красителя фиолетового 4 К приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, относительное различие $\Delta H_{рс}^{\circ}$, полученных для данного красителя по (2) и (4), значительно меньше по сравнению с другими представленными в табл. 1, 2 красителями. По-видимому, эффекты локальной упорядоченности молекул красителя активного 4 К в гидратных оболочках менее ярко выражены. Данный экспериментальный факт находится в согласии с выше изложенными теоретическими представлениями о $\varepsilon_{лок}$. Действительно, в случае данного красителя основная часть заряда иона распределена между тремя сульфогруппами и структурирующее действие на растворитель каждой из них частично компенсируется экранирующим эффектом другой.

Проведенный анализ позволяет объяснить ряд причин, усложняющих характер ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в растворах ряда органических красителей (отличие объемных и локальных свойств раствора). Кроме того, выделены концентрационные области моно- и ассоциированной форм красителя в растворе, продемонстрирована взаимозаменяемость предложенного в данной работе и в [7] методов определения стандартных значений $\Delta H_{рс}^{\circ}$.

### Список литературы


1. *Кобенин В. А., Казанский А. Н., Крестов Г. А.* // Термодинамические свойства растворов. Иваново: Изд. ИХТИ, 1984. С. 3–18.
2. *Прусов А. Н., Захаров А. Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2167.
3. *Энгелис С. Г., Тигер Р. П.* Кинетика растений в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.
4. *Hubbard J., Kayser B. F.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 68. № 3. P. 377.
5. *Grahame D. C.* // Ibid. 1950. V. 18. № 7. P. 903.
6. *Gersten J. I., Sapse A. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3786.
7. *Кесслер Ю. М.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: И ЭЛАН СССР, 1969. 377 с.
8. *Красухин В. И.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1977. 133 с.
9. *Хомутов Н. Е.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 9. С. 2258.
10. *Скорчелетти В. В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1970. 606 с.
11. *Frank H. S., Thomson P. T.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 31. P. 1086.
12. *Прусов А. Н., Захаров А. Г., Крестов Г. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 5. С. 599.
13. *Колкер А. М., Крестов Г. А.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 262 с.



Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново



Поступила в редакцию
24.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 541.11

© 1991 г.

*Колесов В. П., Папина Т. С., Жогина Е. В.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Установлено, что анализ продуктов сгорания органических соединений в калориметрической бомбе не подтверждает предположения об образовании пероксидных соединений. Показано, что материальный баланс по углероду, основанный на количественном определении $CO_2$ в продуктах сгорания, является важнейшим критерием полноты и однозначности реакции сгорания.

Необходимое условие для прецизионного измерения энергий сгорания — точное описание химического процесса, протекающего в калориметрической бомбе [1]. В случае органических соединений основой для такого описания обычно служит анализ продуктов сгорания на диоксид углерода [1, 2]. Значение этого анализа несомненно, так как совпадение массы образовавшегося $CO_2$ с количеством, вычисленным по массе исходного образца, является убедительным доказательством полноты сгорания [3].

Авторы одной из опубликованных в последнее время работ предположили, что результаты измерения энергии сгорания могут быть искажены вследствие образования пероксидных органических соединений и продуктов их распада [4]. В [4] утверждается, что при сожжении органических соединений «баланс по углероду при анализе продуктов сгорания на $CO_2$, как правило, не сходится». К сожалению, там не приведены ссылки на литературу, или какие-либо другие обоснования, которые позволили ее авторам придти к такому заключению. Сведения из литературы по этому вопросу приводят к противоположному выводу, а именно — нарушения материального баланса никогда не отмечалось, если были выполнены необходимые условия: высокая чистота исходных веществ и достаточная точность анализа на $CO_2$ [2, 3].

Это подтверждает и выполненный нами [5] анализ более поздних экспериментальных работ. В [5] рассмотрены результаты 32 определений энергий сгорания органических веществ. Критерием отбора служили высокая чистота исследуемых веществ (содержание основного компонента $\geqslant$99,8 мол.%) и достаточная информация для расчета отношения $m_{эксп}/m_{теор}$ ($m$ — масса $CO_2$). Во всех случаях, кроме одного, в котором $m_{эксп}/m_{теор}=1{,}0003\pm0{,}0001$, это отношение незначимо отличается от единицы; точность определения $CO_2$ в большинстве работ составляет 0,01—0,02%. Сделанный вывод справедлив как для опытов, в которых в бомбу вводили 1 мл воды (23 определения), так и для тех опытов, в которых количество воды в бомбе было значительно больше: от 7 до 40 мл (девять определений). Таким образом, можно констатировать, что исходная посылка авторов [4] ошибочна.

Для того чтобы подтвердить предположение об образовании пероксидных соединений, авторы работы [4] исследовали методом иодометрии бомбовые растворы после сожжения парафина, гексана и бензойной кислоты. В раствор вводили иодистый калий, а выделившийся иод оттитровывали раствором тиосульфата. Предполагая, что окисление иодида вызвано наличием пероксидных соединений, авторы [4] рассчитали и привели в таблице количество пероксидных групп в различных растворах.

При ознакомлении с результатами титрования прежде всего обращает на себя внимание количество пероксидных групп, вычисленное авторами [4]. Это количество после сожжения бензойной кислоты, гексана и парафина варьировало от 22 до 45 мкмоль при 1 мл воды и от 80 до 200 мкмоль при 25 мл воды в бомбе. Если использовать эти данные, то нетрудно подсчитать, что ожидаемый дефицит $CO_2$ в зависимости от сжигаемого вещества и количества введенной в бомбу воды составит от 0,1 до 1%, если предположить, что образующийся пероксид содержит всего два атома С. В случае образования пероксидов с большим числом атомов С ожидаемый дефицит $CO_2$ будет еще выше. Между тем, как следует из приведенного выше анализа экспериментальных данных [3—5], многочисленные опыты по определению $\Delta_c U^\circ$ органических соединений, выполненные с чистыми образцами веществ, ни в одном случае не обнаружили дефицита $CO_2$ в продуктах сгорания. Таким образом, приведенные в [4] результаты расчета количества пероксидных групп находятся в резком противоречии с экспериментальными фактами.

Это противоречие, по-видимому, могло бы быть разрешено лишь единственным путем — если предположить, что в растворе из всех органических пероксидов присутствует только надмуравьиная кислота, которая за время калориметрического опыта и анализа успевает полностью разложиться на $CO_2$ и воду. Однако это предположение также не согласуется с известными фактами: ранее было показано [6, 7], что как в опытах по сожжению бензойной кислоты, так и при сожжении углеводородного масла не наблюдается окисления заранее введенного в бомбу раствора мышьяковистого ангидрида, т. е. пероксиды не образуются.

Нами был проведен анализ бомбового раствора на содержание окислителей после сожжения бензойной кислоты, вазелинового масла и парафина. Опыты с бензойной кислотой и вазелиновым маслом проводили в платинированной бомбе, опыты с парафином — в бомбе из нержавеющей стали. Бомбовые растворы смешивали со щелочным раствором $As_2O_3$; мышьяковистый ангидрид титровали 0,1 н. раствором $KMnO_4$. Ни в одном случае окисления мышьяковистого ангидрида отмечено не было. Анализ раствора совпадал по времени с окончанием главного периода калориметрического опыта, его чувствительность соответствовала 2 мкмоль пероксида. Следовательно, гипотеза об образовании единственного пероксидного соединения — надмуравьиной кислоты также должна быть отвергнута.

Поскольку выводы авторов [4] противоречат многим фактам и основываются лишь на титровании бомбового раствора, интересно было установить причины окисления иодида калия бомбовым раствором. В попытке объяснить это явление мы исходили из следующего.

1) Известно, что иодид легко окисляется кислородом, причем целый ряд веществ (например, ионы металлов, азотистая кислота) являются катализаторами этого процесса [8].

2) Хотя в калориметрии сгорания обычно предполагается, что единственным продуктом окисления азота, содержащегося в кислороде в виде

примеси, является азотная кислота [1], тем не менее имеются сведения о наличии в продуктах сгорания наряду с $HNO_3$ небольшого количества $HNO_2$ [9, 10].

Для проверки возможности влияния следов азотистой кислоты на окисление иодида было прежде всего установлено экспериментально содержание анионов $NO_2^-$ и $NO_3^-$ в бомбовых растворах после сожжения бензойной кислоты и вазелинового масла в бомбе, покрытой изнутри платиной. В этих опытах так же, как и в последующих, был использован обычный коммерческий кислород, в котором содержание азота согласно ТУ было не более 0,5%. Анализ растворов был выполнен на ионном хроматографе «Дайонекс» Д-10 (США), чувствительность определения составляла 0,1 мкг/см$^3$, относительная погрешность ±2% [1]. Обнаруженное количество $NO_3^-$ составляло от 15 до 34 мкмоль, что согласуется с результатами обычных алкалиметрических определений $HNO_3$ после калориметрических опытов. Результаты определения $NO_2^-$ (мкмоль) представлены ниже ($V$ — объем воды в бомбе):

| $V$, см$^3$ | 0,5 | 15 |
|---|---|---|
| Бензойная кислота (0,45 г) | 0,53 | 0,19 |
| Вазелиновое масло (0,22 г) | 3,2 | 4,1 |

Нами проведены исследования целого ряда бомбовых растворов методом иодометрии. Были использованы две бомбы: покрытая изнутри платиной, с внутренним объемом 120 см$^3$ (№ 1) и обычная, из нержавеющей стали, с внутренним объемом 325 см$^3$ (№ 2). Объем раствора в бомбе № 1 составлял 10 см$^3$, в бомбе № 2 — 25 см$^3$. Все опыты (кроме опытов с раствором VIII) были проведены при давлении 3,03 МПа (30 атм). Были исследованы следующие растворы:

(I) дистиллированная вода, экспонированная в бомбе при $p(O_2)$ = =3,03 МПа;

(II) дистиллированная вода с добавлением $NaNO_2$ и $HNO_3$ в количестве 3 и 30 мкмоль соответственно (что близко к содержанию $NO_2^-$ и $NO_3^-$ в бомбовом растворе после сожжения вазелинового масла), экспонированная в бомбе при $p(O_2)$ = 3,03 МПа;

(III) раствор того же состава, что и II, но промытый перед титрованием аргоном; раствор из бомбы № 1 продували в течение 5—6 мин, а из бомбы № 2 — около 20 мин при токе аргона ~300 см$^3$/мин и перемешивании магнитной мешалкой; титрование проводили также при токе аргона через раствор;

(IV) раствор после сожжения 0,20—0,24 г вазелинового масла в бомбе № 1;

(V) раствор после сожжения 0,20—0,24 г вазелинового масла в бомбе № 1 и продувания аргоном по способу, указанному для III;

(VI) раствор после сожжения 0,6 г парафина в бомбе № 2;

(VII) раствор после сожжения 0,6 г парафина в бомбе № 2 и продувания аргоном по способу, описанному для III;

(VIII) раствор после сожжения ~0,75 г $TiH_2$ на подложке из $Al_2O_3$ в бомбе № 2 при давлении $O_2$, равном 2,52 МПа; через раствор пропускали слабый ток аргона для предохранения от атмосферного воздуха.

Анализ всех растворов проводили, добавляя 10 см$^3$ 4 н. $H_2SO_4$ и сухой KI; выделившийся иод титровали 0,0763 н. раствором $Na_2S_2O_3$ из микро-

[1] Авторы благодарят В. М. Затонскую и С. Ф. Савилову, выполнивших этот анализ.

бюретки. Результаты анализа (в см³ раствора $Na_2S_2O_3$) представлены ниже:

| Раствор | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Бомба № 1 | 0,03 | 0,6–0,8 | 0,07 | 0,6–0,7 | 0,04–0,08 | – | – | – |
| Бомба № 2 | 0,02[2] | 0,9–1,4[2] | 0,05[2] | – | – | 2,2–4,0[2] | 0,07[2] | 0,92–0,98 |

Видно, что исследуемые растворы можно разделить на две группы: с незначительным (растворы I, III, V, VII) и значительным (растворы II, IV, VI, VIII) выделением иода. Все растворы, в которых выделение иода было значительным (от 0,6 до 4,0 см³ израсходованного раствора тиосульфата) имели в своем составе растворенный кислород, а также азотистую и азотную кислоты, или введенные в бомбу специально в количестве, равном обнаруженному после сожжения вазелинового масла, или же образовавшиеся при соответствующих сожжениях. Значительное выделение иода было отмечено и в тех случаях, когда сожжения каких-либо веществ в бомбе вообще не проводили (растворы серии II), или же сжигали неорганическое соединение, не содержащее углерода (раствор VIII).

В тех же случаях, когда выделение иода было небольшим (от 0,02 до 0,07 см³ израсходованного раствора тиосульфата) из раствора был либо удален кислород (растворы III, V, VII), либо отсутствовали азотистая и азотная кислоты (раствор I). Результат был практически одинаков для растворов, в которых предварительно сжигалось вазелиновое масло (V) или парафин (VII), и для раствора, полученного без предварительного сожжения органического вещества (III).

Таким образом, значительное окисление иодида происходит лишь при совместном присутствии в воде иона $NO_2^-$ и растворенного кислорода и не зависит от того, сжигалось ли в бомбе органическое соединение. В отсутствие $NO_2^-$ (раствор I) или при полном удалении кислорода аргоном (III, V, VII) выделения иода почти не происходит. Некоторое превышение пошедшего на титрование количества $Na_2S_2O_3$ в растворах III, V и VII над наблюдаемым в случае раствора I, вероятно, связано с реакцией выделения иода малыми количествами азотистой кислоты [8].

Наблюдаемое окисление иодида в растворах II, IV, V, VIII, по-видимому, объясняется тем, что присутствующая в малых количествах $HNO_2$ вовлекает в реакцию окисления кислород, растворенный в воде, если он не удален полностью. Реакция протекает по известному циклу, пока в растворе имеются $NO_2^-$ и $O_2$ [8].

Приведенные результаты убедительно показывают, что в конечных продуктах сгорания органических соединений пероксидные продукты в пределах точности измерения не содержатся. Что касается образования небольших количеств азотистой кислоты, то, как показывает расчет, окисление 4 мкмоль $HNO_2$ (р-р, $\infty$ $H_2O$) до раствора азотной кислоты соответствует тепловой поправке, равной 0,4 Дж [11]. Вопрос о необходимости введения поправки на окисление $HNO_2$ должен решаться исходя из точности определения $\Delta_c U°$. Естественно, для точного введения этой поправки необходим анализ соответствующих растворов на содержание $NO_2^-$.

### Список литературы


1. *Rossini F. D.* // Experimental Thermochemistry // Ed. by F. D. Rossini. N. Y.; L.: Wiley, 1856. Ch. 1.
2. *Prosen E. J., Rossini F. D.* // J. Res. Nat. But. Stand. 1941. V. 27. P. 289.
3. *Prosen E. J.* // Experimental Thermochemistry // Ed. by F. D. Rossini. N. Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 6.


[2] Опыты выполнены С. М. Пименовой.

4. *Лавут Э. Г., Человская Н. В.* // Вестн. МГУ. Серия 2, Химия. 1986. Т. 27. № 4. С. 437.
5. *Колесов В. П., Козина М. П.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 577.
6. *Bickerton J., Minas da Piedade M. E., Pilcher G.* // J. Chem. Thermodynamics. 1984. V. 16. P. 661.
7. *Johnson W. H., Prosen E. J.* // J. Res. Nat. But. Stand. 1974. V. 78A. P. 683.
8. *Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б.* Количественный анализ. М.: 1938. С. 548.
9. *Александров Ю. И., Микина В. Д., Новиков Г. А.* // Тр. метрологических ин-тов СССР. 1969. Вып. III (171). С. 95.
10. Combustion Calorimetry // Ed. by S. Sunner, M. Mansson. Oxford: Pergamon Press, 1979. ch. 8.
11. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. Вып. III. М.: ВИНИТИ, 1968.

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

Поступила в редакцию
26.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## *ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ*

УДК 541.124/128

© 1991 г.

*Евдокимов В. Б.*

# КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА УСЛОВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

## I. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ФРАГМЕНТОВ, ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТОБАЛИТА

Изложен способ вычисления термодинамических величин для условных химических реакций между фрагментами кремнезема и кварцевого стекла. Вычислены тепловые эффекты в широком температурном интервале, энергии связи, теплоты образования фрагментов. С помощью полученных данных вычислена теплота образования кристобалита, которая оказалась равной −922,4 кДж·моль$^{-1}$.

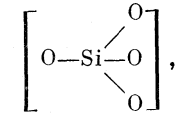
Кремнезем и кварцевое стекло (КС) известны не одно тысячелетие. Тем не менее существует значительное количество практических и теоретических проблем, которые предстоит решить [1]. В работах [2, 3] уделено большое внимание аномальным свойствам КС. Указывается, что аномальный характер свойств КС во всем диапазоне температур можно условно представить несколькими поддиапазонами: сверхнизких (~1 К), низких (1—300 К), средних (300—1273 К), высоких (1273—1983 К). Единообразное описание зависимости свойств КС от температуры отсутствует. Существует несколько моделей КС [2, 3]. Модель Вукцевича [4] занимает особое место: согласно этой модели, стеклообразную сетку КС можно представить как смесь двух структур: более плотной ($\alpha$) и менее плотной ($\beta$). Равновесное соотношение между ними зависит от температуры, с ростом которой увеличивается доля плотно упакованной фазы, чем по Вукцевичу объясняется, например, отрицательный коэффициент теплового расширения при низких температурах.

Модель Вукцевича была развита в работе [5] применением методов химической термодинамики. Существенно, что для двух структур КС, различающихся плотностью и степенью внутренней напряженности (а следовательно, величинами термодинамических потенциалов), можно, условно размежевав эти структуры друг от друга в пространстве, рассмотреть химическую реакцию между ними.

Подробно обсуждается возможность протекания в КС и кремнеземе различных условных химических реакций между фрагментами, моделирующими дефекты КС, как друг с другом, так и с различными молекулами [6—8]. Вполне вероятно, что такие дефекты, как немостиковый кислород и пероксидный мостик, обсуждаемые в работах [9—13], а также дефект типа кислородной вакансии, который согласно работе [14] присущ КС и не имеет никакого отношения к радиационному $E'$-центру, термодинамически обусловлены, и они могут переходить друг в друга.

Из изложенного, по-видимому, следует, что применение методов химической термодинамики оказалось полезным в общеметодическом отношении. Однако не менее важным было бы разработать такую методику вычислений, которая позволяла бы выполнять кинетические и термодинамические расчеты, пользуясь понятием «условная» реакция. В данной работе мы покажем, что такого рода методика вполне реализуема, и, пользуясь молекулярными параметрами, в частности, колебательными энергиями фрагментов, можно вычислить все термодинамические функции фрагментов.

*Терминология и фундаментальная основа.* При вычислениях фрагмент кремнезема рассматривается как молекулярная колебательная модель, условно отделенная границей от целого. Термины «граница» или «проведение границы» в данной работе имеют смысл того колебательного эквивалента, при котором в окружающем колебательном континууме не остается никаких изменений, а условно выделенный фрагмент может рассматриваться как определенная колебательная модель с присущими этой модели колебаниями и избытком (положительным или отрицательным) термодинамических свойств по сравнению с колебательным континуумом как системой сравнения.

Для обозначения фрагментов мы будем применять прямые скобки [ ]. Например, запись [≡Si—O—] отвечает тетраэдру  , Сами по себе скобки [ ] имеют далеко не формальный смысл, так как условная граница имеет определенное энергетическое содержание, благодаря чему можно говорить о теплоте образования границ. Чтобы исключить произвол в способе проведения границ, примем, что граница находится за атомами кислорода. Введение и устранение границ не связано с разрывом или образованием химических связей; везде, где не оговорено особо, фрагменты являются нейтральными. Предполагается, что система фрагментов обменивается колебаниями, но не обменивается веществом с окружающей средой, а внешние поля отсутствуют. С тем чтобы облегчить рассмотрение температурной зависимости свойств, будем рассматривать реакции типа $A+B=C+D$ и $A_2+B_2=2AB$.

В соответствии с вышеизложенным диссипативная функция и скорость производства энтропии соответственно равны [15]

$$\psi=WA\geqslant 0, \qquad S=\frac{1}{T}WA\geqslant 0. \tag{1}$$

Здесь $A$ — сродство, $W$ — скорость реакции

$$W=k_1\prod_i c_i^{\nu_i}-k_2\prod_j c_j^{\nu_j}=G(T)\prod_i c_i^{\nu_i},$$

где

$$G(t)=k_1-\theta k_2=k_1(1-e^{-A/RT}),$$
$$\theta=\frac{\prod_j c_j^{\nu_j}}{\prod_i c_i^{\nu_i}}=\prod_k c_k^{\nu_k} \qquad A=RT\ln\frac{k_1}{\theta k_2}. \tag{2}$$

Заметим, что функция $G(T)$, имеющая физический смысл разности активности реагентов и продуктов относительно друг друга, может быть получена независимым способом из базисного уравнения [16—18]. При принятых выше ограничениях функция $G(T)$ зависит только от температуры и молекулярных параметров. Поэтому вместо (1) можно записать

$$\psi=\psi_\rho\prod_i c_i^{\nu_i}\geqslant 0, \qquad S=S_\rho\prod_i c_i^{\nu_i}\geqslant 0, \tag{3}$$

где

$$\psi_\rho=k_1RT(1-e^{-A/RT})\ln\frac{k_1}{\theta k_2}\geqslant 0,$$
$$S_\rho=k_1R(1-e^{-A/RT})\ln\frac{k_1}{\theta k_2}\geqslant 0.$$

Эти две функции, изменяясь с температурой, могут приближаться к оси температур только со стороны положительных значений. На температурном интервале $0\leqslant T\leqslant T_\text{р}$ эти функции дважды обращаются в нуль: при $T=0$ и при $T=T_\text{р}$. Следовательно, эти функции, оставаясь всегда положительными, проходят через максимумы. В свою очередь функция $G(T)$, принимая два альтернативных значения $G(T)\geqslant 0$ и $G(T)\leqslant 0$, тоже должна иметь экстремумы. Поэтому весь температурный интервал можно условно разбить на две области, в одной из которых малые изменения температуры сопровождаются малыми изменениями состояния, и, напротив, область, где малые изменения температуры сопровождаются большими изменениями состояния.

Отсюда следует два вывода: 1) возможность наблюдения равновесия существенно определяется выбранной температурой; 2) скорость любой реакции (см. выше) на указанном температурном интервале сначала увеличивается, а затем уменьшается. В частности, при $T=T_\text{р}$ имеет место

$$\begin{aligned}
&1.\ G(T)\,|_{T=T_\text{р}}=0, \quad k_1=\theta k_2, \quad A=0;\\
&2.\ \frac{dG(T)}{dT}\Big|_{T=T_\text{р}}=0, \quad \Delta H=0;\\
&3.\ \frac{dG^2(T)}{dT^2}\Big|_{T=T_\text{р}}=q, \quad \begin{array}{ll} q>0 & \text{минимум } G(T),\\ q<0 & \text{максимум } G(T).\end{array}
\end{aligned} \tag{4}$$

Это накладывает существенные ограничения на вид температурной зависимости констант $k_1$ и $k_2$: экспоненциальная зависимость от темпера-

туры не удовлетворяет свойствам (2)—(4). Напротив, этим свойствам полностью удовлетворяет температурная зависимость констант $k_1$ и $k_2$, найденная в работах [16—20]

$$k_1=A_1T^{1/2}e^{-B_1/T}F_1, \qquad F_1=1+\frac{C_1}{T}\left(\frac{B_1^2}{T^2}-\frac{B_1}{T}-1\right),$$

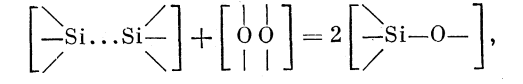
$$k_2=A_2T^{1/2}e^{-B_2/T}F_2, \qquad F_2=1+\frac{C_2}{T}\left(\frac{B_2^2}{T^2}-\frac{B_2}{T}-1\right).$$

В формулах (5) параметры $C_1$ и $C_2$ выражаются через потенциалы взаимодействия [16]. Однако было показано [21, 22], что эти потенциалы являются суммами всех парных потенциалов реагирующих частиц. Известны только модельные потенциалы. Поэтому путь вычисления параметров $C_1$ и $C_2$ с помощью модельных потенциалов сведется так или иначе к процедуре подгонки, скажем, к уже известным энергиям колебаний фрагментов.

Такой путь, на наш взгляд, является нерациональным, поскольку энергии колебаний фрагментов кремнезема можно вычислить, считая эти фрагменты условными молекулами. К тому же уже имеется положительный опыт вычислений для простых молекул [19, 20, 23, 24]. Параметры $A_1$ и $A_2$ в формулах (5) вычисляются с помощью межъядерных расстояний и ван-дер-ваальсовых радиусов [19, 20]. Что же касается энергии колебаний фрагментов кремнезема, то они уже неоднократно вычислялись [1, 8, 25] или определялись экспериментально [12, 26—28]. Поскольку часть необходимых для вычислений величин уже имеется, то остается найти недостающие величины путем минимизации функции $G(T)$. Минимизация производится в предположении, что реагенты взяты в эквивалентных количествах и при этом $G(T)=k_1-k_2$ (в случае A+B=C+D), $G(T)=k_1-2k_2$ ($A_2+B_2=2AB$).

Если известны три параметра из четырех (например, $B_1$, $C_2$ и $C_2$), то решение задачи является совершенно однозначным. Кроме того, нужные параметры можно определить графическим или аналитическим способами, если имеются какие-нибудь косвенные данные. Например, когда известны значения теплового эффекта реакции при разных температурах, можно найти значения параметров $B_1$, $C_1$, $B_2$ и $C_2$ наименее трудоемким способом. Правда, и в этом случае нельзя обойтись без процедуры минимизации, поскольку может потребоваться уточнение предварительно найденных значений. Когда же значения параметров известны, то можно вычислить все термодинамические функции в широком температурном интервале по формулам, приведенным в работе [20].

*Тепловые эффекты условных реакций и теплоты образования фрагментов и границ.* В табл. 1 приведены данные для условных реакций между различными молекулами и фрагментами, а также между фрагментами, моделирующими дефекты кремнезема:


(I)

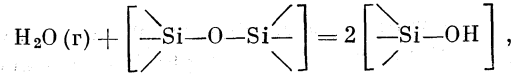
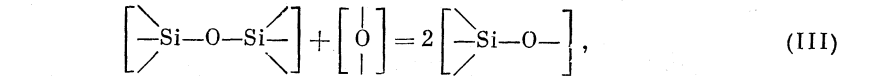
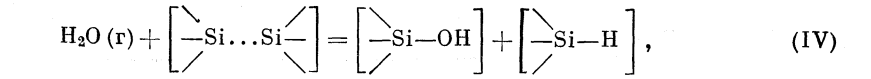

(II)

*Таблица 1*

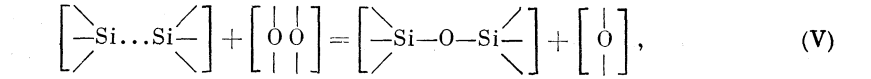
| Реакция | $A_1 \cdot 10^{-12}$ | $B_1$, К | $C_1$, К | $A_2 \cdot 10^{-12}$ | $B_2$, К | $C_2$, К | $\Delta H_{298}$, кДж·моль$^{-1}$ | $\Delta\Phi_{298}$, кДж·моль$^{-1}$ | $G_{макс} \cdot 10^{-18}$, см$^3$·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (I) | 0,213748 | 1151 | 647,5 | 0,106894 | 4761,3 | 871,8 | −30,897 | −24,976 | 1,96 |
| (II) | 0,203774 | 5409 | 1151 | 0,129462 | 1630 | 871,8 | 31,937 | 21,520 | −2,68 |
| (III) | 0,189792 | 1665 | 1533 | 0,106894 | 13595 | 2157 | −99,833 | −90,563 | 3,52 |
| (IV) | 0,200540 | 667,2 | 629,5 | 0,114539 | 5695 | 1151 | −44,769 | −29,215 | 2,27 |
| (V) | 0,213746 | 9322 | 3550,2 | 0,189792 | 1151 | 708,6 | 68,94 | 52,485 | −1,897 |
| (VI) | 0,161332 | 1151 | 647,5 | 0,149979 | 10245,5 | 5449,3 | −76,594 | −58,887 | 1,49 |
| (VII) | 0,124185 | 1630 | 1260 | 0,138304 | 19069,5 | 9675,3 | −145,666 | −126,95 | 1,85 |
| (VIII) | 0,222105 | 3217 | 1151 | 0,114288 | 4761 | 2550 | −12,938 | −10,480 | 1,15 |
| (IX) | 0,225563 | 9542,5 | 1090,78 | 0,129616 | 1929,5 | 1151 | 63,768 | 53,747 | −1,63 |
| (X) | 0,225563 | 1702 | 728,75 | 0,198981 | 2491,5 | 629,5 | −6,812 | −5,153 | 1,689 |
| (XI) | 0,220456 | 14042 | 3939,5 | 0,129020 | 1793,3 | 1533 | 102,412 | 80,0 | −3,72 |
| (XII) | 0,136894 | 2326,5 | 708 | 0,155272 | 6125 | 1121,5 | −31,894 | −25,074 | 0,95 |
| (XIII) | 0,129616 | 1929,3 | 1151 | 0,198984 | 10361 | 1552,8 | −70,578 | −59,572 | 1,62 |
| (XIV) | 0,206818 | 29238 | 10467 | 0,095661 | 3200 | 2615,4 | 216,628 | 191.4 | −4,14 |
| (XV) | 0,206818 | 15389 | 5158 | 0,220458 | 1725,6 | 1533 | 114,216 | 99,412 | −3,73 |
| (XVI) | 0,236998 | 8088 | 799,78 | 0,128459 | 2120,6 | 900 | 49,988 | 41,167 | −1,24 |
| (XVII) | 0,235344 | 871,8 | 708 | 0,215804 | 4761,3 | 595 | −33,966 | −23,425 | 2,64 |
| (XVIII) | 0,207383 | 5245 | 809,62 | 0,181773 | 1151 | 708,6 | 34,971 | 25,136 | −3,63 |



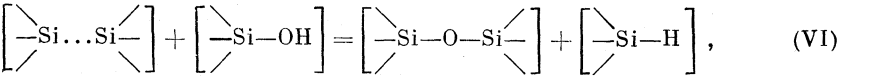
(III)



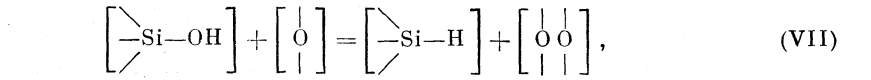
(IV)



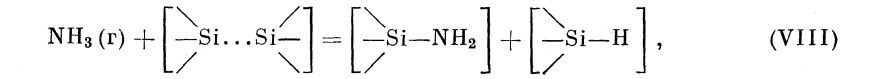
(V)



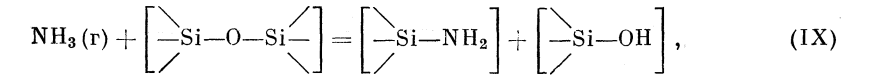
(VI)



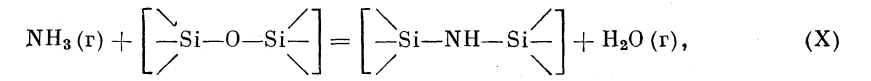
(VII)



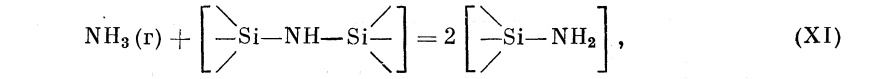
(VIII)



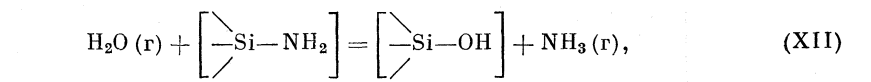
(IX)



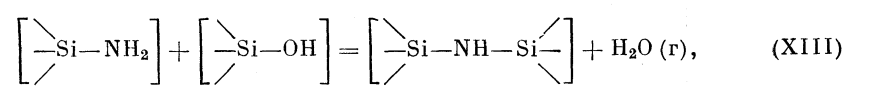
(X)



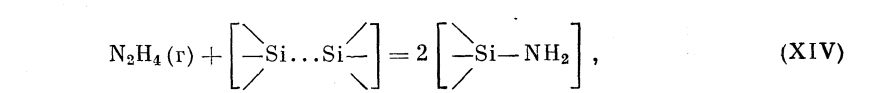
(XI)



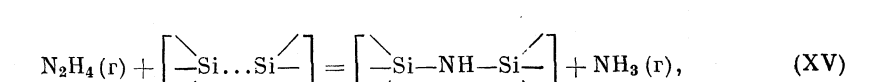
(XII)



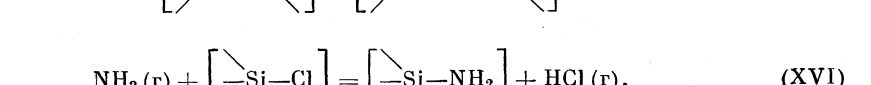
(XIII)



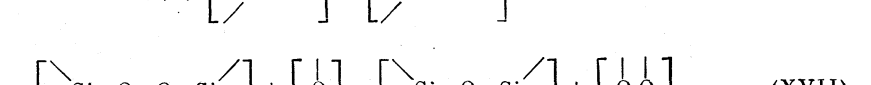
(XIV)



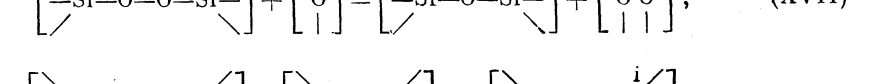
(XV)



(XVI)



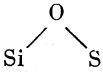
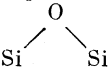
(XVII)



(XVIII)

*Таблица 2*

| Фрагмент структуры | $\Delta_f H$, кДж·моль$^{-1}$ | Фрагмент структуры | $\Delta_f H$, кДж·моль$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| [≡Si—O—Si≡] | 0 | [≡Si—$NH_2$] | 122,768 |
| [O] | −2,6595 | [≡Si—NH—Si≡] | 189,064 |
| [≡Si . . .] | −33,139 | [$Si^{4+}Si^{4+}$] | 126,756 |
| [≡Si—O—] | −51,247 | [ ]$_O$ | 15,4485 |
| [≡Si—O—O—Si≡] | 31,307 | [ ]$_{Si}$ | −84,386 |
| [≡Si—OH] | −104,94 | [O] | 292,4485 |
| [≡Si—H] | −247,92 | [H] | 214,781 |
| [≡Si—Cl] | 26,41 | [ ]$_H$ | 429,662 |

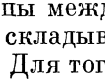
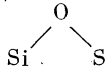
В этом отношении кислород, находящийся между атомами кремния во фрагменте [≡Si—O—Si≡], отличается от, так сказать, кислородов на «периферии» фрагмента. Переходя к вычислению теплоты образования кристаллического α-кристобалита нужно учесть: а) влияние угла  и б) устранить беспорядок по этому углу. Для этого прежде всего нужно перейти к новой системе вычислений, когда «элементарным» фрагментом является фрагмент [≡Si—O—Si≡], с помощью которого можно учесть влияние угла  . Чтобы перейти к новой системе вычислений, запишем

1. $[\equiv Si-O-Si\equiv] = 2[Si^{4+}] + 7([\overset{|}{O}]-[\ ]_O-[\ ]_O$

   −99,833 $= 2 \times 21,185$ −126,756 −15,447

2. $[\equiv Si\ldots] + [\equiv Si-O-] \quad [\equiv Si-O-Si\equiv]$

   −33,139 −51,247 −99,833; $\Delta_r H = -15,447$

Таким образом, в новой системе вычислений единственным результатом второй реакции является только удаление гранипы между Si и O. Но тогда теплота образования фрагмента [≡Si—O—Si≡] складывается из двух величин: она равна [ ]$_{Si}$−[ ]$_O$=−99,833 кДж·моль$^{-1}$. Для того чтобы установить влияние угла, надо по реакции (III) из табл. 1 найти новые значения параметров $A_1$, $B_1$ и $C_1$. В результате для угла  , равного 146,4° [29], найдем: $A_1$=0,183056, $B_1$=1690 К (1175 см$^{-1}$), $C_1$=1538 К (1068 см$^{-1}$). Эти результаты полезно сопоставить с данными работы [28]. Вычисления показали, что при угле 146,4° теплота образования фрагмента [≡Si—O—Si≡] равна −99,61 кДж·моль$^{-1}$. Считая далее аморфный кристобалит случайным набором тетраэдров с углом  , равным 146,4°, вычислим теплоту образования: −1/2×99,61×18=−896,49 кДж·моль$^{-1}$. Эта величина полностью согласуется с табличными данными [31].

В общей сложности по изложенной выше методике вычислений было рассмотрено 43 реакции. Для всех условных реакций были вычислены термодинамические функции в широком температурном интервале. В табл. 1 приведены только величины $\Delta H_{298}$, $\Delta\Phi_{298}$ и значение функции $G(T)$ в максимуме. Пользуясь множителем $hc/k$=1,438786, параметры $B$ и $C$ можно выразить в $см^{-1}$. Например, для реакции (I) из табл. 1 $B_2$= =4761,3 К или 3309,2 $см^{-1}$, что можно отнести к обертону колебаний каркаса 1100 $см^{-1}$. Это значение $B$ было найдено при минимизации. Для реакции (II) из той же таблицы в качестве $B_1$=5409 К или 3759 $см^{-1}$ было взято значение колебательной энергии $G(001)$ для воды в основном состоянии и т. д.

При вычислениях теплот образования фрагментов структуры кремнезема и теплот образования границ было принято: 1) теплота образования фрагмента [≡Si—O—Si≡] равна нулю; 2) тепловой эффект условных реакций [≡Si...Si≡]=2[≡Si...] и $\left[\begin{smallmatrix}|&|\\O&O\\|&|\end{smallmatrix}\right]=2\left[\begin{smallmatrix}|\\O\\|\end{smallmatrix}\right]$ равен нулю. Полученные результаты приведены в табл. 2. Теплоты образования фрагментов можно вычислять из «элементов». Например, $[\equiv Si-O-]=[Si^{4+}]+4\left[\begin{smallmatrix}|\\O\\|\end{smallmatrix}\right]-4[\,]_O=21{,}185-4\times 2{,}6595-4\times 15{,}4485=-51{,}247$ кДж·моль$^{-1}$.

Возникает естественный вопрос: насколько полученные величины имеют реальный физический смысл? Прежде всего, пользуясь табличными данными для работы отрыва электрона, были вычислены энергии связи кремния с кислородом, водородом и кремний — кремний. Было соответственно найдено: 452, 317 и 223 кДж·моль$^{-1}$. Эти величины полностью согласуются с литературными данными [29].

*Теплота образования α-кристобалита.* В работе [30] изучалась кристаллизация аморфного кремнезема в присутствии незначительных добавок инициаторов. Методами рентгенофазового анализа было показано, что на первой стадии кристаллизации образуется кристобалит, общее содержание которого проходит через максимум в зависимости от времени кристаллизации.

В этой связи полученные нами данные о теплотах образования тетраэдров (см. табл. 2) целесообразно использовать, прежде всего, для вычисления теплоты образования α-кристобалита, в кристаллической структуре которого 18 тетраэдров. Отсюда теплота образования кристобалита равна: −51,247×18 = −922,446 кДж·моль$^{-1}$. Эта величина отличается от значения, указанного в справочниках (−908,0±1,0 [31]) на 1,6%.

Теплоту образования тетраэдров −51,247 кДж·моль$^{-1}$ следует, видимо, относить к «свободным» тетраэдрам, для которых энергия границ условно вычленена. Для вычислений теплот образования фрагментов и границ мы полагали, что теплота образования фрагмента [≡Si—O—Si≡] равна нулю. При этом

1. $[\equiv Si-O-Si\equiv]=2[Si^{4+}]+7\left([\overset{|}{O}]-[\,]_O\right)-[\,]_S$,

   0 $\quad 2\times 21{,}185 \quad -126{,}756 \quad +84{,}386$

2. $[\equiv Si\,..,]+[\equiv Si-O-] \quad [\equiv Si-O-Si\equiv]$

   $-33{,}139 \quad -51{,}247 \quad 0;\ \Delta_r H=84{,}386.$

При такой системе выбора нуля единственным результатом второй реакции было удаление границы между фрагментами, содержащими кремний.

*Таблица 3*

| Реакции [33] | $\Delta H$ | |
|---|---|---|
| | расчет по [33] | данные авторов: 298 К. кДж·моль$^{-1}$ |
| 1. $H_2O(г) + [\equiv Si—O—Si\equiv] = 2[\equiv Si—OH]$ | 1,543β | 31,937 |
| 2. $NH_3(г) + [\equiv Si—OH] = [\equiv SiNH_2] + H_2O(г)$ | 1,538β | 31,834 |
| 3. $NH_3(г) + [\equiv Si—O—Si\equiv] = [\equiv Si—NH—Si\equiv] + H_2O(г)$ | −0,329β | −6,81 |
| 4. $NH_3(г) + [\equiv Si—O—Si\equiv] = [\equiv SiNH_2] + [\equiv SiOH]$ | 3,081β | 63,768 |
| 5. $NH_3(г) + [\equiv SiCl] = [\equiv SiNH_2] + HCl(г)$ | 2,533β | 49,988 |

Согласно работе [32], составляющую энтропии беспорядка по углу можно оценить по формуле $\Delta S_{бу} = 2/3 \times 0{,}4 \times M$, где $M=2$ число мостиковых связей для $SiO_2$. Для фрагмента $[\equiv Si—O—Si\equiv]$, который мы рассматриваем как колебательную модель, число таких связей в два раза больше. Поэтому работа упорядочения $\Delta\Phi_у = -2/3 \times 0{,}4 \times 4 \times 4{,}184 \times 298 \times 10^{-3} = -1{,}33$ кДж/фрагмент. Отсюда вытекает, что теплота образования кристаллического кристобалита равна: $-896{,}49 - 1{,}33 \times 9 = -908{,}46$ кДж·моль$^{-1}$. Эта величина также полностью соответствует табличным данным [31].

Перейдем теперь к сопоставлению результатов данной работы с вычислениями другими методами. В работе [33], выполненной методами квантовой химии, тепловые эффекты некоторых реакций (частичный список которых в терминах данной работы приведен в табл. 3) вычислялись только с точностью до некоторого сомножителя β. Для сопоставления результатов работы [33] с нашими данными берем отношения друг к другу результатов работы [33] и аналогичные отношения результатов нашей работы (*а* — отношение номеров реакций из табл. 3, *б* и *в* — отношения тепловых эффектов по данным [33] и результатам настоящей работы):

| | $^1/_2$ | $^1/_3$ | $^2/_3$ | $^1/_4$ | $^1/_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *а* | | | | | |
| *б* | 1,00325 | 4,68997 | 4,67477 | 0,50081 | 0,60916 |
| *в* | 1,00324 | 4,68997 | 4,67460 | 0,50083 | 0,63893 |

В работе [34], выполненной также методами квантовой химии, тепловой эффект реакции

$$H_3Si—O—SiH_3 + H_2O = 2(H_3SiOH)$$

оказался зависящим от положения поляризационной функции и равен 44, 32, 21 и 18 кДж·моль$^{-1}$. Эти значения были получены в результате сложения и вычитания огромных величин, так что разница между крайними значениями тепловых эффектов может быть спорной. Вычисленная нами величина теплового эффекта оказалась равной +21,895 кДж·моль$^{-1}$. Этот результат отличается на 5% от результата работы [34], когда положение поляризационной функции приходится на Si и O.

Из изложенного следует очень важный вывод о том, что вычисленные нами энергии связи, тепловые эффекты условных реакций, теплоты образования фрагментов и границ между ними имеют вполне реальный физический смысл, это подтверждается вычислением теплоты образования кристобалита. Полученные нами величины вместе с тем согласуются с результатами вычислений другими методами. Все вместе взятое позволяет предположить, что указанным выше способом можно перейти к рассмотрению таких важных вопросов как стеклование, структурирование и кри-

сталлизация, перейти к рассмотрению свойств таких твердых тел, которые нельзя отнести ни к молекулярным, ни к ионным кристаллам; этот метод может оказаться полезным в адсорбции и гетерогенном катализе.

### Список литературы


1. *Прянишников В. П.* Система кремнезема. Л.: Изд-во литературы по строительству, 1971.
2. *Шутилов В. А., Абезгаус Б. С.* // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. С. 129.
3. *Шутилов В. А., Абезгаус Б. С.* // Там же. 1985. Т. 11. С. 257.
4. *Vukcevich I. R.* // J. Non-Cryst. Sol. 1972. V. 11. P. 25.
5. *Леко В. К.* // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. С. 129.
6. *Шульц М. М.* // Стеклообразное состояние. Материалы 7 Всесоюз. совещ. Л.: Наука, 1983. С. 10.
7. *Мюллер Р. Л.* // Химия твердого тела. Л.: Химия, 1965. С. 9.
8. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986.
9. *Hübner R.* // Physica States Solids. A. 1980. V. 61. P. 665.
10. *Силинь А. Р.* // Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах. Рига: Изд. ЛГУ, 1982. С. 3.
11. *Silin A. R., Skuja L. N., Trukhin N. N.* // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 38/39. P. 195.
12. *Mikkelsen J. C. Jr., Gallener F. L.* // Ibid. 1979. V. 37. P. 71.
13. *Silin A. R., Bray R. J., Mikkelsen J. C. Jr.* // Ibid. 1984. V. 64. P. 185.
14. *Амосов А. В.* // Стеклообразное состояние. Материалы 7 Всесоюз. совещ. Л.: Наука, 1983.
15. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
16. *Евдокимов В. Б., Казанчян А. П.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 1897.
17. *Евдокимов В. Б., Степанов В. Н.* // Там же. 1978. Т. 52. С. 2828.
18. *Евдокимов В. Б.* // Там же. 1981. Т. 65. С. 2193.
19. *Евдокимов В. Б.* // Там же. 1986. Т. 60. С. 2702.
20. *Евдокимов В. Б.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 878.
21. *Калинкин А. Н., Евдокимов В. Б.* // Там же. 1979. Т. 53. С. 3102.
22. *Калинкин А. Н., Евдокимов В. Б.* // Там же. 1980. Т. 54. С. 2455.
23. *Евдокимов В. Б.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 80. С. 456.
24. *Евдокимов В. Б.* // Там же. 1989. Т. 30. С. 552.
25. *Игнатьев И. С., Лазарев А. Н.* // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. С. 575.
26. *Turukawa T., Fox K. E., White W. B.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3226.
27. *Новак И. И., Киреенко М. Ф., Пух В. П., Лагунов В. А.* // Там же. 1983. Т. 9. С. 320.
28. *Ocana W., Fornes V., Serna C.* // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 107. P. 187.
29. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов. Пер. с англ. М.: Мир, 1988.
30. *Danchevskaya M. N., Torbin S. N., Muravieva G. P. et al.* // Reactivity of Solids. 1988. V. 5. P. 293.
31. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1977.
32. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. С. 97.
33. *Dunken H., Hobert H.* // J. phys. Chem. L. 1979. V. 260. № 5. P. 913.
34. *O'Keefe M., Gibbs G. V.* // J. Chim. Phys. 1984. V. 81(2). P. 876.



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



Поступила в редакцию
15.05.90

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 541.124/128

© 1991 г.

*Евдокимов В. Б.*

# КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА УСЛОВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

## II. ФУНКЦИЯ $G(T)$ КАК ПАРЦИАЛЬНАЯ РАЗНОСТЬ УДЕЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ ДЛЯ СОВОКУПНОСТИ НЕСКОЛЬКИХ РЕАКЦИЙ

Произведено обобщение парциальной разности удельных скоростей на случай нескольких реакций. Рассмотрена температурная зависимость парциальной разности удельных скоростей трех взаимозависимых условных реакций с участием кремнезема и кварцевого стекла. Применен графический способ анализа. Установлено существование заторможенного равновесия.

Пусть мы имеем две реакции

$$1)\ \sum_i \nu_i [M_i] \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \sum_j \nu_j [M_j], \quad 2)\ \sum_l \nu_l [M_l] \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \sum_m \nu_m [M_m].$$

Скорости каждой из этих реакций, очевидно, равны

$$w_1 = k_1 \prod_i c_i^{\nu_i} - k_2 \prod_j c_j^{\nu_j}, \qquad w_2 = \bar{k}_1 \prod_l c_l^{\nu_l} - \bar{k}_2 \prod_m c_m^{\nu_m}.$$

Скорость суммарной реакции будет равна сумме скоростей отдельных реакций $w_1$ и $w_2$

$$w = w_1 + w_2 = k_1 \prod_i c_i^{\nu_i} + \bar{k}_1 \prod_l c_l^{\nu_l} - \left( k_2 \prod_j c_j^{\nu_j} + \bar{k}_2 \prod_m c_m^{\nu_m} \right). \qquad (1)$$

На этом основании можем записать

$$\theta = \prod_j c_j^{\nu_j} \prod_m c_m^{\nu_m} \Big/ \prod_i c_i^{\nu_i} \prod_l c_l^{\nu_l}. \qquad (2)$$

С другой стороны, суммарную скорость можно переписать совершенно эквивалентным образом в следующей форме:

$$w = G_1 \prod_i c_i^{\nu_i} - G_2 \prod_j c_j^{\nu_j}, \qquad (3)$$

где $G_1 = k_1 + \bar{k}_1\theta_1$, $G_2 = k_2 + \bar{k}_2\theta_2$. Следовательно, парциальная разность удель-

ных скоростей суммарной реакции имеет тот же вид, что и для элементарной реакции

$$G=G_1-\gamma G_2, \tag{4}$$

где

$$\gamma=\prod_j c_j^{\nu_j}\Big/\prod_i c_i^{\nu_i}=[\theta(\theta_1/\theta_2)]^{1/2},$$

$$\theta_1=\frac{\prod_l c_l^{\nu_l}}{\prod_i c_i^{\nu_i}};\qquad \theta_2=\frac{\prod_m c_m^{\nu_m}}{\prod_j c_j^{\nu_j}}.$$

Из выражения (4) следует, что сродство и парциальная плотность диссипативной функции суммарной реакции должны быть соответственно равны

$$A=RT\ln\frac{G_1}{\gamma G_2},\qquad \Psi_\rho=RT(G_1-\gamma G_2)\ln\frac{G_1}{\gamma G_2}\geqslant 0.$$

Таким образом, не только в случае элементарных реакций, но и в случае сложных реакций, состоящих из отдельных элементарных реакций, температурная зависимость функции $G(T)$ остается прежней. А именно, при $A=0$

1. $G(T)\,|_{T=T_\text{р}}=0,\quad G_1=\gamma G_2,\quad T=T_\text{р};$

2. $\dfrac{dG(T)}{dT}=C_1H_1-\gamma G_2H_2=0,\quad H_1=H_2,\quad \Delta H=0;$

3. $\left.\dfrac{d^2G(I)}{dT^2}\right|_{T=T_\text{р}}=G_1\dfrac{\Delta c_\text{р}}{RT_\text{р}}\begin{cases}\Delta c_\text{р}>0,\\ \Delta c_\text{р}<0.\end{cases}$

При анализе сложных реакций целесообразно использовать графический способ (см. рис. 1). На этом рисунке приведена температурная зависимость функций $G(T)$ для двух взаимозависимых реакций, для которых функции $G(T)$ отличаются знаками. Для реакции, идущей в сторону образования продуктов, $G(T)\geqslant 0$, а для реакции, идущей в сторону образования реагентов — $G(T)\leqslant 0$. При независимом течении этих двух реакций равновесие для первой реакции ($G(T)=0$) наступает при $T=T_1$; для второй — при $T=T_2$. Тепловые эффекты этих двух реакций различаются не только величиной, но и знаками: $\Delta H(1)<0$, $\Delta H(2)>0$. При наступлении равновесия первой реакции, когда $T=T_1$, тепловой эффект равен нулю, $\Delta H(1)=0$, а энергии активации равны друг другу. В соответствии с этим

$$RB_0=\int\Delta c_\text{р}\,dT,$$

где $B_0$ —, так сказать, «нулевой» уровень реагирования для реакции (1). Помимо этого уровня реагирования возможно реагирование при более высоком возбуждении, когда $RB_0>\int\Delta c_p dT$. В этом случае у функции $G(T)$ имеется минимум, но она не равна нулю, и реакция затормаживается, поскольку часть продукта благодаря избытку энергии диссоциирует.

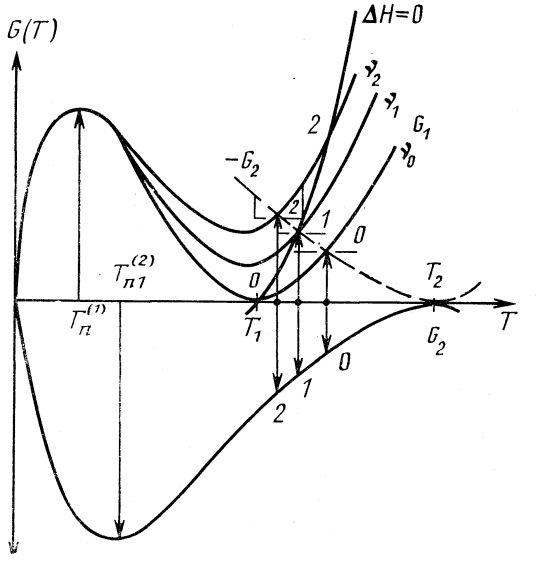



Рис. 1

В минимуме функции $G(T)$ энергии активации в прямом и обратном направлении различаются. Теперь они оказываются равными при более высокой температуре, чем температура минимума функции $G(T)$ в заторможенном состоянии. На рис. 1 точки пересечения кривой $\Delta H=0$ с ветвями функции $G(T)$ соответствуют тем температурам, при которых $\Delta H=0$. При взаимозависимом течении обеих реакций все определяется тем, насколько близко друг к другу лежат температуры, при которых наблюдаются экстремумы. На рис. 1 приведен тот благоприятный случай, когда они не слишком различаются. Видно, что в некоторой области температур $T_1 \leqslant T \leqslant T_2$ функции $G(T)$, будучи противоположными по знаку, тем не менее равны по абсолютной величине. Вследствие этого при таких температурах, отвечающих равенству функций, суммарная скорость реакции равна нулю. Однако состояние равновесия возможно в том случае, если равны не только функции $G(T)$, но и их производные по температуре. Такая ситуация на рис. 1 реализуется при $T=T(1)$ $(G_1(\nu_1))$. Таким образом, только при $T=T(1)$ реализуется состояние заторможенного равновесия относительно одного из возможных каналов реагирования.

Теперь рассмотрим раздельное и совокупное течение трех условных реакций:

$$[\equiv Si \ldots Si \equiv] + \begin{matrix} | & | \\ [O & O] \\ | & | \end{matrix} = 2[\equiv Si-O-], \qquad (I)$$

$$2[\equiv Si-O-] = [\equiv Si-O-Si \equiv] + \begin{matrix} | \\ [O] \\ | \end{matrix}, \qquad (II)$$

$$[\equiv Si \ldots Si \equiv] + \begin{matrix} | & | \\ [O & O] \\ | & | \end{matrix} = [\equiv Si-O-Si \equiv] + \begin{matrix} | \\ [O] \\ | \end{matrix}. \qquad (III)$$

Молекулярные параметры этих реакций приведены в табл. 1 и 2. В табл. 1

*Таблица 1*

| Реакция | $A_1 \cdot 10^{-12}$ | $A \cdot 10^{-12}$ | $B_1$ | $B_2$ | $C_1$ | $C_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (I) | 0,213748 | 0,106894 | 1151 / 800 | 4761,3 [1] / 3309 | 647,5 / 450 | 871,8 / 606 |
| (II) | 0,189792 | 0,106894 | 1665 [3] / 1157 | 13595 [2] / 9448 | 1533 / 1065 | 2157,8 [4] / 1499,7 |
| (III) | 0,213748 | 0,189792 | 9322 [5] / 6486 | 1151 / 800 | 3550,2 [6] / 2467 | 708,6 / 492 |

*Примечание.* [1] 4761,3/3309; обертон колебаний 1100 см$^{-1}$. Согласно работе [1], колебания 1100 см$^{-1}$ должны быть характерны для любых фрагментов кварцевого стекла. В работе [2] отмечается, что спектр КРС кварцевого стекла в области 90—1400 см$^{-1}$ является суперпозицией пяти полос: 1041, 1071, 1164, 1200 и 1234 см$^{-1}$. Предполагается, что эти полосы обусловлены наличием структурных дефектов. [2] 13595/9448; по-видимому, обертон колебаний 1164 см$^{-1}$. [3] 1665/1157; колебания 1164 см$^{-1}$. [4] 2157,8/1499,7; происхождение пока не ясно. [5] 9322/6479; предположительно обертон колебаний 1300 см$^{-1}$. [6] 3550,2/2467; предположительно обертон 1200 см$^{-1}$.

*Таблица 2*

| Реакция | $T_м$, К | $T_р$, К | $G(T_м) \cdot 10^{-12}$ | $\Delta H_{298,15}$, кДж·моль$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| (I) | 375,5 | 1147,3 | 1,96 | −30,896 |
| (II) | 526 | 1870 | −3,32 | 99,833 |
| (III) | 373 | 2020 | −1,897 | 68,84 |

параметры даны: над чертой — в К, под ней — в см$^{-1}$. Для пересчетов использовался коэффициент $hc/k$=1,438786 [3]. Величины, около которых выставлены номера примечаний, получены минимизацией [4].

В табл. 2 указаны положения максимумов и минимумов функций трех реакций: для первой $G_1(T) \geqslant 0$; для остальных — $G_2(T) \leqslant 0$ и $G_3(T) \leqslant 0$. Заметим, кстати, что если для прямой реакции $G(T) = k_1 - 2k_2 \geqslant 0$, то для обратной — $G'(T) = 2k_2 - k_1 \leqslant 0$. На рис. 2 построены функции $G_1(T)$ для реакции (I) в интервале температур от 1100 до 1600 К. Около этих кривых стоят цифры 0÷7, т. е. от «нулевого» до седьмого «уровня» реагирования, а в табл. 3 дана расшифровка этих уровней реагирования. В табл. 3 приведены значения той температуры $T_р$, при которой обращается в нуль тепловой эффект для соответствующего уровня реагирования. Все осталь-

*Таблица 3*

| Уровень | ν, см$^{-1}$ | $B_2$ | $T_р$, К | $\Delta\Phi_n$ | $K = 2k_1/k_2$ | $X(\alpha)$ | $\Delta S_n$ | $\Delta S_к$ | $\Delta C_p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1103 | 4761,3 | 1147,3 | 3160 | 4,0001 | 0,500 | 2,75488 | 0,00005 | 16,13 |
| 1 | 1164 | 5024 | 1182 | 3499 | 4,4409 | 0,487 | 2,96264 | 0,20781 | 15,06 |
| 2 | 1200 | 5176,6 | 1202 | 3706 | 4,7197 | 0,479 | 3,08342 | 0,32859 | 14,40 |
| 3 | 1234 | 5326,4 | 1223,2 | 3917 | 5,0099 | 0,472 | 3,20242 | 0,44755 | 13,75 |
| 4 | 1300 | 5611,3 | 1266,5 | 4339 | 5,6076 | 0,458 | 3,3959 | 0,58160 | 12,51 |
| 5 | 1320 | 5697,6 | 1278,4 | 4453 | 5,7711 | 0,454 | 3,48381 | 0,7290 | 12,19 |
| 6 | 1434 | 6189,7 | 1368,6 | 5294 | 7,0048 | 0,430 | 4,0679 | 1,1135 | 10,07 |
| 7 | 1544 | 6665,8 | 1471 | 6167 | 8,3281 | 0,409 | 4,2122 | 1,4574 | 8,295 |

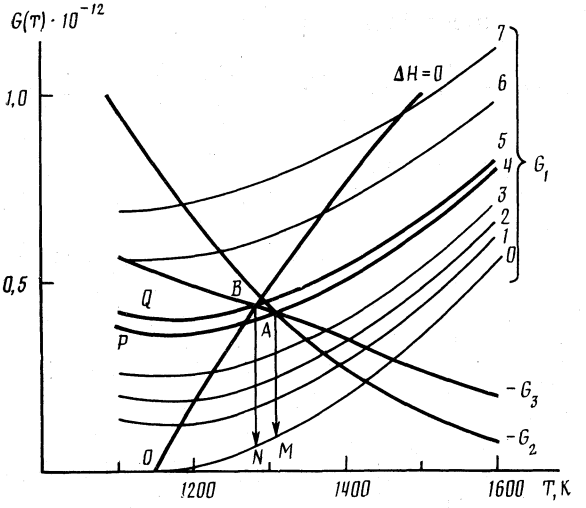



Рис. 2

ные величины в табл. 3 вычислены для этой температуры. Разность изобарных теплоемкостей для реакции вычислялась по формуле

$$\Delta c_p = R\left\{\frac{2c_1B_1}{T^2F_1}\left(3\frac{B_1}{T}-1\right)-\left(\frac{c_1w_1}{TF_1}\right)^2-\frac{2c_2B_2}{T^2F_2}\left(3\frac{B_2}{T}-1\right)+\left(\frac{c_2w_2}{TF_2}\right)^2\right\}.$$

На рис. 1 был применен более наглядный, но менее удобный прием, чем на рис. 2, где в верхней полуплоскости построены помимо функции $-G_1(T)$ функции $-G_2(T)$ и $-G_3(T)$. Поэтому точки пересечения функций — это точки решений соответствующих уравнений. Для точки $B$ на рис. 2 можем записать

$$|G_1(5)|_{T=1278\text{ K}}=|G_3(T)|_{T=1278\text{ K}},$$

$$\left|\frac{dG_1(5)}{dT}\right|_{T=1278\text{K}}=\left|\frac{dG_3(T)}{dT}\right|_{T=1278\text{K}},$$

$$\Delta H(5)_{T=1278\text{ K}}=0.$$

Из полученных результатов следует, что реакция (III), будучи суммарной реакцией для реакций (I) и (II) находится в состоянии заторможенного равновесия с реакцией (III), когда последняя связана с возбуждением обертона колебания 1320 см$^{-1}$. Поскольку через точку $B$ на рис. 2 одновременно проходит кривая $\Delta H=0$, то компановочная энтропия в этой точке на один фрагмент [≡Si—O—] равна

$$\Delta S_k(1278\text{K})=-\frac{1}{2}R\ln\frac{k_1(5)}{2k_2(5)}\Bigg|_{T=1278\text{K}}=0.365 \quad \text{э. е.}$$

Не менее важна точка $A$ на рис. 2. В этой точке имеет место

1. $|G_1(4)|_{T=1312\text{ K}}=|G_2(T)|_{T=1312\text{ K}}=|G_3(T)|_{T=1312\text{ K}}$,

2. $\left|\frac{dG_1(4)}{dT}\right|_{T=1312\text{K}}=\left|\frac{dG_3(T)}{dT}\right|_{T=1312\text{K}}$.

Компановочная энтропия в точке $A$ равна

$$\Delta S_k(1312)=\frac{1}{2}\left(R\ln\frac{k_1(4)}{2k_2(4)}+\frac{\Delta H(4)}{T}\right)_{T=1312}=0.545 \quad \text{э. е.}$$

Если принять во внимание, что тепловой эффект реакции I в состоянии 4 ($\nu$=1300 см$^{-1}$) при $T$=1312 на одну частицу равен $\Delta H(4)$=539/2 кал·моль$^{-1}$, тогда как $^1/_2RT$=1300 кал·моль$^{-1}$, то для точки $A$ можно считать, что $\Delta H(4)\sim 0$. Поэтому точка $A$, в которой сходятся при $T$=1312 К все функции $G(T)$, является такой же важной, как и точка $B$.

Согласно литературным данным, температура стеклования кварцевого стекла (КС) имеет значительный разброс. Так, в работе [5], где температура стеклования была определена методом РМУ, она оказалась равной 1000° С (или 1273 К). Это значение практически совпадает с температурой для точки $B$ на рис. 2, т. е. $T$=1278 К. Ряд исследователей, определявших температуру стеклования строя диаграммы зависимостей $\lg\eta$ от $1/T$, указывают, например, такие величины: 1087 и 1094° С (соответственно 1360 и 1367 К) [6], 1120° С (1393 К) [7]. Погрешность такого рода определений довольно велика, и величина вязкости при температуре стеклования имеет разброс в пределах $\pm 0{,}15\lg\eta$ [8]. Найденные нами особые точки при 1278 и 1312 К, возникающие благодаря температурной зависимости констант скоростей взаимозависимых реакций между фрагментами КС с преимущественным участием в этих процессах обертонов колебаний каркаса 1300 и 1320 см$^{-1}$, меньше экспериментальных значений для температуры стеклования всего на 6%, т. е. они практически совпадают с экспериментальными значениями для температуры стеклования.

С другой стороны, компановочная энтропия в точке $A$ на рис. 2 $\Delta S_k$= =0,545 э. е. на частицу, а эта величина практически совпадает с энтропией беспорядка по углу, найденной в работе [9], $\Delta S_{бу}$=0,533 э. е. Рассчитаем теперь работу, необходимую для устранения беспорядка по углу.

В точке «0» на рис. 2 компановочная энтропия имеет минимум-миниморум, если реагирование идет на «нулевом» уровне с участием обертона колебаний 1100 см$^{-1}$. Для того чтобы устранить беспорядок по углу в точке $A$ на рис. 2, нужно произвести работу

$$\Delta Z=T\,\Delta S_k=RT\ln\frac{k_1}{2k_2}.$$

Тогда мы получим следующие результаты (см. рис. 2):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. «0» | −0,0544, | 1. «0» | −0,0544, |
| 2. «0→$M$» | −161,81, | 2. «0→$N$» | −105,1, |
| 3. «$M$→$A$» | −890,52, | 3. «$N$−$B$» | −944,19, |

Это дает: процесс «$A$→0» − $\Delta Z$=1052,4 кал·моль$^{-1}$,

«$B$→0» − $\Delta Z$=1049,3 кал·моль$^{-1}$.

Эту работу нужно произвести на общем фоне теплового движения, когда $^1/_2RT$=1300 кал·моль$^{-1}$.

Три условные реакции, разумеется, не могут объяснить всех особенностей КС. Однако изучение этих условных реакций позволяет предположить, что согласно результирующей (третьей) реакции равновесие сдви-

нуто в сторону образования некоего комплекса — дефекта типа кислородной вакансии с локализованным кислородом

$$[\equiv Si \ldots Si\equiv] + \begin{matrix} | \\ [O] \\ | \end{matrix} = [\equiv Si-O-Si\equiv].$$

Состояние в левой части этой реакции оказывается более выгодным, чем в правой части. Видимо, этим объясняется большая вариация по углу в силоксановом кластере [≡Si—O—Si≡].

Благодарю М. Н. Данчевскую за советы и обсуждение.

### Список литературы

1. *Игнатьев И. С., Лазарев А. Н.* // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. С. 575.
2. *Новак И. И., Киреенко М. Ф., Пух В. П., Лагунов В. А.* // Там же. 1983. Т. 9. С. 320.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1.
4. *Евдокимов В. Б.* // Журн. физ. химии. В печати.
5. *Порай-Кошиц Е. А.* // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. С. 292.
6. *Мазурин О. В. и др.* // Там же. 1975. Т. 1. С. 371.
7. *Леко В. К. и др.* // Физико-химические исследования структуры и свойств стекла. 1974. Вып. 1. С. 103.
8. *Леко В. К., Мещерякова Е. В., Гусакова Н. К.* // Там же. 1974. Вып. 1. С. 109.
9. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. С. 97.

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

Поступила в редакцию
23.I.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 541.127 : 519.24.27

© 1991 г.

*Николаева Л. С., Сыщикова И. Г., Исаева Е. В., Кирьянов Ю. А., Евсеев А. М.*

# ЭКСПЕРТНАЯ СИСТЕМА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ «АВТОБИОХИМ»

Изложены математический формализм, режимы работы и архитектура гибридной, проблемно-ориентированной экспертной системы АВТОБИОХИМ математического моделирования химических равновесий с использованием машинной базы знаний по реакциям образования химических соединений. Экспертная система ориентирована на математическое описание равновесий в водно-солевых растворах, экстракционных системах и мультикомпонентных бионеорганических системах. АВТОБИОХИМ реализована на языке ФОРТРАН на базе ЭВМ СМ-4. Организация банка данных выполнена средствами системного обеспечения ЭВМ СМ-4. Модульная структура системы обеспечивает независимое использование ее составных частей.

Существующий в настоящее время целый ряд вычислительных программ расчета химических равновесий [1—4] не ориентирован на описание мультикомпонентных равновесных химических систем неизвестного молекулярного состава. Необходимость разработки вычислительных программ такой ориентации связана с усилением внимания к экологическим проблемам и с современным уровнем развития медико-биологических исследований. Для целенаправленного выбора препаратов, обладающих заданным экологическим или терапевтическим эффектом, нужен эффективный метод оценки влияния химических реагентов на равновесие в природных растворах или биологических средах организма.

Сложность моделирования таких равновесных систем заключается в их мультикомпонентном составе. Так, например, плазма крови содержит «металлы жизни» (биометаллы), токсичные и тяжелые металлы, многочисленные эндо- и экзогенные лиганды, часть из которых может образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов и сдвигать равновесие в системе. Из нескольких десятков возможных термодинамических компонентов нужно выбрать те, которые оказывают существенное влияние на равновесие и могут служить базисными компонентами для представления широкого спектра молекулярных форм, адекватных исследуемой системе.

При моделировании мультикомпонентных равновесных систем неизвестного молекулярного состава исследователь сталкивается со следующими факторами и проблемами:

1) трудоемкостью методов анализа больших информационных потоков по возможному мультикомпонентному термодинамическому составу, типовым структурным элементам моделей и графам их построения;

2) размытостью множества моделей в рамках допустимой стехиометрии реакций при заданном термодинамическом базисе;

3) отсутствием полностью формализованного метода построения математических моделей равновесных систем неизвестного молекулярного состава;
4) необходимостью создания машинной базы знаний, включающей метазнания о допустимых реакциях образования молекулярных форм и физико-химических законах, многочисленные продукционные правила (эвристики), банки данных по константам комплексообразования, экспертные оценки, массивы экспериментальных данных;
5) требованием объединения базы знаний с вычислительными программами расчета математической модели равновесий.

Наиболее целесообразным решением перечисленных проблем является, на наш взгляд, разработка гибридной, проблемно-ориентированной экспертной системы (ЭС) математического моделирования химических равновесий с использованием машинной базы знаний по реакциям образования химических соединений. Математическое моделирование равновесий в биосредах организма на основе использования подобной экспертной системы сможет обеспечить достоверный прогноз влияния различных доз препаратов на состояние ионов биометаллов и токсичных металлов и молекулярный состав биологических сред. Разработанная нами система АВТОБИОХИМ ориентирована на математическое описание равновесий в водно-солевых растворах, экстракционных системах и мультикомпонентных бионеорганических системах, имитирующих биосреды организма.

Система может быть использована и для решения экологических проблем, связанных с расчетом равновесий в природных водах, для чего необходимо базу знаний расширить за счет введения информации о реакциях комплексообразования, протекающих в исследуемых природных растворах. АВТОБИОХИМ создана на основе объединения модифицированной версии автоматизированной системы математического моделирования равновесий AUTOEQUIL [5, 6] с организованной на базе ЭВМ СМ-4 машинной базой знаний по химическим равновесиям.

Общий формализованный подход к математическому моделированию сложных химических равновесий основан на системном целенаправленном объединении физико-химического и математического аспектов проблемы равновесий и изложен в [5, 7]. Математическая модель равновесий строится на основе законов действующих масс и материального баланса по базисным компонентам системы

$$\exp(u_j)+\sum_{i=n+1}^{m} a_{ij}\exp\Big(\theta_i+\sum_{l=1}^{n} a_{il}u_l\Big)=b_j,\qquad \theta_i=\ln k_{n+i},$$

$$E[y/\mathbf{b}]=\eta(\boldsymbol{\theta},\ \mathbf{b}),\ D[y/\mathbf{b}]=\sigma^2(\mathbf{b}), \tag{1}$$

где $n$ — размерность базиса компонентов; $\mathbf{b}^T=\|b_1, \ldots, b_n\|$ — вектор исходных концентраций компонентов; $\mathbf{u}^T=\|u_1, \ldots, u_n\|$ — вектор химических потенциалов компонентов; $r$ — число химических реакций, характеризующихся в базисе компонентов стехиометрической компонентной матрицей A размерности $(n\times r)\times n$, элементы которой $a_{ij}$ определяют состав $i$-й молекулярной формы относительно «единицы» $j$-го базисного компонента; $\mathbf{k}^T=\|k_1, \ldots, k_n, k_{n+1}, \ldots, k_{n+r}\|$ — вектор констант реакций ($k_1=k_2=\ldots=k_n=1$, $k_{n+1}, \ldots, k_{n+r}$ — неизвестные параметры модели); $E[y/\mathbf{b}]$ — математическое ожидание измеряемой величины $y$ в точке $\mathbf{b}$ из области допустимых значений контролируемых переменных $B$, $\mathbf{b}\in B\subset R^n$ ($R^n$ — евклидово пространство размерности $n$); $D[y/\mathbf{b}]$ — дисперсия измерения

случайной величины $y$ в точке **b**, независимые переменные **b** — детерминированные величины, фиксируемые достаточно точно.

Система АВТОБИОХИМ может работать в различных режимах, решая по экспериментальным данным задачу моделирования равновесий в зависимости от уровня компетентности исследователя. Меню системы включает следующие режимы:

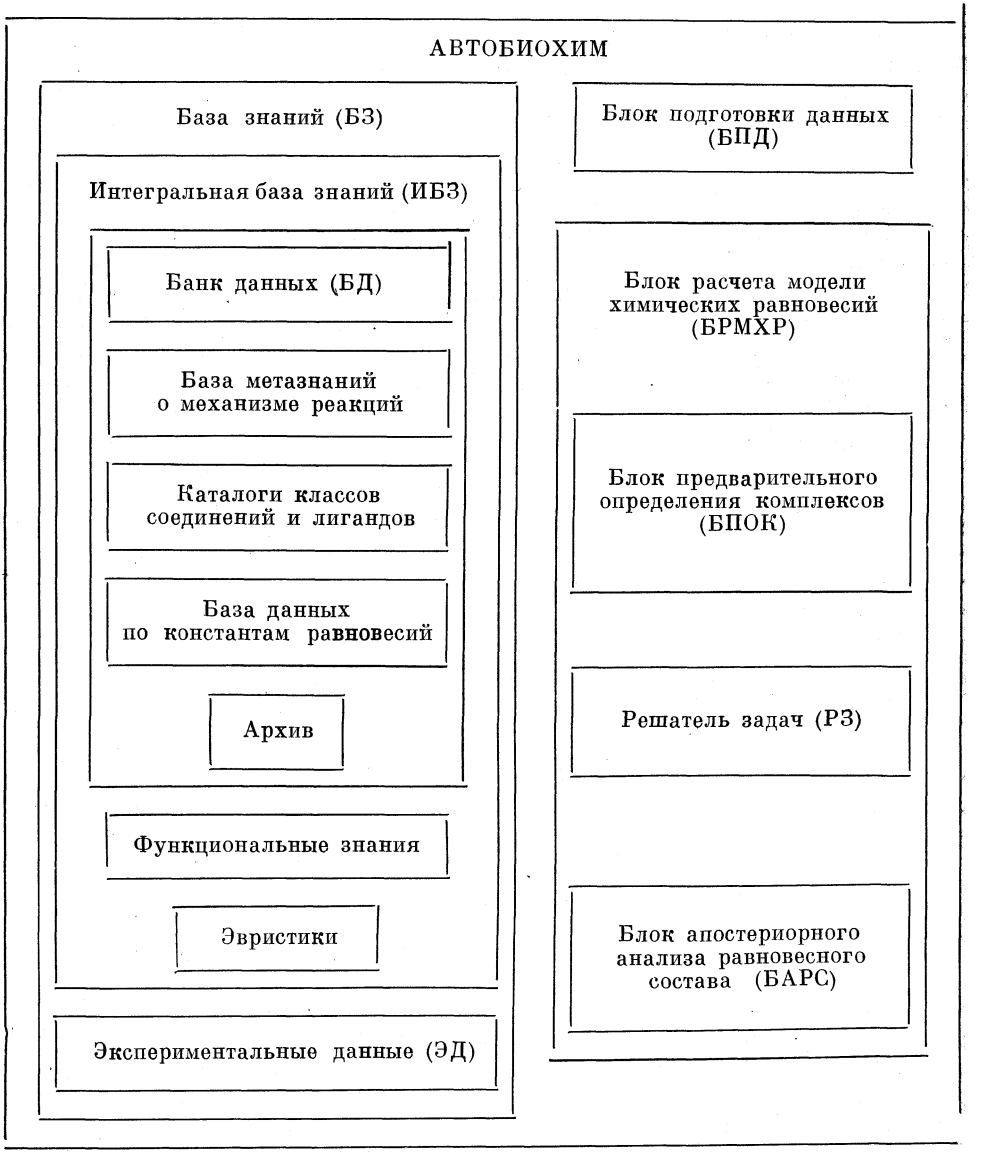



**Схема 1**

1) решение «прямой задачи» равновесий — расчет равновесного состава системы (**u**) по известным векторам **b**, **k** и матрице A;

2) решение «обратной задачи» равновесий — вычисление оценок неизвестных констант равновесий **k** модели (1) нелинейным методом наимень-

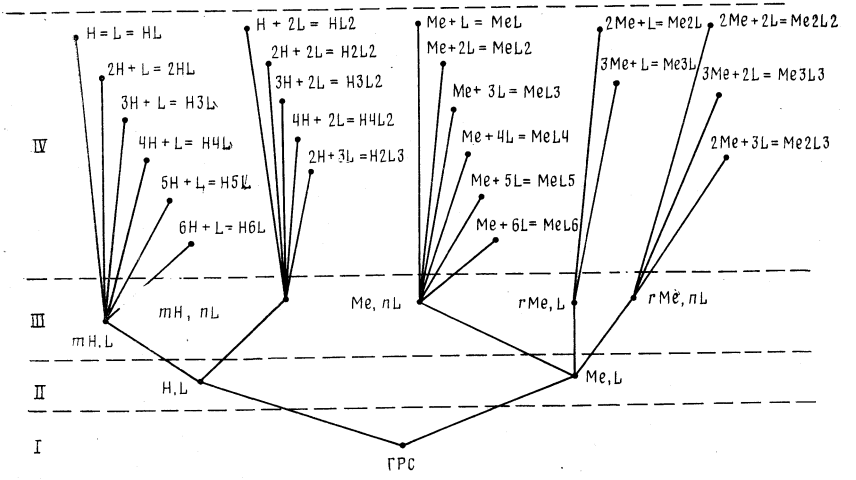



Рис. 1. База знаний по химическим равновесиям (ГРС – гомогенная равновесная система)

ших квадратов по измеренным значениям $y_i$ в $N$ экспериментальных точках $\mathbf{b}_i$ при заданных матрице A и функции $\eta(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{b})$;

3) построение адекватной математической модели равновесной системы неизвестного молекулярного состава по измеренным значениям $y_i$ в $N$ точках $\mathbf{b}_i$ в рамках допустимой стехиометрии реакций (матрицы A максимального списка возможных молекулярных форм). Поиск адекватной модели производится последовательно по разработанному алгоритму [8], использующему идеи априорного и апостериорного ранжирования молекулярных форм, эффективные критерии проверки гипотез и методику компьютерной идентификации значимых молекулярных форм;

4) получение прецизионных оценок констант образования молекулярных форм, включенных в построенную адекватную модель, на основе применения математического аппарата планирования уточняющего оптимального эксперимента.

Решение задач в режимах 1)—3) может проводиться как при заданных термодинамическом базисе компонент и матрицы A, так и с их предварительным формированием в диалоговом режиме работы ЭС на основе базы знаний.

Система АВТОБИОХИМ состоит из трех главных частей: базы знаний (БЗ), блока подготовки данных (БПД), блока расчета математической модели химических равновесий (БРМХР) (схема 1).

База знаний включает интегральную базу знаний (ИБЗ) и массив экспериментальных данных (ЭД); ИБЗ содержит постоянные знания для рассматриваемого класса задач, массив экспериментальных данных формируется при решении каждой конкретной задачи. Интегральная база знаний состоит из банка данных по константам образования молекулярных форм (БД), функциональных знаний по математической статистике и планированию эксперимента, продукционных правил (эвристик) для априорного оценивания наиболее вероятных молекулярных форм, подлежащих включению в модель, апостериорного ранжирования и исключения из структуры модели маловероятных химических соединений.

Банк данных состоит из базы данных и системы управления ею. База данных включает иерархическую базу декларативных знаний о механиз-

мах образования комплексных соединений, каталоги лигандов и классов соединений, файловую базу данных по константам комплексообразования и архив прецедентов-примеров уже исследованных равновесных систем.

База знаний организована в виде иерархического дерева, вершины которого расположены на четырех информационных уровнях. Первый уровень определяет класс исследуемой биохимической системы, второй — базис компонентов термодинамической системы, по которым возможен просмотр и отбор информации, третий уровень характеризует механизм комплексообразования и четвертый — элементарные реакции. Номер вершины — четырехзначное число, каждый разряд которого соответствует номеру уровня. Фрагмент дерева приведен на рис. 1.

Каталог лигандов состоит из стандартизированных записей с фиксированной длиной полей в виде (BR, AB, $p$, LN, NOM, KL),
где BR — брутто-формула, AB — аббревиатура, $p$ — основность, LN — тривиальное название, NOM — номенклатурное название (IUPAC), KL — идентификатор класса, к которому принадлежит данный лиганд. Поля одного и того же типа во всех записях имеют одинаковую длину, например, поле AB — 12 символов.

Примеры записей лигандов в каталоге: C3H6O3, LAC, 1, молочная кислота, 2-оксипропионовая кислота, KK; C10H18O13N5P, 3, АТФ, 4, аденозинтрифосфорная кислота, аденозин-5-трифосфат, FK. Каталог классов включает перечень названий основных функциональных классов химических соединений и соответствующие им идентификаторы классов. Например, карбоновые кислоты, KK; фосфоновые кислоты, FK.

База данных файловой структуры по константам комплексообразования организована в виде записей (AB, KL, ME, R, LGK, T, I, LIT), или (AB, KL, ME, R, C, T, LIT), где AB — аббревиатура лиганда, KL — идентификатор класса, ME — название металла, с которым образуется комплекс, $R$ — реакция, LGK — логарифм константы комплексообразования, определенной при температуре $T$, ионной силе $I$, LIT — ссылка на литературный источник, c —вектор параметров в уравнении $k=f(c, T)$, характеризующем зависимость константы от ионной силы. Например, (LAC, KK, CA, ME+L=MEL, LGK=1,45; 25; 0,1, MARTELL V. 3. P. 28). Обращение к каждой записи организовано по аббревиатуре (AB) лиганда, затем производится целенаправленный поиск по названию металла и виду реакции комплексообразования.

Все записи объединены в разделы; доступ к каждому разделу осуществляется с помощью системы управления базой данных по указанию его номера. Предусмотрены как независимая работа с каждым разделом (просмотр, дополнение, редактирование, исключение записей), так и сквозной просмотр информации из всех разделов.

Архив прецедентов включает список всех исследованных равновесных систем, характеризующихся названиями, аббревиатурами базисных компонентов и идентифицированных методами математического моделирования значимых молекулярных форм, а также логарифмами оценок соответствующих констант их образования. Архив дает возможность исследователю принимать решение на основе просмотра прецедентов, анализа молекулярного состава систем, близких по свойствам к исследуемым. Предусмотрено расширение множества прецедентов.

На основе анализа информации, полученной в режиме поиска, пользователь формирует отдельный файл, содержащий список отобранных химических равновесий с соответствующими значениями констант комплек-

сообразования. С помощью программных средств может быть выполнена корректировка, пополнение и редактирование файла.

Сформированный файл обрабатывается в блоке подготовки данных (БПД), где производится машинный анализ текстовой и числовой информации и на его основе осуществляется автоматическое формирование матрицы $A(\|a_{ij}\|)$ размерности $(n+r)\times n$ отобранных $r$ химических реакций, записанных в «единицах» сформированного базиса ($n$ — число базисных компонентов) и соответствующего этим $r$ реакциям вектора оценок констант комплексообразования.

Вектора исходных концентраций базисных компонентов в $N$ экспериментальных точках $\mathbf{b}_i^T=\|b_{i1}, \ldots, b_{in}\|$, $i=1, \ldots, N$ и вектор значений зависимой переменной $\mathbf{y}$ (функции отклика) в этих точках $\mathbf{y}^T=\|y_1, \ldots, y_N\|$ задаются в диалоговом режиме.

После формирования массивов входной информации A, **k**, **b**, **y** исследователь может обратиться к блоку расчета математической модели химических равновесий (БРМХР), функционирование которого начинается с работы блока предварительного определения комплексов (БПОК). В БПОКе используются априорные эвристики из интегральной базы знаний (ИБЗ), на их основе рассчитываются оценка верхних границ равновесных концентраций молекулярных форм, заданных матрицей A. Те комплексные соединения, для которых оценка верхних границ ниже заданного порогового значения, исключаются из структуры модели, что позволяет понизить размерность задачи и сократить время счета.

Сформированные в БПД и отфильтрованные в БПОК данные о молекулярном составе системы используются в решателе задач (РЗ) для построения математической модели равновесий, адекватной экспериментальным данным, хранящимся в блоке ЭД базы знаний. Результаты счета анализируются в блоке апостериорного анализа равновесного состава (БАРС) с использованием апостериорных эвристик из ИБЗ.

Работа экспертной системы заканчивается выдачей на экраны дисплеев, бумагу или диски новой полученной информации в виде текстовых обоснований, рекомендаций выхода из тупиковых ситуаций и числовых массивов результатов рассчитанных равновесий.

Экспертная система АВТОБИОХИМ была применена для исследования влияния различных концентрационных доз биологически активного комплексона — оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на снижение концентрации ионизированного кальция $Ca^{2+}$ в плазме крови [9]. Сначала был проведен расчет равновесного распределения ионов $Ca^{2+}$ в плазме крови по различным молекулярным формам [10]. Данные по компонентному составу плазмы крови взяты из работы [11]. Для сокращения размерности задачи использовалась эвристика по априорному анализу значимости равновесных концентраций Ca-содержащих молекулярных форм с различными биолигандами без учета конкурентных взаимодействий. Те биолиганды, для которых оценки верхних границ равновесных концентраций всех молекулярных форм, их содержащих, незначимы, исключались из рассмотрения. После анализа свыше 30 возможных биолигандов модель, описывающая равновесное распределение $Ca^{2+}$ в плазме крови, включала 12 компонентов: $H^+$, $PO_4^{3-}$, $CO_3^{2-}$, $CIT^{-4}$ (цитрат), LAC (лактат), $АТФ^{4-}$, $АДЕ^{2-}$ (аденин), $HKS^{2-}$ (гипоксантин), IM (имидазол), $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ и 28 молекулярных форм: $H_iPO_4$ ($i=1\div3$), $CaHPO_4$, $MgHPO_4$, $H_iCO_3$ ($i=1, 2$); HCIT, CaHCIT, MgHCIT, HLAC, CaLAC, MgLAC, $H_iАТФ$ ($i=1, 2$), CaАТФ, CaHАТФ, MgАТФ, MgHАТФ, NaАТФ, NAHАТФ, CaADE, MgАДЕ, HHKS, CaHKS, MgHKS, HIM, CaIM.

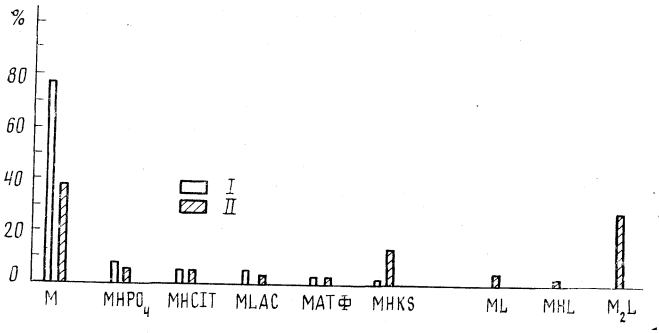



Рис. 2. Диаграмма распределения кальция по различным Са-содержащим молекулярным формам в процентах к общей концентрации металла в плазме крови в отсутствие (I) и в присутствии (II) $10^{-3}$ моль/л ОЭДФ в плазме (L – ОЭДФ, M – Ca)

Равновесная концентрация $[Ca^{2+}]$, рассчитанная по модели (1,98 ммоль/л), удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными (2–3 ммоль/л) [12]. Далее в бионеорганическую систему, имитирующую плазму крови, был введен экзогенный лекарственный лиганд — ОЭДФ в концентрациях $10^{-5}$, $10^{-4}$, $10^{-3}$ моль/л. Константы комплексообразования кальция, магния и натрия с ОЭДФ взяты из [13, 14].

На рис. 2 представлена рассчитанная по моделям диаграмма распределения различных Са-содержащих молекулярных форм в отсутствие ОЭДФ и в присутствии дозы $10^{-3}$ моль/л ОЭДФ (в процентах от исходной общей концентрации кальция в плазме). Введение $10^{-3}$ моль/л ОЭДФ снижает равновесную концентрацию свободного $Ca^{2+}$ на 50%, что является важным практическим результатом для оценки биохимического действия ОЭДФ.

**Список литературы**


1. *Madariage J. M., Garcia A.* // Comp. and Chem. 1984. V. 8. № 3. P. 187.
2. *Garcia A., Madariage J. M.* // Ibid. 1984. V. 8. № 3. P. 193.
3. *Leggett D. J.* // Talanta. 1977. V. 24. № 9. P. 535.
4. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. С. 411.
5. *Евсеев А. М., Николаева Л. С. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1153.
6. *Кирьянов Ю. А., Николаева Л. С., Евсеев А. М.* // Тез. докл. VI Всесоюз. школы-семинара «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Ч. II. Новосибирск, 1989. С. 122.
7. *Евсеев А. М., Николаева Л. С.* Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 192.
8. *Кирьянов Ю. А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 7. С. 1635.
9. *Евсеев А. М., Николаева Л. С., Сыщикова И. Г. и др.* // Тез. докл. третьего Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. Челябинск, 1988. С. 303.
10. *Николаева Л. С., Сыщикова И. Г., Евсеев А. М., Исаева Е. В.* // Тез. докл. VI Всесоюз. школы-семинара «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Ч. II. Новосибирск, 1989. С. 136–137.
11. *Семенов Н. В.* Биохимические компоненты и константы жидких сред и тканей человека. М.: Медицина, 1976.
12. *Williams R. J. P.* Calcium chemistry and its relation to biological function society for experimental biology. Cambridge Symposia. 1976. № 30. P. 1–17.
13. *Матковская Т. А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 43. № 8. С. 1935.
14. *Матковская Т. А.* Взаимодействие карбокси- и фосфонатсодержащих комплексонов с биологически активными металлами в водных растворах. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИРЕА, 1989, 25 с.



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



Поступила в редакцию
19.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 549.211+549.212+542.943.7

© 1991 г.

*Митлин С. М., Пушкин А. Н., Руденко А. П.*

# О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЛМАЗА И ГРАФИТА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано химическое состояние поверхности алмаза и графита после их взаимодействия с кислородом воздуха в интервале от 20 до 900° С с добавками и без добавок гидроксида калия. Обнаружены различные кислородсодержащие функциональные группы как в случае алмаза, так и графита, в том числе алкоголятные, содержащие калий.

Отмечено сильное каталитическое действие КОН на окисление графита с промежуточным насыщением межслоевых пространств кислородом, приводящим к образованию оксида графита и интеркалятов калия.

В литературе существуют разные представления о механизме окисления углеродистых веществ кислородом и о действии катализаторов на этот процесс

$$C_nH_m+O_2\rightarrow CO_2+CO+H_2O. \qquad (1)$$

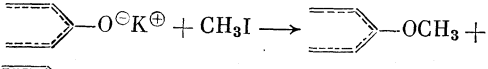
Подход к выяснению этого механизма — исследования окисления алмаза и графита более мягкими окислителями, которые могут быть продуктами процесса (1).

В работе [1], в которой изучалось каталитическое окисление алмаза диоксидом углерода и водяным паром в присутствии гидроксидов и карбонатов щелочных металлов, было сделано предположение о промежуточном образовании поверхностных каталитических комплексов типа алкоголятов

$$\diagdown\!\!\diagup C{-}OH + KOH \longrightarrow \diagdown\!\!\diagup C{-}OK + H_2O, \qquad (2)$$

справедливость которого доказывалась расчетами деформаций валентных связей и углов, оптимальными в случае иона $K^+$, обладавшего наибольшей каталитической активностью. Согласно [1], роль ионов щелочных металлов в катализе сводится к образованию таких комплексов и деформациям С—С-связей в поверхностных слоях алмаза, облегчающих их разрыв и образование новых функциональных групп.

Аналогичную гипотезу об образовании каталитического комплекса между $K^+$ и гидроксильными группами графита выдвинули авторы [2] на основе исследований с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Существование этого комплекса затем было подтверждено [3] протеканием реакции



$$\text{—}O^{\ominus}K^{\oplus} + CH_3I \longrightarrow \text{—}OCH_3 + KI, \qquad (3)$$

а образование  доказано с помощью ЯМР-анализа [4].

Для реакции графита с диоксидом углерода в присутствии $Na_2CO_3$ при температурах ниже 2000° С предлагается [5] механизм:

$$Na_2CO_3+2C\rightarrow 3CO+2Na,$$
$$2Na+CO_2\rightarrow CO+Na_2O, \qquad (4)$$
$$Na_2O+CO_2\rightarrow Na_2CO_3.$$

В механизме (4), по данным [3], графит выступает как донор электронов

$$\bar{e}(\text{графит})+CO_2(\text{г})\rightleftarrows CO_2^-(\text{адс}), \qquad (5)$$

$$CO_2^-(\text{адс})\rightleftarrows CO(\text{г})+O^-, \qquad (6)$$

а каталитическое действие $Na_2CO_3$ сводится к повышению донорных свойств графита вследствие образования $Na^0$ и его проникновения в графит.

В настоящей работе сделана попытка прямого исследования состояния поверхности алмаза и графита в сопоставимых условиях методом РФЭС в ходе их взаимодействия с кислородом воздуха при комнатной температуре и при нагревании до 450—900° С с добавками и без добавок гидроксида калия.

## Экспериментальная часть

Для эксперимента брали прессованный графит марки ГМЗ-ОСЧ, из которого вырезали кусочки (~25 мм³) в виде куба или параллелепипеда, а также монокристаллы природного алмаза октаэдрического габитуса из Якутских месторождений. Для удаления с поверхности алмаза возможных силикатных соединений кристаллы обрабатывали кипящей плавиковой кислотой; затем – в кипящей смеси Муассана для удаления органических и графитовых загрязнений; и, наконец – в кипящей царской водке для удаления металлических загрязнений. Очищенные алмазы промывали дистиллированной водой и сушили.

Нанесение катализатора на графит производили путем пропитки образцов 1– 5 М водным раствором КОН в течение 1 ч, после чего образцы высушивали на воздухе при 80° С; образцы алмаза также помещали в раствор КОН на 1 ч, после чего их извлекали и высушивали подобно графиту.

Окисление проводили в проточной каталитической установке, включающей в себя систему подачи кислорода с постоянной скоростью (6 л/ч) и систему очистки от загрязнений и паров воды, кварцевый реактор с лодочкой для образцов и печь типа СУОЛ-0,25. Система регулирования позволяла поддерживать температуру с точностью ±5 К.

Об изменении химического состава поверхности в ходе окисления графита и алмаза судили по спектрам РФЭС, полученным на приборе «Escalab-5» фирмы «VG» [1].

Калибровку энергетической шкалы проводили на основе отнесения пика $K2P_{3/2}$ к энергии 293,0 эВ (для образцов, содержащих калий).

Изучали исходные образцы алмаза и графита; образцы, окисленные кислородом воздуха при 450° С и выше без катализаторов; образцы алмаза и графита с нанесенным на их поверхность гидроксидом калия, не подвергавшиеся окислению и окисленные. Все результаты измерений обрабатывали на компьютере РДР-11.

Результаты измерений надежно выявленных состояний представлены в табл. 1. Энергии связей определяли с точностью ±0,1 эВ. В табл. 2 приведены отношения атомов углерода к числу атомов кислорода и калия, а также атомов кислорода к калию, определенные по интенсивности пиков в РФЭ-спектрах.

Частичная расшифровка выявленных химических состояний кислорода и углерода на поверхности, предлагаемая ниже, не претендует на полноту охвата всего разнообразия возможных поверхностных структур.

[1] Авторы выражают благодарность Г. Д. Чукину и В. Н. Олекунову за предоставленную возможность исследования образцов на «Escalab-5».

*Таблица 1*

**Результаты РФЭС-исследований поверхности алмаза и графита, обработанных на воздухе в отсутствие и в присутствии гидроксида калия при разных температурах**

| Алмаз | | | | Графит | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20° С | 650° С | КОН, 20°С | КОН, 650° С | 20° С | 650° С | КОН, 20° С | КОН, 450° С | КОН, 530° С | КОН, 900° С |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | 278,7 | |
| | | | | | | | 281,2 | 281,2 | |
| | | | | | | | | | 282,3 |
| | | | 283,3 | 283,3 | 283,3 | 283,3 | 283,3 | | |
| 283,8 | 283,8 | 283,8 | 283,8 | | | | | | |
| 285,3 | 285,3 | 285,3 | 285,3 | | | 285,3 | 285,3 | 285,3 | 285,3 |
| 286,7 | 286,7 | 286,7 | 286,7 | | | | | | |
| 287,7 | 287,7 | 287,7 | 287,7 | | | 287,7 | 287,7 | 287,7 | 287,7 |
| | | 289,2 | 289,2 | | | 289,2 | 289,2 | 289,2 | 289,2 |
| | | | | | | 290,0 | 290,0 | 290,0 | 290,0 |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | 293,0 | 293,0 | | | 293,0 | 291,4 | 291,4 | 291,4 |
| | | | | | | | 293,0 | 293,0 | 293,0 |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | 528,9 | 528,9 | 528,9 | 528,9 |
| | | | | 529,4 | 529,4 | 529,4 | 529,4 | 529,4 | 529,4 |
| | | 531,4 | 531,4 | 531,6 | 531,6 | 531,6 | 531,6 | 531,6 | 531,6 |
| 532,3 | 532,3 | 532,3 | 532,3 | | | 532,3 | 532,3 | 532,3 | 532,3 |
| | | | | **533,8** | 533,8 | 533,8 | 533,8 | 533,8 | 533,8 |

*Таблица 2*

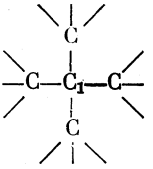
**Химический состав поверхности алмаза и графита, определенный методом РФЭС (атмосфера воздуха)**

| Условия обработки | $n_C/n_O$ | $n_C/n_K$ | $n_K/n_O$ | $n_C/n_O$ | $n_C/n_K$ | $n_K/n_O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | алмаз | | | графит | | |
| Исходный, 20° С | 4,4 | – | – | 70 | – | – |
| КОН, 20° С | 1,4 | 2,0 | 1,4 | 12 | 33 | 1,6 |
| КОН, 650° С | 1,7 | 2,1 | 1,2 | 4,0 | 5,0 | 1,3 |

## Обсуждение результатов

Как следует из РФЭС-данных, приведенных в табл. 1, поверхность исходного алмаза (в атмосфере воздуха при 20° С) представляет собой по существу углерод-кислородный комплекс. Все состояния углеродных и кислородных атомов окисленного в разных условиях и исходного алмаза повторяются. Это согласуется с представлением о кислородсодержащем функциональном покрове на поверхности алмаза после стандартной обработки алмаза смесью Муассана [6].

Можно предположить, что состояние атома углерода 1*S* с энергией связи 283,8 эВ относится к глубинным атомам $C_1$ кристаллической решетки



Учитывая, что поверхность алмаза в атмосфере кислорода (воздуха) насыщена кислородсодержащими функциональными группами [7], состояния C1*S* с энергиями связей 285,3; 286,7; 287,7 эВ, видимо, следует связать с наличием этих групп. На основании же групповых сдвигов и групповых электроотрицательностей, отмеченных для углерода [8—12], состояние 285,3 эВ следует отнести к функциональным группам —OH и C—O—C. Углерод с энергией 286,7 эВ, вероятно, соответствует группе $\diagdown$ C=O, а 287,7 — COOH. Судя по интенсивности сигналов, наибольшую $\diagup$ долю в функциональном покрове поверхности алмаза составляют C—O—C-группы. Окисление алмаза кислородом при 650° C не приводит к изменению доли разных поверхностных групп алмаза (табл. 1), хотя при этом уже отмечаются заметные потери массы алмаза [6] и образование на гранях октаэдра скульптур травления в виде обратноориентированных треугольных впадин.

При каталитическом окислении алмаза в присутствии гидроксида калия появляются два новых состояния углерода с энергией связи 283,3 и 289,2 эВ. Вероятно, при каталитическом окислении помимо описанных состояний происходит еще и образование структуры типа $\diagdown$ $\diagup$ —C—$\overset{\ominus\oplus}{\text{O}}$K, энергия связи C1*S*-электрона которой совпадает с полученной для функциональной группы $\diagdown$ $\diagup$ —C—OH (285,3 эВ). Состояние же, соответствующее C1*S* с энергией связи 289,2 эВ, можно отнести к структуре $\diagdown$ —O / C=O. $\diagup$ —O

Появление состояния C1*S* с энергией связи 289,2 эВ отмечается при нанесении KOH на алмаз при 20° C.

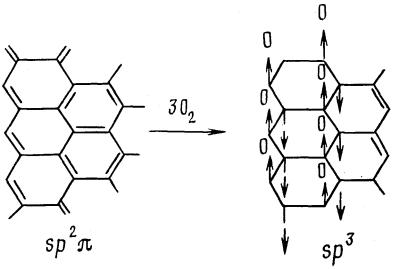
Обращает на себя внимание возникновение состояния C1*S* с энергией связи 283,3 эВ после окисления алмаза в присутствии KOH при 650° C (табл. 1). Данное состояние имеет место и в случае окисленного и неокисленного графита. По-видимому, этот факт указывает на то, что в присутствии гидроксида калия в процессе окисления алмаза помимо реакции (1) возможно и полиморфное превращение алмаза в графит

$$\text{C(ал)} \rightarrow \text{C(гр)}.$$

В отличие от алмаза, углерод в графите имеет $sp^2$л-гибридную структуру. Кроме того, в графите заведомо неравноценны по физико-химическим свойствам два вида граней гексагональных призм: базальная {0001} и грани призмы {1120} вследствие структурных и химических особенностей полициклической ароматической сетки, состоящей только из атомов углерода и периферической зоны функциональных групп, ко-

торая может содержать наряду с атомами углерода и другие химически связанные с ними атомы (H, O, N и др.).

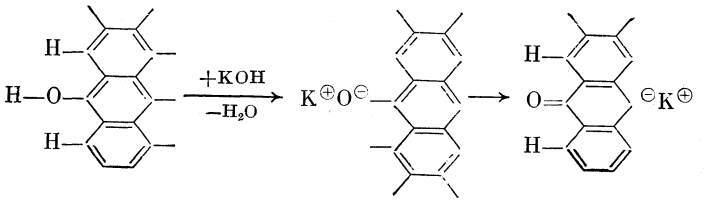
Как следует из [13], в поликристаллических графитах отношение долей поверхности, образованных гранями призмы и базопинакоидами, составляет ~2/3. Известна [13] способность графита образовывать соединения включения с поглощением молекул солей, минеральных кислот и других соединений, а также кислород в пространство между слоями полициклических ароматических углеродных сеток. Благодаря этому на первой фазе окисления графита [13] кислородом возможно образование оксида графита с предельным атомным отношением C/O=2, который, сохраняя форму чешуек графита и полициклическую сетку из углеродных атомов, содержит кислород в межплоскостных промежутках и в составе функциональных групп на периферии макромолекул. Такой «полуокисленный» графит бесцветен и может быть превращен в исходную серную форму при осторожном нагревании в вакууме. При образовании оксида графита, очевидно, происходит переход $sp^2\pi$-гибридной структуры углерода графита, связанной с его ароматическим характером, в $sp^3$-гибридную структуру, свойственную неароматической полициклической сетке из углеродных атомов




(7)

Аналогичные структуры могут образоваться и при взаимодействии идеальной (бескислородной) поверхности алмаза с кислородом.

Состояния углерода, появляющиеся на окисленном графите при каталитическом действии KOH, по-видимому, связаны с образованием периферических эфирных, гидроксильных и алкоголятных (285,3 эВ), карбоксильных (287,7 эВ) и карбоксилатных групп (289,2 эВ). При этом обращает на себя внимание наличие всех видов выявленных групп при действии KOH на графит при 20° C (см. табл. 1). При нагревании же графита в среде кислорода в присутствии KOH выявляются также и низкоэнергетические состояния углерода с энергиями связи 278,7; 281,2; 282,3 эВ (табл. 1), что может быть связано с процессом образования как интеркалятов, так и карбидов калия (хотя, согласно [14], энергия связи C1*S* в интеркаляте графита с Li составляет 285,2 эВ). Одновременно с этим происходит изменение основного состояния калия. Наряду с состоянием $K2P_{1/2}$ (293,0 эВ), соответствующим, по-видимому, вхождению калия в алкоголятные группы (как и в случае алмаза) появляется состояние 291,4 эВ, соответствующее, вероятно, солеобразным комплексам калия, которые могут быть на периферии полициклических слоев, а также и в межслоевых пространствах в виде интеркалятов, образование которых можно представить

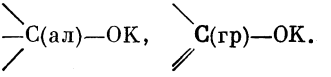



(8)

Существование процесса (8) хорошо согласуется с ускоряющим каталитическим действием КОН на процесс окисления графита, наблюдавшимся в нашей работе (скорость окисления графита воздухом в присутствии КОН в среднем на порядок выше, чем без КОН). Связь калия с углеродом в интеркаляте может иметь промежуточный характер между ионной и σ-связью.

Образование различных функциональных групп при некаталитическом и каталитическом окислении алмаза и графита согласуется с большим разнообразием состояний кислорода, особенно в случае графита. Если в случае алмаза — одно-два O1*S*-состояния, то в случае графита — три-пять таких состояний.

Таким образом, в результате нанесения КОН на алмаз и графит их поверхность в атмосфере воздуха претерпевает изменения уже при 20° С, заключающееся, видимо, в образовании алкоголятного комплекса между ионами калия и периферийными кислородсодержащими функциональными группами




В случае графита гидроксид калия благодаря процессу (8) является инициатором насыщения межслоевых пространств кислородом и образования оксида графита, который при повышении температуры распадается с разрывом шестичленных атомов и образованием новых кислородсодержащих функциональных групп.

Отмечено изменение концентрации кислорода и калия, связанных с поверхностью графита или алмаза, в зависимости от условий обработки. Так, из анализа РФЭС-данных видно (табл. 2), что начальная относительная концентрация кислорода на алмазе более высокая, чем на графите (для алмаза $n_C/n_O$=4,4, а для графита — 70). Действие же КОН увеличивает относительную концентрацию кислорода на алмазе в 3 раза, а на поверхности графита — в 17 раз. Более сильное влияние КОН на связывание кислорода графитом обусловлено, очевидно, образованием оксида графита (7), ускоряемым процессом (8). Как видно из табл. 2, относительная концентрация калия (так же как и кислорода) на поверхности алмаза практически не зависит от температуры окисления, в то время как в случае графита он возрастает в 6 раз, что связано с образованием интеркалятов, облегчаемым процессом (8). Из этих же данных следует, что процесс образования алкоголятных групп как на алмазе, так и на графите возможен и при комнатной температуре.

Из рассмотренных данных следует, что в результате окисления алмаза кислородом образуются промежуточные кислородсодержащие соединения, подобные оксиду графита (см. табл. 1), распад которых приводит к разрыву С—С-связей в поверхностных слоях алмаза и образованию новых кислородсодержащих функциональных групп. Этому процессу способствует деформирующее действие алкоголятных групп, легко образующихся

при действии КОН по реакции [2]. Деформирующее действие алкоголятных групп, установленное в [1], в данной работе получило еще одно прямое подтверждение.

В случае окисления графита роль КОН более разнообразна. Во-первых, КОН действует на периферические функциональные группы макромолекул графита так же, как и в случае алмаза с образованием алкоголятных групп (8), способных деформировать молекулы и облегчать их окисление. Во-вторых, благодаря наличию $sp^2$л-гибридного состояния атомов углерода в ароматических макромолекулах графита возможна изомеризация алкоголятных производных графита с образованием карбонильных производных и переносом заряда, как в процессе (8). При этом ион калия и избыточное количество КОН получают возможность перемещаться в межслоевые пространства с образованием интеркалятов. В-третьих, процесс (8), приводящий к образованию интеркалятов, сильно облегчает проникновение молекулярного кислорода в межслоевые пространства с образованием оксида графита (7) вплоть до предельного насыщения графита кислородом, равного O/C=2. В-четвертых, образование интеркалятов калия наряду с образованием оксида графита, в котором атомы углерода, находящиеся в $sp^3$-конфигурации, способствует окислительной деструкции полициклических природных структур с разрывами атомов не только на периферии макромолекулы графита, но и на базальных плоскостях, что сильно ускоряет окисление.

## Список литературы


1. *Руденко А. П., Кулакова И. И., Баландин А. А.* // Вест. Моск. ун-та. Химия. 1967. № 5. С. 105.
2. *Kelemen S. R., Freund H., Mims S. A.* // J. Catal. 1986. V. 97. P. 228.
3. *Franke F. H., Meraikib M.* // Carbon 1970. V. 8. № 4. P. 422.
4. *Mims C. A., Rose K. D., Melehior M. T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6886.
5. *Mckee D. W.* // Fuel. 1983. V. 62. № 2. P. 170.
6. *Тапраева Ф. М., Пушкин А. Н., Кулакова И. И., Руденко А. П.* // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 1988. Т. 29. № 2. С. 211.
7. *Sappok R., Boehm H. P.* // Carbon. 1968. V. 6. № 3. P. 283.
8. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др.* Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 492 с.
9. *Moulder J. F., Hammond J. S., Smith K. L.* // Appl. Surf. Sci. 1986. № 25. P. 446.
10. *Smith K. L., Hammond J. S.* // Ibid. 1985. № 22–23. P. 288.
11. *Бриггс Д., Сих М. П.* Анализ поверхности методом оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 598 с.
12. *Wagner C. D., Riggs W. M., Devis L. E., Mulder J. F.* Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy. Minnesota. USA, 1978. 189 p.
13. *Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
14. *Wertheim C. K., Dicenzo S. B.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1983. V. 20. P. 71.



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



Поступила в редакцию
18.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ*

УДК 541.8

© 1991 г.

*Крестов Ал. Г., Никифоров М. Ю., Керакосян Г. А., Альпер Г. А., Колкер А. М.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИАЦИИ В СМЕСЯХ АЦЕТОНИТРИЛА С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ И ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^1$H

Измерены химические сдвиги $^1$H в бинарных неводных системах ацетонитрил – гексаметилфосфортриамид и ацетонитрил – диметилформамид во всем диапазоне составов и температурном интервале 273–343 К. Рассчитаны константы ассоциативных равновесий $AH+AH \rightleftarrows (AH)_2$ и $AH+AM \rightleftarrows AH \cdot AM$. Полученные значения констант ассоциации и энтальпий образования свидетельствуют об отсутствии сильных высоконаправленных взаимодействий между молекулами. Сделан вывод о преобладании диполь-дипольных взаимодействий в изученных смесях.

Способность молекул ацетонитрила (АН) к образованию ассоциатов и комплексов с молекулами неводных растворителей можно считать надежно установленным фактом [1–3]. Однако общая картина процессов ассоциации в растворах ацетонитрила далеко не ясна. Сведения о составе и строении образуемых ассоциатов и комплексов, об ассоциации в чистом АН и о возможности образования комплексов АН с молекулами без четко выраженных протонодонорных свойств немногочисленны и противоречивы. Сказанное в полной мере относится к представляющим значительный теоретический и практический интерес, но весьма слабо изученным смесям ацетонитрила с амидами [4]. В данной работе метод спектроскопии ЯМР $^1$H применен к изучению процессов ассоциации в смесях АН с двумя представителями класса амидов – диметилформамидом (ДМФ) и гексаметилфосфортриамидом (ГМФТ).

## Экспериментальная часть

Растворители ацетонитрил и диметилформамид квалификации «ч» очищали по стандартным методикам [5]. Гексаметилфосфортриамид квалификации «ч» очищали по методике [6].

Спектры ЯМР $^1$H смесей АН с ДМФ и ГМФТ получали на спектрометре Брукер АС200 (рабочая частота 200 Мгц). Погрешность в измерении положения линий составляла менее 0,001 м. д. В качестве внешнего стандарта использован ГМДС, растворенный в ацетоне – $D_6$ или ДМСО – $D_6$. Расчет химических сдвигов (х. с.) сигналов образца с поправкой на разность в объемной диамагнитной восприимчивости

исследованных смесей и эталонного раствора проводили по формуле

$$\delta=\delta_н+\frac{4\pi}{3}\left(\chi-\sum y_i\chi_i\right),$$

где $\delta_н$ – наблюдаемый химический сдвиг (относительно ГМДС), $\chi$ и $\chi_i$ – объемные диамагнитные восприимчивости эталонного раствора и $i$-го компонента смеси, $y_i$ – объемная доля $i$-го компонента смеси. Сведения о величинах $\chi$ чистых веществ имеются в справочной литературе [7, 8].

Спектры исследованных растворов помимо линии, принадлежащей метильным протонам АН, содержат по две линии от метильных протонов амидов и сигнал от формильного протона в случае ДМФ. Химические сдвиги измерены во всем диапазоне составов бинарных смесей и в интервале температур 273–343 К (АН – ДМФ) и 283–341 К (АН – ГМФТ).

## Обсуждение результатов

Характерный вид концентрационных зависимостей х.с. протонных сигналов ЯМР $\delta(X)$ в изученных системах приведен на рис. 1, 2 (качественных изменений изотермы $\delta(X)$ с изменением температуры не претерпевают). Химические сдвиги метильных протонов ДМФ и ГМФТ, а также формильного протона ДМФ, как свидетельствуют рис. 1, 2, остаются практически постоянными во всем диапазоне составов бинарных систем. Это означает, что атомы водорода рассматриваемых амидов не принимают непосредственного участия в образовании молекулярных ассоциатов и комплексов в смесях этих амидов с АН.

Химический сдвиг протонов ацетонитрила $\delta_{АН}(X)$ несколько возрастает при переходе от чистого АН к его разбавленным растворам в ДМФ и ГМФТ. Такое поведение свидетельствует о некоторой чувствительности $\delta_{АН}(X)$ к изменению в характере межмолекулярных взаимодействий и позволяет использовать зависимости $\delta_{АН}(X)$ для обработки их на ЭВМ с целью извлечения количественной информации о процессах ассоциации. Константы равновесия реакций ассоциации и комплексообразования определяются с помощью нелинейной процедуры метода наименьших квадратов путем анализа системы уравнений, включающей уравнения закона действующих масс и уравнения материального баланса. Конкретный вид этих уравнений зависит от выбранной схемы (набора) ассоциативных равновесий, характеризующих данную систему (такая схема в процессе расчета может уточняться). Выбор схемы ассоциативных равновесий целесообразно проводить с учетом совокупности имеющихся сведений о возможных типах молекулярных образований в растворе.

Данные об ассоциативном состоянии молекул рассматриваемых растворителей противоречивы. Так, в ацетонитриле обнаруживаются димеры, которые имеют антипараллельную конфигурацию [9, 10], хотя некоторые исследователи предполагают другое строение димеров АН [11]. Возможно образование цепочечных ассоциатов АН [3, 12]; наконец, иногда АН рассматривается как неассоциированный растворитель [13]. Аналогичные противоречия имеются и в отношении ассоциативного состояния молекул ДМФ и ГМФТ [6, 14–17]. В целом, опираясь на результаты недавно выполненных исследований современными спектральными, дифракционными и другими методами [4, 6, 15–19], можно с большой степенью вероятности предположить наличие в растворах ацетонитрила антипараллельных димеров и комплексов АН с молекулами амидов. Именно присутствие таких комплексов ведет к росту х.с. протонов АН при переходе от чистого АН к его разбавленным растворам в ДМФ и ГМФТ. В то же время ассоциация в чистых амидах по данным ЯМР $^1$Н не обнаруживается.

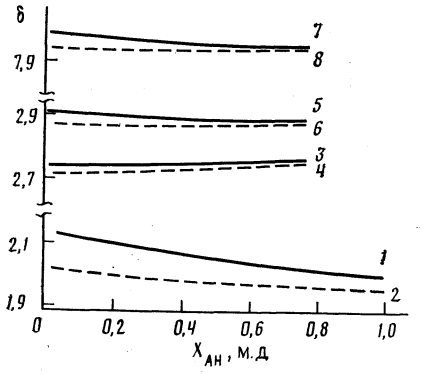



Рис. 1

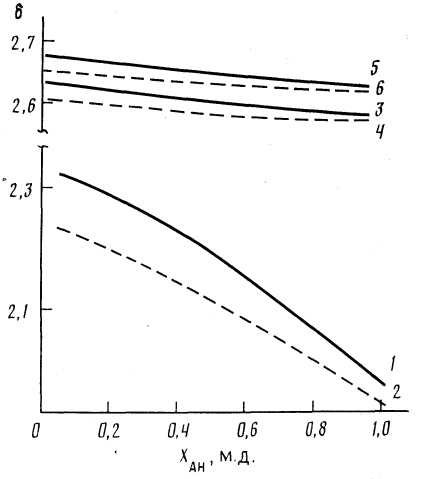



Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости в системе АН – ДМФ протонных х.с. ацетонитрила (*1*, *2*), $CH_3$-групп ДМФ (*3–6*), С–Н-группы ДМФ (*7*, *8*) при 273 (*1*, *3*, *5*, *7*) и 343 К (*2*, *4*, *6*, *8*)

Рис. 2. Концентрационные зависимости в системе АН – ГМФТ протонных х.с. ацетонитрила (*1*, *2*), ГМФТ (*3–6*) при 298 (*1*, *3*, *5*) и 341,5 К (*2*, *4*, *6*)

С учетом приведенных выше соображений была выбрана схема ассоциации, включающая образование димеров ацетонитрила и комплексов АН с молекулами амидов. Система уравнений, использованная для определения констант ассоциативных равновесий, имеет следующий вид:

$$\delta_{АН}=(\delta_1 M_1^{АН}+\delta_2 2M_2^{АН}+\delta_3 M_3^{АН})/M_0^{АН},$$

$$K_2=M_2^{АН}/(M_1^{АН})^2, \quad K_3=M_3^{АН}/(M_1^{АН}M_1^{АМ}),$$

$$M_1^{АН}+2M_2^{АН}+M_3^{АН}=M_0^{АН}, \quad M_1^{АМ}+M_3^{АМ}=M_0^{АМ},$$

где $\delta_{АН}$ – получаемый из эксперимента х.с. протонов АН; $\delta_1$, $\delta_2$, $\delta_3$ – х.с. мономеров, димеров и комплексов АН соответственно; $M_i$ – молярные концентрации соответствующих молекулярных образований; $M_0^{АН}$, $M_0^{АМ}$ – начальные (аналитические) концентрации компонентов; $K_2$, $K_3$ – константы равновесия $АН+АН \rightleftarrows (АН)_2$ и $АН+АМ \rightleftarrows АН\cdot АМ$. Варьируемыми параметрами являются константы равновесия $K_i$ и х.с. молекулярных образований $\delta_i$. Величины $\delta_1$ и $\delta_2$ были определены формальной экстраполяцией $\delta_{АН}^0(T)$ к $T\to\infty$ и $T\to 0$ ($\delta_1=1{,}812$ и $\delta_2=2{,}150$) и не варьировали. Предложенная схема ассоциативных равновесий позволила добиться хорошего описания экспериментальной зависимости х.с. Найденные значения констант равновесия реакции ассоциации

$$АН+АН \rightleftarrows (АН)_2, \qquad (I)$$

$$АН+ДМФ \rightleftarrows АН\cdot ДМФ, \qquad (II)$$

$$АН+ГМФТ \rightleftarrows АН\cdot ГМФТ \qquad (II)$$

приведены в таблице. Погрешность в определении констант равновесия оценивается в 10–15%, энтальпий образования –10%.

**Константы ассоциативных равновесий (в шкале молярностей) при различных температурах ($T$, К) и энтальпии образования ассоциатов и комплексов в смесях АН с ДМФ и ГМФТ**

| Равновесие | Константы равновесия | | | | | | | | $\Delta_{обр}H°$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 273 | 283 | 293 | 298 | 313 | 328 | 341 | 343 | |
| I | 0,082 | 0,072 | 0,064 | 0,060 | 0,051 | 0,044 | 0,039 | 0,038 | 8,4 |
| II | 0,056 | – | 0,048 | – | 0,040 | – | – | 0,031 | 6,6 |
| III | – | 0,179 | – | 0,159 | 0,138 | 0,125 | 0,113 | – | 6,4 |

Анализ полученных значений констант ассоциации приводит к выводу, что в изученных смесях сильные, высоконаправленные межмолекулярные взаимодействия типа Н-связей отсутствуют. Численные значения констант ассоциации на 1—2 порядка меньше, чем аналогичные значения для систем с водородными связями [20, 21]. Энтальпия образования ассоциатов и комплексов также значительно меньше энтальпии образования Н-связей в воде и спиртах (20—24 кДж/моль). Не обнаруживается способность формильного протона ДМФ принимать участие в образовании Н-связей. Константа равновесия реакции комплексообразования АН с ГМФТ больше, чем соответствующая константа для комплексов АН с ДМФ. Дипольный момент молекулы ГМФТ (5,54D) тоже больше, чем у молекулы ДМФ (3,86D) (у ацетонитрила $\mu$=3,44D) [8]. Эти различия, на наш взгляд, свидетельствуют об определяющей роли диполь-дипольных взаимодействий в процессах ассоциации для изученных смесей АН с амидами. К аналогичному выводу приводят результаты последних исследований системы АН – ДМФ методом дифракции рентгеновского излучения [4].

**Список литературы**


1. *Figeys H., P., Gerling P. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. P. 721.
2. *Lin W. G., Tsay S.-J.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1037.
3. *Nagata I., Tomura K.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 77. P. 281.
4. *Radhai T., Iton S., Ohtaki H.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. P. 3845.
5. *Гордон А., Ферд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
6. *Алпатова Н. М., Кесслер Ю. М., Кришталик Л. И. и др.* // Электрохимия. Т. 10, 11. М.: ВИНИТИ, 1975.
7. Bruker Almanac. 1985. P. 118.
8. *Marcus Y.* Ion Solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. P. 306.
9. *Knösinger E., Leutfloof D., Wittenbeck R.* // J. Mol. Struct. 1980. V. 60. P. 115.
10. *Burnham A. K., Gierke T. D.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4822.
11. *Murray F. E., Schnieder W. G.* // Canad. J. Chem. 1955. V. 33. P. 797.
12. *Lorimer J. W., Jones D. E.* // Ibid. 1977. V. 55. P. 2980.
13. *Безруков О. Ф., Вукс М. Ф., Факанов В. П.* // Тепловое движение молекул и молекулярное взаимодействие в жидкостях и растворах. Самарканд, 1969. С. 302.
14. *Шахпаронов М. И., Райхе Р., Ланшина Л. В.* // Физика и физикохимия жидкостей. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 89.
15. *Shelley V. M., Talintyre A. et al.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1988. V. 85. P. 211.
16. *Sharma A. K., Sharma D. R., Gill O. S.* // J. Phys. D. 1985. V. 18. P. 1199.
17. *Katime I., Cesteros L. C. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1984. V. 80. P. 1215.
18. *Steinhauser O., Bertagnolli H.* // Chem. Phys. Leyters. 1981. V. 78. P. 555.
19. *Kratochwill A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. B. 82. S. 783.
20. *Дуров В. А., Усачева Т. М.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 648.
21. *Ejchart A., Jurczak J.* // Bull. Acad. Pol. Sci.: Ser. Sci. Chim. 1976. V. 24. P. 693.



Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново



Поступила в редакцию
20.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 541.133.08:547.36

© 1991 г.

*Балданов М. М., Танганов Б. Б., Мохосоев М. В.*

# ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

На основании модели многочастичных взаимодействий ионов в растворах выведено уравнение электропроводности метанольных растворов электролитов. Показана применимость данного уравнения при расчете молярных и предельных молярных электропроводностей галогенидов, нитратов, перхлоратов, тиоцианатов и пикратов щелочных металлов, аммония и тетраалкиламмония. Методом множественной корреляции рассчитаны радиусы и энергии сублимации молекул нормальных спиртов от метанола до *н*-октанола.

В данной работе использована модель плазмоподобного состояния совокупности ионов в воде, предложенная ранее [1—4], применительно к задаче электропроводности в неводных растворах. Было показано, что потенциальная энергия многочастичных коллективных взаимодействий $G=2\hbar\omega_L$ определяется частотой «ионного звука»

$$\omega_L=(4\pi z_i^2 e^2 C_i N/\mu 1000)^{1/2} \quad (1)$$

(заряд иона — $z_i$, $N$ — число Авогадро, $e$ — заряд электрона). Смысл выражения (1) для растворов электролитов состоит в смещении равновесия

$$KtA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Kt^+ + An^- \quad (I)$$

в режиме малых гармонических колебаний с частотой $\omega_L$. Молярная концентрация ионов $C_i$ в (1) есть $C_i=\alpha C_0$. Степень диссоциации $\alpha$ формализуется константой диссоциации $K$, по существу справочной величиной [5—8], и исходной концентрацией электролита $C_0$ в виде закона разбавления Оствальда

$$\alpha=(-K/2C_0)+[(K^2/4C_0^2)+K/C_0]^{1/2}. \quad (2)$$

Ввиду колебательного режима равновесия (I), величина $\mu$ в (1) есть приведенная масса электролита для ионов

$$\mu=m^{Kt}m^{An}/(m^{Kt}+m^{An}),$$

причем массы ионов $m^{Kt}$ и $m^{An}$ — табличные величины.

При измерениях электропроводности $\lambda$ внешнее поле создает градиент давления $p$, т. е. $\partial p/\partial q\neq 0$, ионы получают направленное движение вдоль этого градиента $p$, увлекается с ними часть молекул растворителя $n_s$, объем раствора при фиксированной температуре $T$ не меняется.

В этих условиях два эквивалентных представления потока заряда $j=vF$ и $j=\lambda E$ дают $\lambda=Fv/E$. Для нахождения скорости движения ионов $v$ использован гамильтоновый формализм и максвелловское распределение по скоростям $f_м=\alpha\exp(-\hbar\omega_L/kT)$. Соответствующая напряженность внешнего поля $E$ найдена из принципа суперпозиции системы зарядов. Тогда

окончательно

$$\lambda = \frac{Fe^3}{4\varepsilon\Delta H^2}\left[\frac{2}{\mu_s}(C_V T - 2\hbar\omega_L)\right]^{1/2} \alpha \exp(-\hbar\omega_L/kT), \quad (3)$$

где $F$ — число Фарадея, $\varepsilon$ — диэлектрическая постоянная, $C_V = {}^5/_2 R$ — теплоемкость системы зарядов в приближении реальных газов, $R$ — универсальная газовая постоянная, $k$ — постоянная Больцмана, $\mu_s$ — приведенная масса электролита для сольватированных ионов, равная

$$\mu_s = m_s^{Kt} m_s^{An} / (m_s^{Kt} + m_s^{An}). \quad (4)$$

Здесь массы сольватированных ионов $m_s^{Kt}$ и $m_s^{An}$ равны сумме масс «голых» ионов $m$ и массы сольватной оболочки из $n_s$ молекул растворителя с молярной массой $M$

$$m_s = m + n_s M. \quad (5)$$

Согласно [9, 10], величина $n_s$, равная соотношению

$$n_s = (z_i e \bar{R}^2 / r_i p) - (5kT\varepsilon\bar{R}^2/2ep), \quad (6)$$

удовлетворяет основным положениям кинетической теории сольватации Самойлова и поэтому аппроксимируется как кинетическое значение сольватного числа. Принято, что $r_i$ — радиус иона, $p$ — дипольный момент молекулы растворителя, $\bar{R}$ — эффективный радиус молекулы растворителя.

Величина $\Delta H$ в (3), по своему физическому содержанию, соответствует энергии межмолекулярных взаимодействий в чистом растворителе. Для водных растворов в качестве $\Delta H$ используется энергия водородной связи воды в жидком состоянии. Таким образом, теоретические оценки $\lambda$ в неводных растворах электролитов прежде всего требуют удовлетворительной аппроксимации наименее известных значений $\mu_s$ и $\Delta H$, поскольку все остальные параметры в (1) и (3) есть справочные величины или универсальные постоянные.

*Значения $\mu_s$ в неводных растворах.* Как следует из (4), (5) и (6), величина $\mu_s$ зависит от параметров $r_i$ и $\bar{R}$. Согласно [11, 12], к кристаллографическим значениям $r_i$ в (6), из-за возможной асимметрии заряда в сольватном комплексе, требуется введение достаточно произвольных поправок, величины которых ничем не регламентируются. С формальной точки зрения это возможно только в том случае, если сольватная оболочка создает внутри нее, в месте локализации иона, отличное от нуля поле. Однако это противоречит закону Гаусса.

На самом деле, в сольватной оболочке иона любого знака молекулы растворителя полиризованы по градиенту потенциала центрального иона, что создает последовательность заряженных замкнутых поверхностей с чередующимися знаками. В простейшем случае это будут сферы. Но согласно закону Гаусса [13], любая заряженная замкнутая поверхность любого знака, в том числе и сфера, не создает поля внутри нее. По этой причине радиус иона $r_i$ в (6) остается неизменным, например, кристаллографическим по Гольдшмидту.

Что касается в (6) величины $\bar{R}$ для различных растворителей, ввиду отсутствия их систематических значений, можно исходить из представлений о плотной упаковке с использованием плотности жидкого состояния $\rho$ (в г/см$^3$) и молярной массы $M$

$$\bar{R}_\rho, \text{ см} = [M/(2{,}54\pi N\rho)]^{1/3}, \quad (7)$$

*Таблица 1*

**Некоторые физико-химические характеристики для расчета радиусов молекул и энергий сублимации нормальных спиртов посредством уравнений множественной корреляции (10) и (12)**

| Спирт | ρ, г/см³ [19] | ε [19] | $\Sigma N$ | $\Sigma L \cdot 10^8$, см | $\Delta H_к$, ккал/моль | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | теория | (12) |
| Метанол | 0,7914 | 32,63 | 18 | 3,48 | 4,593 | 4,592 |
| Этанол | 0,7895 | 24,30 | 26 | 5,02 | 5,230 | 5,230 |
| Пропанол | 0,7995 | 20,33 | 34 | 6,56 | 5,610 | 5,608 |
| Бутанол | 0,8058 | 17,70 | 42 | 8,11 | 6,259 | 6,261 |
| Пентанол | 0,8098 | 14,40 | 50 | 9,65 | 6,474 | 6,473 |
| Гексанол | 0,8155 | 13,30 | 58 | 11,19 | – | 6,489 |
| Гептанол | 0,8188 | 11,10 | 66 | 12,73 | – | 6,578 |
| Октанол | 0,8221 | 9,90 | 74 | 14,27 | – | 6,566 |

*Таблица 2*

**Радиусы молекул нормальных спиртов**

| Спирт | $-\chi \cdot 10^6$, см³/моль [14] | $\bar{R} \cdot 10^8$, см | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | (7) | (8) | (10) | [20] |
| Метанол | 23,8 | 2,03 | 2,05 | 1,89 | 1,89 |
| Этанол | 36,0 | 2,30 | 2,52 | 2,19 | 2,19 |
| Пропанол | 48,0 | 2,50 | 2,92 | 2,49 | – |
| Бутанол | 59,7 | 2,67 | 3,25 | 2,65 | – |
| Пентанол | 71,6 | 2,83 | 3,56 | 2,84 | – |
| Гексанол | 83,6 | 2,97 | 3,85 | 2,97 | – |
| Гептанол | 96,2 | 3,09 | 4,13 | 3,10 | – |
| Октанол | 108,0 | 3,21 | 4,37 | 3,20 | – |

представлений о ланжевеновском диамагнетизме молекул χ, см³/моль [14]

$$\bar{R}_\chi, \text{ см} = (3mc^2/Ne^2)^{1/2}\chi^{1/2}, \qquad (8)$$

где $m$ — масса электрона, $c$ — скорость света, $N$ — число Авогадро, а также методов множественной корреляции, существо которых подробно излагается в [15]. Использование этого метода применительно к растворам электролитов показано одним из авторов в работах [16, 17]. Применение для аналогичных целей в качестве корреляционных параметров суммы атомных номеров $\Sigma N$ элементов молекул растворителя и суммы длин химических связей $\Sigma L$ (см) дано в [18].

В рамках настоящей задачи оценка величины $\bar{R}$ возможна посредством корреляционного уравнения

$$\bar{R}_к = a_1\rho + a_2\varepsilon + a_3\Sigma N + a_4\Sigma L + a_5 \qquad (9)$$

по плотности ρ, диэлектрической постоянной ε, величинам $\Sigma N$ и $\Sigma L$. Для некоторых алканов эти параметры приведены в табл. 1. Размерные коэффициенты $a$ в (9): $a_1$ — см⁴/г; $a_2$, $a_3$, $a_5$ — см; $a_4$ — безразмерная величина. Численная обработка данных приводит к выражению

$$\bar{R}_к = 14{,}9620\rho - 0{,}03914\varepsilon + 0{,}6767\Sigma N - 3{,}5162 \cdot 10^8 \Sigma L - 8{,}6140 \qquad (10)$$

с коэффициентом множественной корреляции 0,999. Результаты оценок по

уравнениям (7), (8) и (10) для различных алканолов представлены в табл. 2. Нам представляются более предпочтительными для оценок величин $n_s$, а вместе с тем и $\mu_s$, значения $\bar{R}_к$.

*Значения $\Delta H$ в неводных растворителях.* Ввиду отсутствия систематических значений энергий водородной связи для неводных растворителей, предлагается оценка величин $\Delta H$ в (3) методом множественной корреляции на основе изоморфизма $\Delta H$ и энергий сублимации $\Delta H_{субл}$

$$\Delta H_к = b_1\rho + b_2\varepsilon + b_3\Sigma N + b_4\Sigma L + b_5. \qquad (11)$$

Параметры корреляции те же, что и в (9). Размерности коэффициентов $b$ в (11): $b_1$ — ккал·см$^3$/г·моль; $b_2$, $b_3$, $b_5$ — ккал/моль; $b_4$ — ккал/см·моль. Численная обработка (11) приводит к уравнению

$$\Delta H_к = 16{,}2106\rho - 0{,}1021\varepsilon - 9{,}0808\Sigma N + 47{,}0503\cdot 10^8\Sigma L - 5{,}179 \qquad (12)$$

с коэффициентом корреляции 0,999. Некоторые результаты оценок величин $\Delta H_к$ по уравнению (12) даны в табл. 1.

Таким образом, уравнения (10) и (12) для величин $\bar{R}$ и $\Delta H$ представляют собой приемлемую основу к использованию выражения (3) для теоретических оценок значений $\lambda$ в неводных растворах электролитов.

В данной работе в качестве растворителя используется метанол. Его характеристики при 298 К следующие: дипольный момент $p = 1{,}7\cdot 10^{-18}$ СГС, $\bar{R}_к = 1{,}89\cdot 10^{-8}$ см, диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 32{,}63$, энергия $\Delta H_к = 4{,}59$ ккал/моль. Для 1—1-электролитов значение $z_i^2$ в (3) порядка единицы. Далее, приведенные массы $\mu_s$ и $\mu$ в (3) имеют абсолютные значения в граммах, т. е. $\mu_s = \mu_s^a 1{,}66\cdot 10^{-24}$ г и $\mu = \mu^a 1{,}66\cdot 10^{-24}$ г. Величины $\mu_s^a$ и $\mu^a$ — это массы в атомных единицах (а.е.м.). Причем 1 а.е.м.$=1{,}66\cdot 10^{-24}$ г. Например, для LiCl имеет место $\mu = [(6{,}94\cdot 35{,}45)/(6{,}94+35{,}45)]\cdot 1{,}66\cdot 10^{-24}$ г. Видно, что $\mu^a = (6{,}94\cdot 35{,}45)/(6{,}94+35{,}45)$.

Подставляя в (1) и (3) значения всех универсальных постоянных и данные для метанола в системе СГС при $T = 298$ К, учитывая особенности представления $\mu_s$ и $\mu$, получаем

$$\lambda = 2{,}41\cdot 10^9 \left\{ \frac{1{,}2048\cdot 10^{24}}{\mu_s^a} (104{,}26\cdot 10^{-15} - 68{,}246\cdot 10^{-15}(C_i/\mu^a)^{1/2}) \right\}^{1/2} \times$$
$$\times \exp\left[ -\frac{34\cdot 10^{-15}}{41{,}12\cdot 10^{-15}} (C_i/\mu^a)^{1/2} \right].$$

Размерность $\lambda$, как это и положено в СГС, см$^3$·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Но 1 Ом$^{-1}$=1,11·$10^{12}$ с/см. Тогда для получения размерности $\lambda$ в Ом$^{-1}$·м$^2$·моль$^{-1}$, нужно умножить $\lambda$ на $1{,}11\cdot 10^{-16}$. После очевидных упрощений окончательное выражение для расчетов электропроводностей растворов в среде метанола при 298 К имеет вид

$$\lambda_c = 0{,}0767 \left\{ \frac{1}{\mu_s^a} [1{,}53 - (C_i/\mu^a)^{1/2}] \right\}^{1/2} \alpha \exp[-0{,}83(C_i/\mu^a)^{1/2}]. \qquad (13)$$

Аналогично, подставляя в (6) характеристики метанола и значения универсальных постоянных в СГС, получаем для $n_s$

$$n_s = 10{,}086\cdot 10^{-8} z_i/r_i - 1{,}47. \qquad (14)$$

Рассмотрим раствор LiCl в метаноле. Радиусы $r_{Li^+} = 0{,}78\cdot 10^{-8}$ см; $r_{Cl^-} = 1{,}81\cdot 10^{-8}$ см; $n_s^{Li^+} = 11{,}46$; $n_s^{Cl^-} = 4{,}10$; $m_s^{Li^+} = 373{,}68$; $m_s^{Cl^-} = 166{,}78$;

*Таблица 3*

**Электропроводность 1–1-электролитов в метаноле $\lambda_c \cdot 10^4$, Ом$^{-1}$·м$^2$·моль$^{-1}$**

| $C_0 \cdot 10^4$, моль/л | Теория | [5] |
|---|---|---|
| $LiNO_3$; $K_д = 1 \cdot 10^{-1}$ | | |
| 14,8170 | 90,91 | 90,57 |
| 9,7383 | 91,66 | 92,32 |
| 6,6186 | 92,17 | 93,66 |
| 4,7910 | 92,50 | 94,65 |
| 3,2451 | 92,81 | 95,62 |
| 1,7422 | 93,15 | 96,89 |
| $NaNO_3$; $K_д = 5,2481 \cdot 10^{-2}$ | | |
| 17,3940 | 92,63 | 94,45 |
| 12,0660 | 93,68 | 96,41 |
| 9,3480 | 94,25 | 97,66 |
| 5,9790 | 94,97 | 99,64 |
| 3,9990 | 95,46 | 100,69 |
| 1,8470 | 96,01 | 102,52 |
| $KNO_3$; $K_д = 2,5704 \cdot 10^{-2}$ | | |
| 11,2266 | 98,62 | 102,99 |
| 8,1301 | 99,79 | 104,66 |
| 5,9341 | 100,61 | 106,09 |
| 4,0050 | 101,50 | 107,61 |
| 2,4853 | 102,19 | 109,01 |
| 1,4304 | 102,69 | 110,25 |
| $RbNO_3$; $K_д = 5,6234 \cdot 10^{-2}$ | | |
| 13,5100 | 98,15 | 105,06 |
| 10,2150 | 98,77 | 106,81 |
| 7,2403 | 99,36 | 108,61 |
| 4,9996 | 99,84 | 110,20 |
| 3,4020 | 100,19 | 111,57 |
| 2,1627 | 100,49 | 112,84 |
| 1,1220 | 100,74 | 114,15 |
| $(C_2H_5)_4NCl$; $K_д = 1 \cdot 10^{-1}$ | | |
| 11,2390 | 102,50 | 103,96 |
| 6,1670 | 103,19 | 106,51 |
| 3,2670 | 103,64 | 108,55 |
| 1,6490 | 103,94 | 110,09 |
| 0,7910 | 104,19 | 111,32 |
| $(C_2H_5)_4NBr$; $K_д = 1 \cdot 10^{-1}$ | | |
| 12,0550 | 98,91 | 106,73 |
| 8,4800 | 99,36 | 108,44 |
| 6,1620 | 99,65 | 109,84 |
| 3,5680 | 100,01 | 111,76 |
| 2,1520 | 100,22 | 113,06 |
| 1,0870 | 100,39 | 114,03 |
| $(C_2H_5)_4NI$; $K_д = 3,4674 \cdot 10^{-2}$ | | |
| 5,6240 | 95,48 | 116,26 |
| 3,7460 | 96,03 | 117,69 |
| 2,4680 | 96,43 | 119,01 |
| 1,7150 | 96,66 | 119,90 |
| 1,0430 | 96,89 | 120,85 |
| LiCl; $K_д = 4,1687 \cdot 10^{-2}$ | | |
| 17,9200 | 83,16 | 81,42 |
| 9,8915 | 85,05 | 83,84 |
| 6,5055 | 85,95 | 85,16 |
| 4,7612 | 86,45 | 86,01 |
| 2,7370 | 87,08 | 87,24 |
| NaCl; $K_д = 2,1878 \cdot 10^{-1}$ | | |
| 18,7080 | 89,37 | 87,04 |
| 10,0790 | 90,03 | 89,70 |
| 7,2393 | 90,28 | 90,76 |
| 4,2600 | 90,53 | 92,16 |
| 2,7933 | 90,75 | 93,19 |
| 1,4764 | 90,94 | 94,24 |
| KBr; $K_д = 3,2359 \cdot 10^{-1}$ | | |
| 18,3780 | 93,15 | 98,25 |
| 10,6330 | 93,58 | 100,83 |
| 7,2425 | 93,81 | 102,27 |
| 5,0406 | 93,96 | 103,48 |
| 2,7950 | 94,15 | 104,99 |
| 1,4643 | 94,29 | 106,14 |
| KI; $K_д = 3,2359 \cdot 10^{-2}$ | | |
| 13,8724 | 86,75 | 105,16 |
| 8,0458 | 88,34 | 107,45 |
| 5,8000 | 89,00 | 108,57 |
| 4,2636 | 89,47 | 109,44 |
| 2,5020 | 90,03 | 110,73 |
| 1,2595 | 90,46 | 111,81 |

*Таблица 4*

**Электропроводность HCl в метаноле при 298 К ($K_д$ =6,3096·10$^{-2}$)**

| $C_0 \cdot 10^3$, моль/л | $C_i \cdot 10^3$, моль/л | $\lambda_c \cdot 10^4$, Ом$^{-1}$·м$^2$·моль$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| | | теория | [6] |
| 100 | 53,921 | 91,30 | 116,70 |
| 50 | 32,873 | 112,95 | 130,10 |
| 25 | 19,174 | 133,34 | 142,30 |
| 12,5 | 10,689 | 151,37 | 153,40 |
| 6,25 | 5,730 | 162,21 | 163,40 |
| 3,125 | 2,984 | 169,96 | 171,40 |

$\mu_s^a$=115,32; $K_д$=4,1687·10$^{-2}$. Расчет для $C_0$=2,737·10$^{-4}$ моль/л дает $\alpha$= =0,9935; откуда $C_i$=2,7193·10$^{-4}$ моль/л; $f$=0,9943 и, наконец, $\lambda_c^{LiCl}$ = =87,08·10$^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^2$·моль$^{-1}$ (литературное значение 87,24·10$^{-4}$).

Уравнение электропроводности растворов электролитов в неводном растворителе (13) позволяет находить теоретические значения не только концентрационных электропроводностей $\lambda_c$, но и предельные значения $\lambda_c$, не прибегая к экстраполяции и решению полиномиальных уравнений, что значительно увеличивает надежность полученных результатов. Для определения $\lambda_0$ достаточно в уравнении (13) концентрацию $C_i$ приравнять нулю. Тогда

$$\lambda_0 = 0{,}0767\,(1{,}53/\mu_s^a)^{1/2}. \qquad (15)$$

Так, для LiCl величина $\lambda_0$=88,35·10$^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^2$·моль (литературное значение 90,91·10$^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^2$·моль$^{-1}$).

В табл. 3 приведены значения $\lambda_c$ нитратов щелочных металлов, галогенидов тетраэтиламмония и галогенидов щелочных металлов, а в табл. 4 — хлористоводородной кислоты, рассчитанные по (13). В табл. 5, 6 представлены предельные значения $\lambda_0$ галогенидов, нитратов, перхлоратов, тиоцианатов, пикратов щелочных металлов, аммония, тетраалкиламмония и кислот ($\Delta H_к$=4,59 ккал/моль, $\overline{R}$=1,89·10$^{-8}$ см), полученные из формулы (15).

Приведенные данные показывают, что результаты оценок отличаются от литературных (экспериментальных) значений $\lambda_c$ и $\lambda_0$ на 10—20%, причем эти значения меньше экспериментальных, что может быть обусловлено следующими причинами.

1) Использованные значения $\Delta H$, полученные с помощью уравнений (11) и (12), превышают требуемые на 5—8%.

2) Сольватные числа, найденные по формулам (6) и (14), возможно, превышают требуемые значения.

3) Неоднозначность экспериментальных величин констант диссоциации электролитов в метаноле, которые в соответствии с законом Оствальда приводят к неопределенности в выборе степени диссоциации $\alpha$ в уравнении (2), что также может влиять на рассчитанные значения $\lambda_c$ и $\lambda_0$.

4) Экспериментальные значения $\lambda_0$ находятся методом экстраполяции на нулевую концентрацию (как и в случае определения констант диссоциации), а это предполагает объективно существующий произвол в величинах $\lambda_0$.

По нашему мнению, наибольший вклад в отличие между рассчитанными и экспериментальными значениями электропроводностей дают величины $\lambda_0$, найденные методом экстраполяции.

*Таблица 5*

**Предельная электропроводность $\lambda_0 \cdot 10^{-4}$, $Ом^{-1} \cdot м^2 \cdot моль^{-1}$, электролитов KtAn при 298 К (An=F, Cl, Br, I)**

| Kt | Теория | [5—8] | Теория | [5—8] | Теория | [5—8] | Теория | [5—8] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | F | | Cl | | Br | | I | |
| Li | 81,26 | 79,90 | 88,35 | 90,91 | 83,91 | 95,20 | 91,89 | 100,70 |
| Na | 84,51 | 86,00 | 91,34 | 96,97 | 87,07 | 101,30 | 83,18 | 106,80 |
| K | 92,24 | 93,90 | 98,55 | 105,10 | 94,59 | 108,80 | 91,03 | 114,75 |
| Rb | 89,55 | 97,60 | 96,03 | 103,65 | 91,97 | 112,90 | 88,29 | 118,40 |
| Cs | 87,33 | 102,50 | 93,96 | 113,60 | 89,91 | 117,80 | 86,04 | 123,30 |
| $NH_4$ | 98,55 | 98,10 | 104,48 | 110,20 | 100,75 | 113,40 | 97,41 | 118,90 |
| $(CH_3)_4N$ | 106,00 | – | 111,53 | 120,82 | 108,05 | 125,16 | 104,94 | 131,35 |
| $(C_2H_5)_4N$ | 98,47 | – | 104,39 | 113,80 | 100,67 | 117,60 | 97,33 | 124,20 |
| $(C_3H_7)_4N$ | 92,19 | – | 98,50 | 98,50 | 94,54 | 102,55 | 90,97 | 108,85 |
| $(C_4H_9)_4N$ | 87,54 | – | 94,15 | 91,30 | 90,00 | 95,39 | 86,25 | 101,72 |
| H | 177,40 | 183,20 | 180,75 | 194,30 | 178,62 | 198,50 | 176,75 | 204,00 |

*Таблица 6*

**Предельная электропроводность $\lambda_0 \cdot 10^{-4}$, $Ом^{-1} \cdot м^2 \cdot моль^{-1}$, электролитов KtAn при 298 К (An=$NO_3$, $ClO_4$, SCN, Pi)**

| Kt | Теория | [5—8] | Теория | [5—8] | Теория | [5—8] | Теория | [5—8] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $NO_3$ | | $ClO_4$ | | SCN | | Pi | |
| Li | 93,89 | 100,25 | 85,41 | 110,50 | 89,15 | 101,60 | 75,85 | 86,50 |
| Na | 96,72 | 106,45 | 88,51 | 116,10 | 92,13 | 107,20 | 79,32 | 92,40 |
| K | 103,55 | 114,55 | 95,92 | 123,30 | 99,27 | 114,35 | 87,52 | 99,30 |
| Rb | 101,15 | 118,15 | 93,34 | 126,90 | 96,77 | 118,00 | 84,72 | 102,90 |
| Cs | 99,19 | 122,95 | 91,21 | 131,80 | 94,72 | 122,90 | 82,32 | 107,80 |
| $NH_4$ | 109,20 | 118,60 | 102,01 | 128,90 | 105,15 | 119,60 | 94,14 | 104,50 |
| $(CH_3)_4N$ | 115,98 | 129,70 | 109,22 | 139,47 | 112,17 | 120,53 | 101,91 | 115,50 |
| $(C_2H_5)_4N$ | 109,13 | 122,00 | 101,92 | 132,10 | 105,08 | 123,40 | 94,05 | 107,40 |
| $(C_2H_7)_4N$ | 103,50 | 107,20 | 95,87 | 117,00 | 99,21 | 108,10 | 87,46 | 93,00 |
| $(C_4H_9)_4N$ | 99,37 | 100,00 | 91,41 | 109,75 | 94,91 | 100,90 | 82,54 | 85,80 |
| H | 183,54 | 103,80 | 179,36 | 213,90 | 181,15 | 208,10 | 175,00 | 193,00 |

## Список литературы


1. *Балданов М. М., Мохосоев М. В.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1384.
2. *Балданов М. М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 8, С. 38.
3. *Балданов М. М., Танганов Б. Б., Мохосоев М. В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 899.
4. *Балданов М. М., Танганов Б. Б., Мохосоев М. В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 88.
5. Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1965. С. 673, 712.
6. *Дорош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 49.
7. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник/Под ред. Г. М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. С. 255.
8. *Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 221.
9. *Балданов М. М., Мохосоев М. В., Танганов Б. Б.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 106.
10. *Балданов М. М., Танганов Б. Б., Мохосоев М. В.* // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 1989. С. 174.
11. *Капустинский А. Ф., Дракин С. И., Якушевский В. М.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 2. С. 433.
12. *Latimer W.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 2. P. 108.
13. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Электричество и магнетизм. Т. 5. М.: Мир, 1977. С. 99, 104.
14. *Дорфман Я. Г.* Диамагнетизм и химическая связь. М.: Физматгиз, 1961. С. 44.
15. *Батунер Л. М., Позин М. Е.* Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. С. 689.
16. *Танганов Б. Б.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1435.
17. *Танганов Б. Б., Никитеев В. В., Могнонов Д. М. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 19. Вып. 6. С. 105.
18. *Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветохин В. Н., Волков Л. П.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 2. С. 390; № 5. С. 1144.
19. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия 1982. С. 534 (Приложение А).
20. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. С. 114.



Восточно-Сибирский технологический институт
Улан-Удэ



Поступила в редакцию
2.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 532.74

© 1991 г.

*Перелыгин И. С., Валеева А. А.*

# ИОН-ИОННЫЕ И ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ТИОЦИАНАТА ЛИТИЯ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ЭТИЛАЦЕТАТ — ПИРИДИН

Методом инфракрасных спектров поглощения изучены ион-ионные и ион-молекулярные взаимодействия в растворах тиоцианата лития в смесях этилацетата с пиридином в широком концентрационном и температурном интервалах.

Целью работы является исследование влияния соотношения концентраций молекул бинарного растворителя на особенности ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий, реализующихся в растворах тиоцианата лития в бинарном растворителе этилацетат (ЭА) — пиридин (Ру) и количественное определение содержания различных ионных образований и ион-молекулярных комплексов.

Ион-молекулярные и межионные взаимодействия в растворах LiNCS в Ру и ЭА методом ИК-спектроскопии изучены ранее [1, 2]. Компоненты бинарного растворителя характеризуются значительным различием электронодонорных способностей молекул $DN_{SbCl_5}$=33 и 17 для Ру и ЭА соответственно [3]) и низкими значениями диэлектрической проницаемости ($\varepsilon$=12 и 6,0 для Ру и ЭА соответственно [3]). Выбор соли (наряду с хорошей ее растворимостью в обоих растворителях) обусловлен значительной координирующей способностью катионов лития, вызывающей заметные смещения полос поглощения взаимодействующих с ним молекул растворителей, и высокой чувствительностью спектра аниона $NCS^-$ к образованию ионных ассоциатов.

## Экспериментальная часть

Этилацетат, пиридин и тиоцианат лития очищали и осушали по методикам, изложенным в [1, 2]. Мольные соотношения компонентов в бинарных смесях ЭА/Ру составляли 1 : 1, 2 : 1, 5 : 1, 10 : 1, 20 : 1, 1 : 2. Концентрацию соли варьировали от 0,5 до 3 М. Содержание воды в растворах контролировали по полосам поглощения $\nu$(OH). Приготовление растворов и заполнение кювет производили в сухом боксе. Температуру растворов варьировали от 243 до 323 К для концентрации соли 0,5 М.

Инфракрасные спектры получали на спектрофотометре «Specord 75 IR» и спектрофотометре «UR-20» с приставкой для термостатирования кювет [4]. В смесях растворителей исследовали полосы поглощения в области $\nu$(C=O) этилацетата (1700–1800 $см^{-1}$), $\nu$(CN) пиридина (970–1050 $см^{-1}$), наиболее чувствительные к ион-молекулярным взаимодействиям [1, 2]. Спектр аниона $NCS^-$ исследовали в области $\nu$(CN)=2000–2100 $см^{-1}$. Толщины поглощающего слоя варьировали от 10 до 250 мкм в зависимости от коэффициентов поглощения полос, соотношения компонентов смеси и концентрации соли. Деление перекрывающихся полос производили по специальной программе для ЭВМ [5]. Погрешность результатов оценивали из разброса экспериментальных точек как среднюю квадратичную ошибку. Погрешность в определении концентраций свободных (некоординированных катионами) молекул составляла: РУ – 3, ЭА – 6; анионов в квадруполях – 5, парах – 6, тройниках – 11%.

## Обсуждение результатов

Спектр аниона $NCS^-$ в растворах LiNCS в бинарном растворителе ЭА—Ру меняется с изменением состава бинарного растворителя и концентрации соли. При содержании Ру в смеси 50 мол.% (и более) и концентрации соли 0,5 М в области ν(CN) наблюдается одна полоса поглощения 2067 $см^{-1}$, соответствующая поглощению анионов, входящих в состав ионных пар [2]. С ростом доли ЭА в смеси при указанной концентрации соли наблюдается появление полосы 2038 $см^{-1}$, обусловленной поглощением анионов, входящих в состав квадруполей 2 ($Li^+ \ldots NCS^-$) [1]. С увеличением концентрации соли интенсивности этих полос растут, а при концентрации более 1,5 М появляется полоса, обусловленная поглощением анионов в составе тройников типа $Li^+ \ldots NCS^- \ldots Li^+$ (I) [6].

По оптическим плотностям в максимумах полос поглощения 2038 и 2067 $см^{-1}$ определены концентрации анионов $NCS^-$, входящих в состав квадруполей и ионных пар. Наряду с тройниками типа I в растворе образуются тройники типа $^-SCN \ldots Li^+ \ldots NCS^-$ (II), полоса поглощения ν(CN) которых перекрывается с полосой ν(CN) аниона в ионной паре [6]. Возмущение аниона в тройнике типа II, по-видимому, мало отличается от возмущения аниона в ионной паре, что позволяет допустить равенство коэффициентов поглощения полос анионов $NCS^-$ в ионной паре и тройнике типа II и определить концентрацию тройников типа I

$$c_т^{I} = c_0 - c_{кв} - (c_п + c_т^{II}),$$

где $c_0$, $c_п$, $c_{кв}$, $c_т$ — соответственно исходная концентрация соли, концентрация анионов в ионных парах, квадруполях и тройниках типа II.

Концентрации ионных пар при наличии тройников можно определить по разности

$$c_п = (c_п + c_т^{II}) - 2c_т^{I}.$$

Зависимости концентраций ионов $NCS^-$ в ионных парах, квадруполях и тройниках от состава бинарного растворителя и концентрации соли представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, концентрации квадруполей и тройников в растворах растут с увеличением концентрации соли или доли ЭА в смеси. Влияние изменения состава бинарного растворителя на ассоциацию ионов в смесях ЭА/Ру можно проследить лишь при концентрациях соли до 1 М. При больших концентрациях эту зависимость по всем составам проследить не удается вследствие резкого падения растворимости соли LiNCS при увеличении содержания пиридина в смеси.

Исследование ион-молекулярных взаимодействий проводилось по полосам поглощения валентных колебаний ν(C=O) молекул этилацетата и ν(CN) молекул пиридина. При растворении LiNCS в бинарном растворителе ЭА—Ру в областях ν(C=O) этилацетата и ν(CN) пиридина наряду с полосами поглощения свободных молекул растворителей 1737 и 991 $см^{-1}$ наблюдаются смещенные полосы 1709 и 1003 $см^{-1}$, положение и форма которых аналогичны положению и форме полос, наблюдаемых в спектрах растворов LiNCS в ЭА [1] и Ру [2]. Асимметрия смещенной полосы Ру (1003 $см^{-1}$) со стороны высоких частот обусловлена наличием в этой области полосы поглощения молекул ЭА (1009 $см^{-1}$), соответствующей вращению группы $O—C_2H_5$ [7].

Ранее было показано, что в спектрах растворов в бинарном растворителе этилацетат — диметилсульфоксид, компоненты которого значительно различаются электронодонорными способностями молекул, кроме полос,

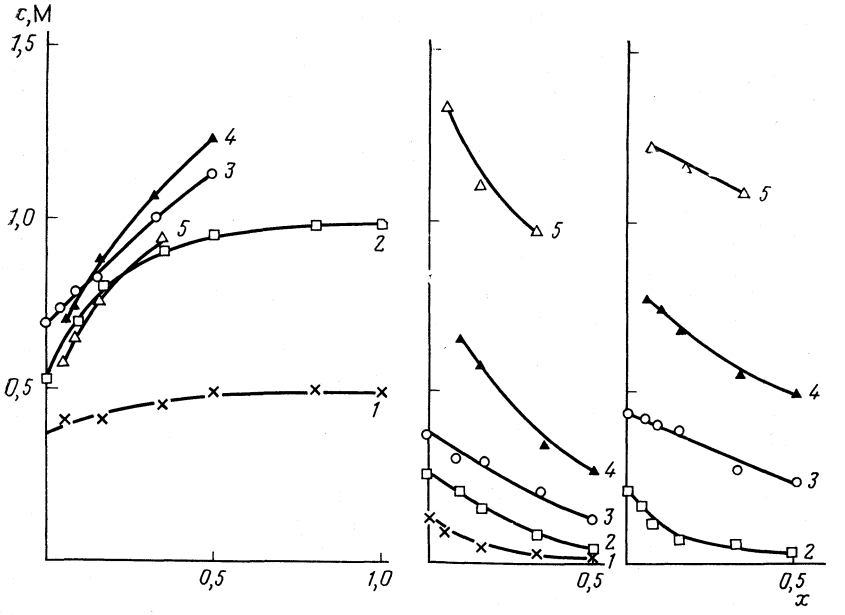



Рис. 1. Зависимости концентраций анионов $NCS^-$ в ионных парах (*а*), квадруполях (*б*) и тройниках (*в*) в растворах LiNCS в бинарном растворителе ЭА/Ру от состава растворителя ($x$ – мол. доли пиридина) при концентрации соли: *1* – 0,5; *2* – 1,0; *3* – 1,5; *4* – 2,0; *5* – 3,0 М

наблюдаемых в индивидуальных растворителях, найдены новые полосы, которые отнесены поглощению молекул в смешанных сольватных комплексах [8]. В отличие от названной смеси в исследованных растворах образование смешанных сольватных комплексов не проявляется в спектрах растворителей, что связано либо с малой концентрацией этих комплексов в растворах, не позволяющей наблюдать их в спектре, либо с тем, что возмущение молекул ЭА и Ру в смешанном сольватном комплексе мало отличается от возмущения этих молекул в сольватных комплексах, образующихся в индивидуальных растворителях.

Выравнивание взаимного влияния донорных молекул в смешанном сольватном комплексе возможно при небольшом различии в сольватирующих способностях компонентов бинарного растворителя. Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что пиридин в смесях с этилацетатом проявляет меньшую сольватирующую способность, чем она предполагается на основе его высокого донорного числа. Одной из причин понижения сольватирующей способности могут быть стерические затруднения, возникающие при вхождении молекул Ру в координационную сферу катионов [9].

По оптическим плотностям в максимумах полос 1737 и 991 $см^{-1}$ определены концентрации некоординированных катионами молекул ЭА и Ру. Концентрации молекул, образующих первые координационные сферы катионов лития, определяли по разности $N_2=N_0-N_1$, где $N_0$ – исходная концентрация (моль/л) молекул ЭА и Ру в смесях, $N_1$ – концентрация некоординированных молекул в растворах. Зависимости этих концентраций от состава смеси и концентрации соли представлены на рис. 2, 3. Сопоставление полученных концентраций ЭА и Ру, входящих в координационные сферы катионов лития, показывает, что при одинаковом содер-

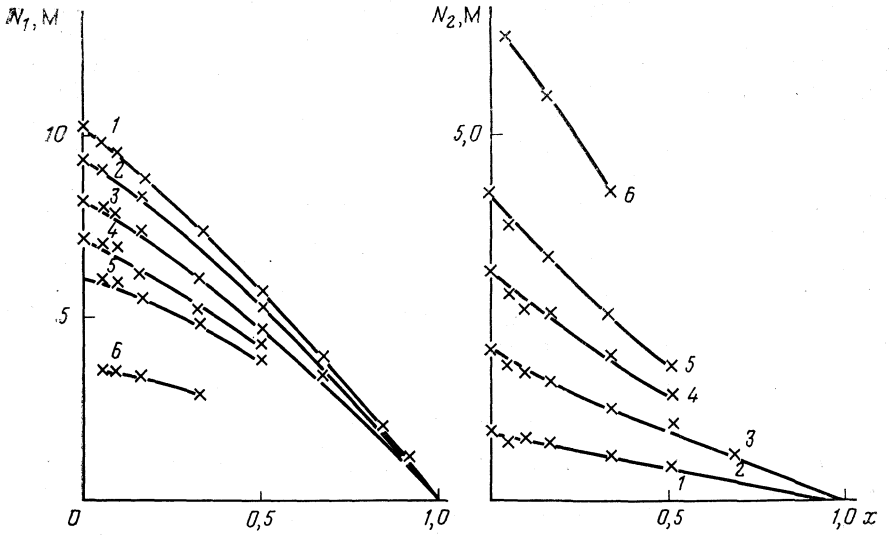



Рис. 2. Зависимости концентраций молекул ЭА в растворах LiNCS в бинарном растворителе ЭА/Ру от состава растворителя ($N_1$ – свободных молекул, $N_2$ – молекул, образующих сольватные комплексы) при концентрации соли: *1* – 0; *2* – 0,5; *3* – 1,0; *4* – 1,5; *5* – 2,0; *6* – 3,0 М

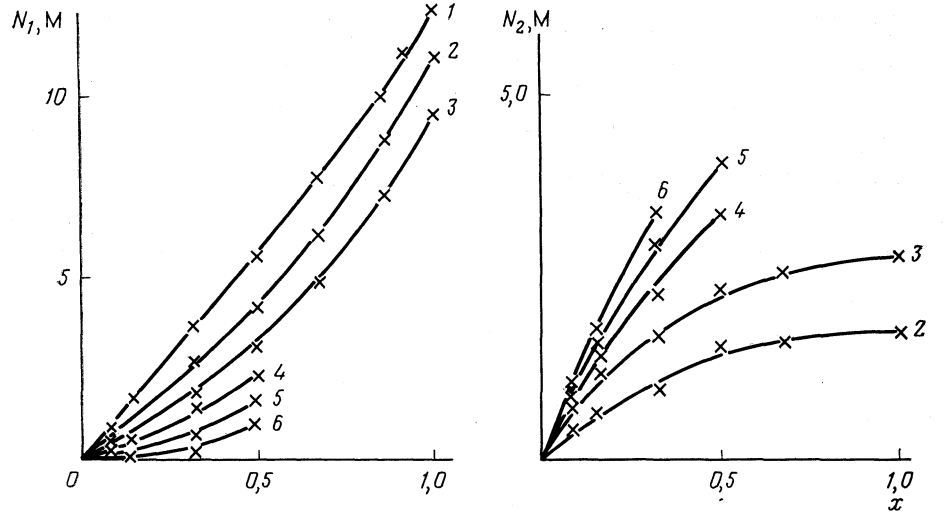



Рис. 3. Зависимости концентраций молекул Ру в растворах LiNCS в бинарном растворителе ЭА/Ру от состава растворителя при концентрации соли: *1* – 0; *2* – 0,5; *3* – 1,0; *4* – 1,5; *5* – 2,0; *6* – 3,0 М

жании молекул ЭА и Ру в смеси доля связанных молекул Ру больше доли молекул ЭА. Это указывает на большую сольватирующую способность молекул Ру по сравнению с ЭА.

Изменение температуры растворов не приводит к появлению в спектрах аниона $NCS^-$ и молекул растворителей новых или изменению положений наблюдаемых полос поглощения. Незначительные изменения в интенсивностях полос поглощения с температурой не позволяет надежно

количественно оценить изменения концентрации свободных и связанных молекул растворителей и ионных ассоциатов при варьировании температуры. Можно лишь качественно утверждать, что с увеличением температуры растет концентрация более сложных ионных ассоциатов (в интервале от 243 до 323 К в пределах 7%) и уменьшается доля связанных с катионами молекул растворителей. На соотношении интенсивностей полос поглощения свободных молекул растворителей и молекул, взаимодействующих с катионами, влияние температуры проявляется слабо еще и потому, что смещенные полосы в спектрах растворителей обусловлены поглощением молекул, входящих в состав нескольких видов комплексов (сольватированные ионные пары, квадруполи и тройники, смешанные сольватные комплексы), а с изменением температуры происходит лишь перераспределение их концентраций.

### Список литературы


1. *Перелыгин И. С., Климчук М. А., Валеева А. А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2208.
2. *Перелыгин И. С., Климчук М. А.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 5. С. 67.
3. *Гутман В.* // Химия координационных соединений в неводных средах. М.: Мир, 1971. С. 30.
4. *Ахунов Т. Ф., Перелыгин И. С.* // Вопросы молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1974. С. 311–313.
5. *Перелыгин И. С., Краузе А. С., Михайлов Г. П. и др.* Программа расчета параметров молекулярной динамики в жидкостях и растворах по спектрам спонтанного комбинационного рассеяния света. Уфа, 1984. 32 с.– Деп. в ВИНИТИ 5.02.85, № 984-85.
6. *Bacelon P., Corset J., Loze C.* // J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 12. P. 129.
7. *George W. O., Hassid D. V., Maddams W. F.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1972. Part 2. № 12. P. 1798.
8. *Перелыгин И. С., Валеева А. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 12. С. 59.
9. *Мишустин А. И.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1486.



Уфимский авиационный институт
им. Серго Орджоникидзе



Поступила в редакцию
26.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 542.63+532.133

© 1991 г.

*Капинус Е. И., Холоденко Ю. В.*

# КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ПАЛЛАДИЙ-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Методом пористой диафрагмы измерены коэффициенты диффузии палладиевого комплекса *мезо*-тетрафенилпорфина (PdТФП) в двенадцати органических растворителях: спиртах, алифатических и ароматических углеводородах. Изучено влияние вязкости среды на коэффициент диффузии PdТФП вплоть до вязкости ~30 мН·с·м$^{-2}$. Проведен анализ применимости некоторых эмпирических формул для расчетов коэффициентов диффузии PdТФП.

Коэффициенты диффузии $D$ порфиринов в органических растворителях необходимы для анализа различных диффузионно-контролируемых процессов: фотохимических и биохимических реакций, процессов переноса энергии возбуждения и процессов тушения люминесценции (см., например, [1—3]). При этом, как правило, применяют расчетные коэффициенты диффузии. В литературе можно найти немногочисленные экспериментальные значения коэффициентов диффузии порфиринов, определенные с использованием полярографических данных [4]. Однако эти значения $D$ не позволяют в полной мере судить о точности расчетов коэффициентов диффузии порфиринов.

Данная работа посвящена определению коэффициентов диффузии палладиевого комплекса *мезо*-тетрафенилпорфина (Pd ТФП) методом пористой диафрагмы и сравнительному анализу некоторых методов расчета величины $D$. Выбор этого вещества обусловлен тем, что Pd ТФП в отличие от большинства металлопорфиринов не вступает в специфические межмолекулярные взаимодействия с большинством органических растворителей, поскольку атом палладия в этом комплексе является координационно насыщенным.

## Экспериментальная часть

Комплекс Pd ТФП синтезировали по методике, предложенной в [5]. Полученный комплекс очищали хроматографически на окиси алюминия с последующей перекристаллизацией из бензола. Растворители подготавливали обычными методами [6].

Коэффициенты диффузии Pd ТФП измеряли методом пористой диафрагмы [7, 8]. В качестве пористой перегородки использовали пористую стеклянную пластинку с характерным размером пор (15—29 мкм). Устройство использовавшегося диффузиометра позволяло непосредственное измерение разности оптических плотностей $\Delta A$ растворов, находящихся в объемах, разделенных пористой диафрагмой. Расчет коэффициентов диффузии проводили по формуле [8]

$$D\beta t=\ln\frac{(c_1-c_2)_i}{(c_1-c_2)_f}=\ln\frac{\Delta A_i}{\Delta A_f}, \qquad (1)$$

где индексы «$i$» и «$f$» относятся к начальному и конечному моментам времени, а индексы «1» и «2» – к частям диффузиометра, разделенным пористой диафрагмой; $\beta$ – постоянная диффузиометра.

Измерение разностей оптических плотностей проводили с помощью спектрофотометра «Specord M-40». Диффузиометр термостатировали при 293±0,5 К. Постоянную прибора определяли с помощью водных растворов $CuSO_4$ и $CoCl_2$ – систем с известными коэффициентами диффузии [9]. Погрешность определения величины $D$

**Коэффициенты диффузии PdТФП в органических растворителях при 293 К**

| Номер | Растворитель | $\eta \cdot 10^3$, Н·с·м$^{-2}$ | $D_э \cdot 10^5$, см$^2$/с | Расчет по (2) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $D_р \cdot 10^5$, см$^2$/с | $\delta$ *, % |
| 1 | *н*-пентан | 0,215 | 1,80 | 1,84 | 2,4 |
| 2 | *н*-гексан | 0,305 | 1,24 | 1,31 | 5,5 |
| 3 | *н*-гептан | 0,413 | 1,10 | 0,97 | −11,4 |
| 4 | *н*-октан | 0,546 | 0,92 | 0,74 | −19,1 |
| 5 | *н*-декан | 0,920 | 0,48 | 0,45 | −5,4 |
| 6 | *н*-додекан | 1,667 | 0,25 | 0,26 | 5,6 |
| 7 | *н*-пентадекан | 3,030 | 0,13 | 0,16 | 22,1 |
| 8 | скволан | 33,323 | 0,017 | 0,012 | −31,2 |
| 9 | толуол | 0,588 | 0,58 | 0,69 | 19,6 |
| 10 | этилбензол | 0,678 | 0,61 | 0,61 | −0,7 |
| 11 | изопропанол | 2,381 | 0,17 | 0,19 | 14,0 |
| 12 | октанол | 9,091 | 0,060 | 0,073 | 21,5 |

* $\delta = \frac{D_р - D_э}{D_э} \cdot 100\%$, $\bar{\delta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |\delta_i|$, $\bar{\delta} = 13{,}2\%$.

не превышала 4%. Заполнение и подготовку диффузиометра к работе осуществляли в соответствии с рекомендациями, изложенными в [8]. Растворы в диффузиометре перемешивали магнитной мешалкой.

Вязкость скволана измеряли с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-1 с внутренним диаметром капилляра 2,10 мм. Для расчетов коэффициентов диффузии Pd ТФП в остальных растворителях использовали значения вязкости, приведенные в [6, 9, 10].

## Обсуждение результатов

Измеренные нами коэффициенты диффузии ($D_э$) уменьшаются с увеличением вязкости среды $\eta$ (таблица). При этом наблюдается удовлетворительная линейная зависимость $D_э$ от $1/\eta$ (рисунок), что находится в соответствии с уравнением Стокса – Эйнштейна [10, 11]

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi R\eta}, \qquad (2)$$

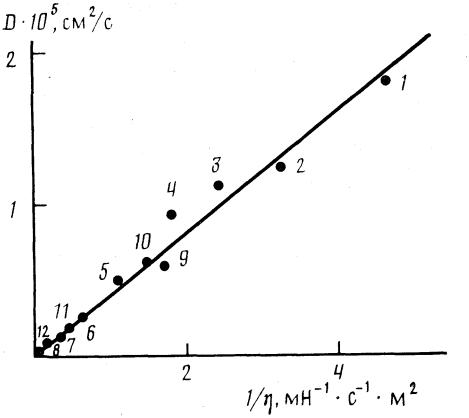
где $f$ – коэффициент трения, $T$ – температура, $R$ – эффективный (гидродинамический) радиус диффундирующей частицы. Как видно, на линейную зависимость $D$ от $1/\eta$ ложатся точки, полученные для всех

растворителей. Влияние химических особенностей растворителей, по-видимому, проявляется лишь в относительно небольшом разбросе точек относительно результирующей кривой.

Из зависимости $D_э$ от $1/\eta$ был вычислен гидродинамический радиус молекулы Pd ТФП, который оказался равным 0,55±0,02 нм. Величина дисперсии

$$\sigma^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(D_р - D_э)^2 \qquad (3)$$

для указанного значения гидродинамического радиуса составляет $5{,}8\cdot10^{-13}$ см$^4\cdot$с$^{-2}$. В [3] параметр $N$ — число коэффициентов диффузии в выборке. Как и следовало ожидать, гидродинамический радиус заметно меньше максимально возможного радиуса молекулы Pd ТФП ($R_m$=0,98 нм), который вычислен с использованием данных, приведенных в [12].



Зависимость коэффициента диффузии Pd ТФП от вязкости растворителя. Нумерация растворителей соответствует таблице

Мы рассчитали радиус $R$, аппроксимируя молекулу порфирина сплющенным эллипсоидом вращения с полуосями $a=R_m$ и $b$=0,18 нм (половина характерного размера π-электронной орбитали) по формулам, приведенным в [11, с. 205]. Полученное значение $R$ составляет 0,71 нм, что не существенно отличается от экспериментального значения гидродинамического радиуса, несмотря на грубый характер модели. Радиус сферы равного объема $R_0=(a^2b)^{1/3}$ равен 0,56 нм. Эта величина практически совпадает с экспериментальной величиной гидродинамического радиуса.

Для вязких растворителей (скволан, пентадекан, октанол) наблюдаются значительные отклонения $D_р$ от $D_э$ ($\delta\geqslant20\%$). Это может быть связано с нарушением линейной зависимости $D$ от $1/\eta$ в области больших вязкостей [10, 13]. Для таких систем зависимость $D$ от $\eta$ описывается эмпирическим уравнением [14]

$$D=A\eta^q. \qquad (4)$$

Значения $q$ могут лежать в интервале от −0,5 до −1. Обработка полученных нами экспериментальных данных по уравнению (4) показывает, что $A=(4{,}25\pm0{,}12)\cdot10^{-6}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$, а $q$ незначительно отличается от −1 ($q=-0{,}931\pm0{,}022$). Значение вязкости выражается в мН$\cdot$с$\cdot$м$^{-2}$. Уравнение (4) несколько лучше описывает зависимость $D$ от $\eta$. Соответствующее значение $\sigma^2$ составляет $5{,}3\cdot10^{-13}$ см$^4\cdot$с$^{-2}$, а $\bar{\delta}$=8,9%. Причем даже для такого вязкого растворителя как скволан экспериментальная величина $D_э$ не сильно отличается от величины $D_р$, рассчитанной по уравнению (4).

Уравнение (2) получено в предположении о движении сферической молекулы в сплошной среде. Реальная структура растворителя при этом не учитывается. Поэтому уравнение (2) хорошо описывает диффузию молекул, размеры которых велики по сравнению с размерами молекул растворителя. С ростом же молекулярной массы растворителя предположения, лежащие в основе вывода уравнения (2), перестают быть спра-

ведливыми, а коэффициенты диффузии начинают зависеть не только от текучести среды, но и от соотношения мольных объемов растворителя и растворенного вещества. Уравнение (2) не учитывает также роль молекулярных взаимодействий и, в частности, роль ассоциации молекул растворителя. Для учета этих факторов предложены некоторые эмпирические уравнения. К наиболее распространенным относятся уравнение Шайбеля [15]

$$D_{\text{р}}=\alpha T/(\eta V_{\text{А}}^{1/3}) \qquad (5)$$

и уравнение Вильке – Ченга [16]

$$D_{\text{р}}=\gamma\frac{(\Phi M)^{1/2}T}{\eta V_{\text{А}}^{0,6}}. \qquad (6)$$

В (5) и (6) величина $V_{\text{А}}$ – мольный объем растворенного вещества; Ф – параметр ассоциации растворителя, величина которого выбиралась в соответствии с [16, 17]; $M$ – молекулярная масса растворителя; $\alpha$ – коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от соотношения мольных объемов растворенного вещества и растворителя [10, 15]; $\gamma$ – коэффициент, значение которого зависит от выбора единиц измерения величин, входящих в (6). Обе формулы дают удовлетворительные значения $D_{\text{р}}$, а величины средних погрешностей $\delta$ составляют 14,7 и 19,5% соответственно.

Таким образом, зависимость коэффициента диффузии Pd ТФП от текучести среды близка к линейной в соответствии с уравнением Стокса – Эйнштейна (2). Учет слабой нелинейности (4) позволяет несколько улучшить соответствие измеренных и вычисленных значений $D$, в особенности для вязких растворителей. В то же время использование эмпирических соотношений (5) и (6) для учета конечного размера и ассоциации молекул растворителя не ведет к уменьшению средней ошибки расчета. Для вычисления коэффициентов диффузии молекула Pd ТФП может быть аппроксимирована сплющенным эллипсоидом вращения, размеры которого соответствуют геометрическим размерам молекулы.

**Список литературы**


1. *Капинус Е. И., Дилунг И. И. и др.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 3. С. 318.
2. *Капинус Е. И., Ганжа В. А., Джагаров Б. М. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. № 2. С. 161.
3. *Yamada S., Sato T. et al.* // Photochem. and Photobiol. 1983. V. 37. № 3. P. 257.
4. *Kadish K. M., Larsen G.* // Bioinorg. Chem. 1977. V. 77. № 2. P. 95.
5. *Rothemund P., Menotti A. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5. P. 1808.
6. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Типс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
7. *Johnson R. A., Babb L. A.* // Chem. Rev. 1956. V. 56. № 3. P. 387.
8. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1964.
10. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
11. *Маршелл Э.* Биофизическая химия. М.: Мир, 1981.
12. *Fleischer E. B., Miller C. K. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 12. P. 2342.
13. *Попов В. И., Дзюба С. А. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 472.
14. *Hayduk W., Cheng S. C.* // Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. № 6. P. 635.
15. *Scheibel E. G.* // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46. № 9. P. 2007.
16. *Wilke C. R., Chang P.* // AIChe J. 1955. V. 1. № 2. P. 264.
17. *Caldwell C. S., Babb A. L.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 1. P. 51.



Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев



Поступила в редакцию
21.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 548.73:54—145.2

© 1991 г.

*Виноградов Е. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А.*

# ОСОБЕННОСТИ АССОЦИАЦИИ И ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $NaClO_4$

Рентгенографическим методом установлены состав и структура ионных ассоциатов и гидратных образований в водных растворах перхлората натрия в широкой области концентраций при 298,15 К. Показано, что в наиболее концентрированном растворе ($NaClO_4 \cdot 5H_2O$) структура определяется контактной ионной парой. Установлено, что с разбавлением наблюдается независимая гидратация ионов, причем координационное число перхлорат-иона непостоянно и существенно зависит от концентрации раствора.

Задача настоящей работы — определение структурных параметров ассоциации и гидратации ионов в водных растворах перхлората натрия в широком диапазоне концентраций при 298,15 К. Система перхлорат натрия — вода до настоящего времени не исследована прямыми структурными методами, а имеющиеся в литературе результаты носят разрозненный и достаточно односторонний характер. В ряде работ проведены исследования возможности образования ионных ассоциатов в указанных системах. Так, согласно [1], в концентрированных водных растворах перхлората натрия существуют три типа ассоциатов: контактная ионная пара, неконтактная ионная пара и ионный агрегат. Авторы [2], исследуя растворы $NaClO_4$ методом ядерного магнитного резонанса, нашли, что контактные ионные пары образуются при концентрации соли $\nu \geqslant 0{,}2$ мол. доли. Согласно же данным ИК-спектроскопии [3], контактная ионная ассоциация имеет место при концентрации $c_{NaClO_4} > 6$ М. Ниже этого предела установлено существование ионных пар, разделенных растворителем. Данные колебательной спектроскопии [4] показывают, что основной структурной единицей в водных растворах $NaClO_4$ высокой концентрации является контактная ионная пара, причем из трех способных реализоваться в растворе структур (рис. 1) наиболее вероятной является структура 3.

Молекулярно-динамические расчеты, проведенные авторами [5] для 2,2*m* раствора перхлората натрия показали, что ближнее окружение иона $Na^+$ состоит из шести молекул, октаэдрически расположенных на расстоянии 0,236 нм, а гидратная оболочка перхлорат-иона — из восьми молекул на расстоянии 0,368 нм. Нейтронографическим исследованием структуры растворителя около $ClO_4^-$-иона в 3,25*m* растворе $NaClO_4$ [6] было установлено, что 4—5 молекул, гидратированные анионом, размещены на расстоянии 0,37 нм. Очевидно, что приведенные данные не позволяют однозначно охарактеризовать параметры структурного окружения ионов и их возможные изменения как функцию концентрации раствора.

Настоящие исследования предполагали проведение рентгенографического эксперимента, обработку экспериментальных данных до функций радиального распределения и разработку моделей структурного окружения ионов с использованием метода машинного моделирования дифрак-

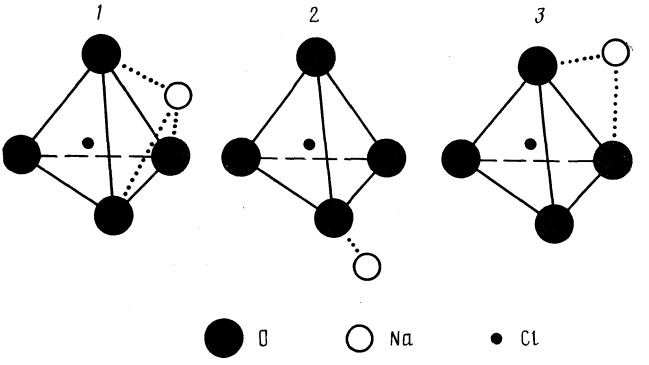



Рис. 1. Возможные структуры контактной ионной пары в водных растворах перхлората натрия

ции рентгеновских лучей на жидкостях. Были изучены водные растворы перхлората натрия мольных составов 1:5, 1:15, 1:25, 1:40 и 1:100. Кривые интенсивности рассеянного излучения снимались на θ—θ-дифрактометре с горизонтальной поверхности образца [7]. Методика обработки данных эксперимента и расчета экспериментальных структурных функций $S_i(S)$, функций радиального распределения атомно-электронной плотности $D(r)$ и нормированных корреляционных функций $G(r)$, а также алгоритм расчета теоретических структурных функций представлены ранее [8].

Положения максимумов экспериментальных функций $G(r)$ приведены в табл. 1. Идентификация максимумов атомно-электронной плотности,

*Таблица 1*

**Положение максимумов функций $G(r)$ для водных растворов $NaClO_4 \cdot nH_2O$ (нм)**

| $n$ | $r_1$ | $r_2$ | $r_3$ | $r_4$ | $r_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,238 | 0,305 | 0,366 | 0,437 | 0,487 |
| 15 | 0,236 | 0,295 | 0,363 | 0,420 | 0,465 |
| 25 | 0,236 | 0,287 | 0,369 | 0,422 | 0,465 |
| 40 | 0,237 | 0,285 | 0,369 | 0,422 | 0,463 |
| 100 | 0,239 | 0,285 | 0,371 | 0,422 | 0,462 |

т. е. отнесение их к конкретным межчастичным расстояниям, проведенная с использованием справочных значений ионных радиусов [9] и литературных данных, привела к следующим результатам. Группа пиков при $r_1$=0,236÷0,239 нм определяется взаимодействиями между катионом и молекулами воды, входящими в его первую координационную сферу. Кроме того, в формировании первой группы пиков принимают участие взаимодействия между атомами кислорода $ClO_4^-$-иона. Вторая и пятая группы пиков характерны для чистой воды и (в основном для достаточно разбавленных растворов) являются следствием тетраэдрической координации молекул растворителя. В пики, формирующиеся при $r_2$=0,285÷÷0,305 нм также могут вносить вклад и другие взаимодействия типа «кислород-кислород». Максимумы $G(r)$ в области 0,363—0,371 нм относятся к расстояниям между атомом хлора аниона и молекулами воды

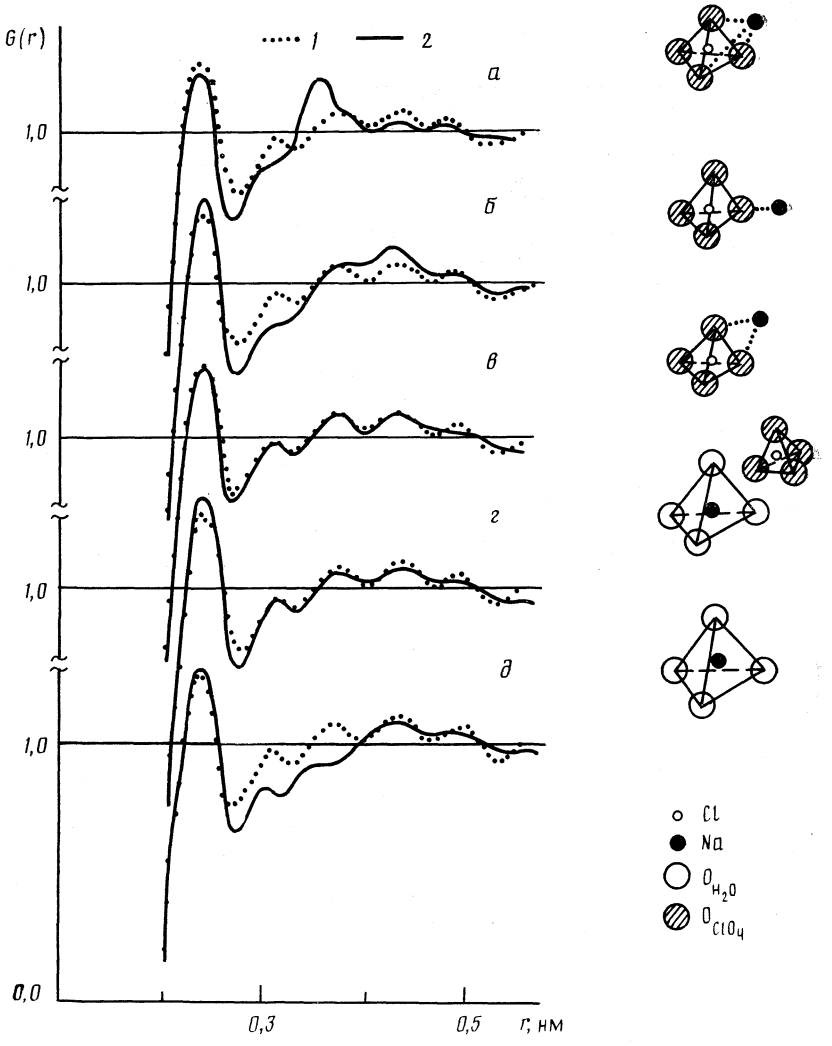



Рис. 2. Экспериментальные (*1*) и теоретические (*2*) нормированные корреляционные функции различных моделей структурного окружения ионов в растворе $NaClO_4 \cdot 5H_2O$; *R*: *а* – 11,8; *б* – 20,6; *в* – 8,6; *г* – 24,4; *д* – 39,2%

его гидратной оболочки. В четвертую группу пиков основной вклад вносят взаимодействия между катионом и молекулами воды, координированными им во вторую сферу. Асимметричная форма основного максимума функции $G(r)$ (за исключением растворов мольных составов 1 : 5 и 1 : 15) дает основание предположить, что некоторое число взаимодействий происходит на расстоянии 0,320—0,330 нм. Это могут быть взаимодействия, характерные для чистой воды [10—12], а также между молекулами, гидратирующими ион $Na^+$ при условии их октаэдрического расположения (ребро октаэдра).

На основе приведенной выше информации разрабатывались модели диффузионно-усредненной структуры исследованных систем. Суть метода заключается в следующем. Для некоторого числа способных реализоваться в растворе структурных моделей рассчитывались теоретические струк-

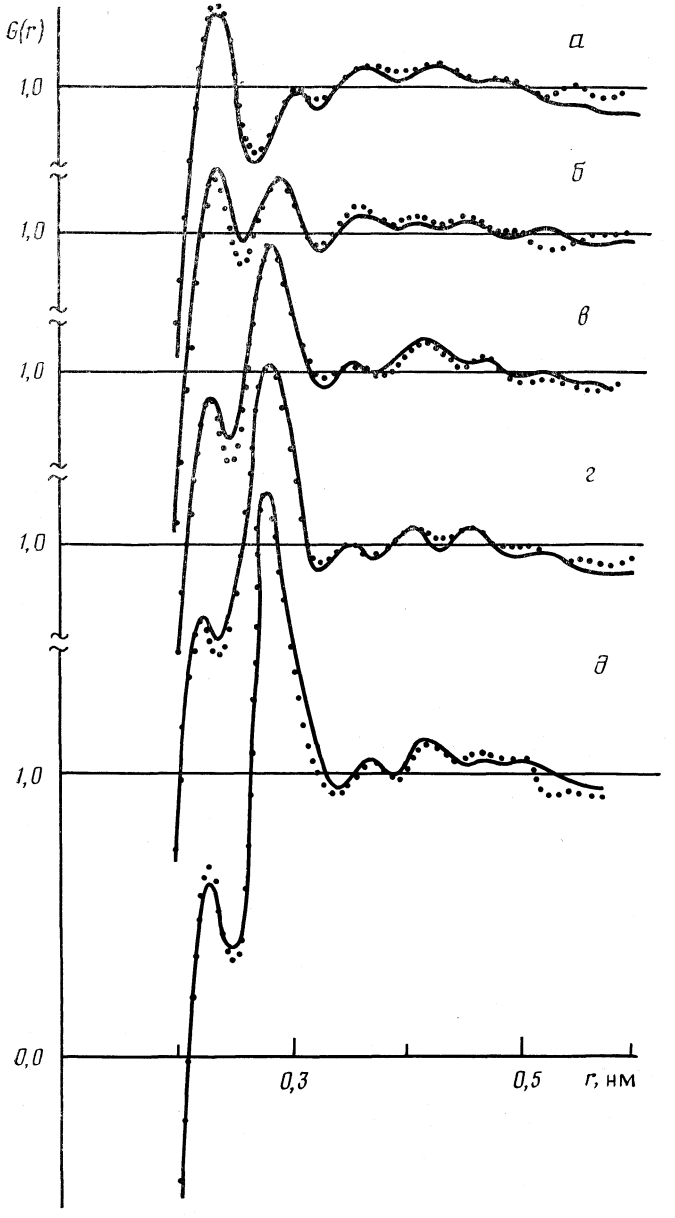



Рис. 3. Экспериментальные (*1*) и теоретические (*2*) нормированные корреляционные функции оптимальных моделей структурного окружения ионов в водных растворах $NaClO_4$ мольного состава 1 : 5 (*а*), 1 : 15 (*б*), 1 : 25 (*в*), 1 : 40 (*г*) и 1 : 100 (*д*); *R*: *а* – 8,6; *б* – 8,7; *в* – 11,4; *г* – 7,4; *д* – 7,2%

*Таблица 2*

**Основные структурные параметры ассоциации и гидратации ионов в системе $NaClO_4 \cdot H_2O$**

| Взаимодействие | $r$ | $N$ | $r$ | $N$ | $r$ | $N$ | $r$ | $N$ | $r$ | $N$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n=5$ | | $n=15$ | | $n=25$ | | $n=40$ | | $n=100$ | |
| $Na^+ - H_2O_I$ | 0,242 | 3 | 0,236 | 6 | 0,236 | 6 | 0,237 | 6 | 0,237 | 6 |
| $Na^+ - H_2O_{II}$ | – | – | 0,417 | 6 | 0,419 | 10 | 0,419 | 10 | 0,420 | 12 |
| $Cl_{ClO_4^-} - H_2O_A$ | 0,366 | 2 | 0,365 | 6 | 0,367 | 8 | 0,372 | 10 | 0,372 | 12 |
| $H_2O - H_2O$ | – | – | 0,285 | 18 | 0,286 | 33 | 0,286 | 45 | 0,286 | 85 |
| $H_2O - H_2O$ | – | – | 0,464 | 9 | 0,466 | 9 | 0,464 | 18 | 0,459 | 24 |
| $H_2O - H_2O$ | | | | | 0,317 | 14 | 0,317 | 17 | 0,317 | 38 |

*Примечание*: $N$ — число взаимодействий, происходящих на расстоянии $r$, нм. В случае $n=5$ реализуются (кроме первого и третьего) следующие типы взаимодействия: $Na^+ - Cl_{ClO_4^-}$, $Na^+ - O_{ClO_4^-}$ и $H_2O_I - O_{ClO_4^-}$ со значениями $r=0{,}366$ ($N=1$), 0,307 ($N=2$) и 0,422; 0,489 ($N=6$) соответственно.

турные и корреляционные функции. Степень их соответствия экспериментальным позволяла делать вывод о большей или меньшей вероятности образования в растворе предполагаемых структур. Математически состоятельность каждой проверяемой модели выражалась в виде значения фактора рассогласования, определяемого формулой:

$$R = \left\{ \sum [S_i(S)_{\text{экс}} - S_i(S)_{\text{теор}}]^2 \Big/ \sum [S_i(S)_{\text{экс}}]^2 \right\} \cdot 100\,\%.$$

Для раствора $NaClO_4 \cdot 5H_2O$ были апробированы модели, предполагающие как независимую гидратацию ионов, так и возможное образование контактных и неконтактных ионных пар. На рис. 2 представлены теоретические и экспериментальные нормированные корреляционные функции для некоторых структурных моделей раствора мольного состава 1 : 5.

*Модели а, б, в* предполагают, что ассоциация происходит с непосредственным контактом ионов. Апробированы три вида контактных ионных пар, указанных выше [4]. Кроме того, принималось, что ион $Na^+$ взаимодействует с тремя молекулами воды на расстоянии 0,24 нм, а $ClO_4^-$-ион — с двумя молекулами на среднем расстоянии 0,365 нм.

*Модель г.* При разработке этой модели была предположена ассоциация без непосредственного контакта ионов. Расстояния в неконтактной ионной паре типа $Na^+(H_2O)_4 \cdot ClO_4^-(H_2O)$ принимались равными:

$$Na^+ - O_{ClO_4^-} - 0{,}420 \text{ нм, а } Na^+ - Cl_{ClO_4^-} - 0{,}565 \text{ нм.}$$

*Модель д.* Ионы гидратированы независимо друг от друга. В этом случае ион $Na^+$ имеет гидратную оболочку из четырех молекул воды, расположенных на расстоянии 0,240 нм от иона, а $ClO_4^-$-ион взаимодействует с одной молекулой на расстоянии 0,365 нм от атома хлора.

Как видно из рис. 2, наилучшая сходимость теоретических и экспериментальных функций и, следовательно, наименьшее значение фактора рассогласования наблюдается для модели *в*, представляющей собой биденатную контактную ионную пару, в которой расстояния $Na^+ - Cl_{ClO_4^-}$ равны 0,366 нм, а $Na^+ - O_{ClO_4^-}$ — 0,307 нм. Помимо этого в ближнее окружение $Na^+$ входят три молекулы воды, а перхлорат-ион взаимодействует с двумя молекулами $H_2O$ (расстояния $Na^+ - H_2O_I$ и $Cl_{ClO_4} - H_2O_A$ равны соответственно 0,242 и 0,366 нм).

Дальнейшие исследования показали, что с разбавлением системы такая структура разрушается, и раствор мольного состава можно охарактеризовать следующим образом. Катион имеет две сферы гидратации по шесть молекул $H_2O$ в каждой, расположенных на средних расстояниях 0,236 и 0,417 нм соответственно. Перхлорат-ион имеет в ближнем окружении также шесть молекул растворителя с расстояниями $Cl_{ClO_4^-}—H_2O_A$, равными 0,365 нм. При дальнейшем разбавлении происходит увеличение числа молекул воды во второй координационной сфере иона $Na^+$ до десяти (раствор мольного состава 1 : 25) и двенадцати (растворы мольных составов 1 : 40 и 1 : 100). Координационное число перхлорат-иона в растворе $NaClO_4 \cdot 25H_2O$ оказалось равным восьми, а в растворах мольных составов 1 : 40 и 1 : 100 — соответственно десяти и двенадцати, причем расстояние $Cl_{ClO_4^-}—H_2O_A$ увеличивается от 0,365 до 0,372 нм.

Экспериментальные и теоретические нормированные корреляционные функции для оптимальных моделей изученных систем представлены на рис. 3, а численные значения структурных характеристик ассоциации и гидратации ионов сведены в табл. 2.

**Список литературы**


1. *Frost R. L., James D. W., Mayes R. E.*— RAMAN — Spectroscopy: Linear and nonlinear/Proc. 8th Int. Conf. Bordeaux, 6–11 Sept. 1982. Chichester etc. 1982. P. 635–636.
2. *Miller A. G., Franz J. A., Macklin J. W.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 7. P. 1190.
3. *James D. W., Armishaw R. F.* // Inorg. and Nuclear Chem. Lett. 1976. V. 12. № 5. P. 425.
4. *Miller A. G., Macklin J. W.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 7. P. 1193.
5. *Heinje G., Luck W. A. P., Heinzinger K.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 2. P. 331.
6. *Neilson G. W., Shioberg D., Luck W. A. P.* // Chem. Phys. 1985. V. 122. № 5. P. 475.
7. *Кузнецов В. В., Калугин Ю. Г., Тростин В. Н. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1522.
8. *Валеев А. Х., Кузнецов В. В., Тростин В. Н. и др.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 4. С. 911.
9. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. Н., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974. 991 с.
10. *Горбатый Ю. Е., Демьянец Ю. Н.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 6. С. 73.
11. *Горбатый Ю. Е., Демьянец Ю. Н.* // Там же. 1983. Т. 24. № 3. С. 66.
12. *Горбатый Ю. Е., Демьянец Ю. Н.* // Там же. 1983. Т. 24. № 5. С. 74.



Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново
Ивановский химико-технологический институт



Поступила в редакцию
9.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## *СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ*

УДК 539.194

© 1991 г.

*Улицкий А. В., Болдырев А. И.*

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДОНОРНОГО ДОПАНТА С *ТРАНС*-ПОЛИЕНОМ

В рамках полуэмпирической схемы MNDO проведены расчеты электронной и геометрической структуры комплексов с переносом заряда $C_{16}H_{18}{-}Li^+$, $C_{17}H_{19}{-}Li^+$. На примере этих расчетов показана роль атома допанта в формировании геометрической и электронной структуры комплексов с переносом заряда, возникающих при допировании полиацетилена.

В конце 70-х годов было установлено, что при добавлении доноров или акцепторов электронов к полиацетилену (ПА) (этот процесс получил название допирования) образуются комплексы с переносом заряда, а полученный таким путем материал обладал металлической проводимостью [1—3]. Экспериментальные исследования этого материала позволили определить приблизительно его структуру [4, 5], спектральные характеристики [6, 7], зависимость проводимости и других электрофизических свойств от концентрации допанта [8, 9]. В частности, было найдено, что при концентрации $c_д \sim 0{,}5 \div 1{,}0\%$ происходит скачок проводимости от $\sigma \sim 10^{-8}$ $\Omega^{-1}$ $см^{-1}$ до $\sigma \sim 10^{5}$ $\Omega^{-1}$ $см^{-1}$ [10]. При этом при концентрации допанта от 1 до 6% концентрация частиц со спином слишком мала, чтобы с помощью обычной теории металлической проводимости с носителями-электронами можно было объяснить экспериментально наблюдаемую проводимость допированного ПА [8]. При более высокой концентрации допанта число спиновых носителей быстро растет и в этом случае проводимость может быть обусловлена как частицами со спином, так и без спина [8].

Для интерпретации проводимости и других свойств допированного ПА была предложена солитонная модель проводимости [11—13]. Согласно этой модели проводимость осуществляется заряженными локализованными бесспиновыми дефектами структуры углеродного скелета ПА — солитонами. Эти дефекты структуры ПА образуются при геометрической релаксации полиеновой цепи после образования комплекса с переносом заряда между ПА и допантом (Д), т. е. $ПА^+Д^-$ и $ПА^-Д^+$ (см. рис. 1). Подвижность заряженного солитона $S^-$ или $S^+$ обусловлена вырожден-

ностью по энергии двух конфигураций А и В бесконечного ПА. Перенос заряда от допанта может осуществляться на нейтральный солитон $S^0$, имеющийся в цепи полиена (см. рис. 2). Кроме, солитонов, теоретические модели [12] предсказывают для допированного ПА существование заряженных частиц — поляронов, которые также могут принимать участие

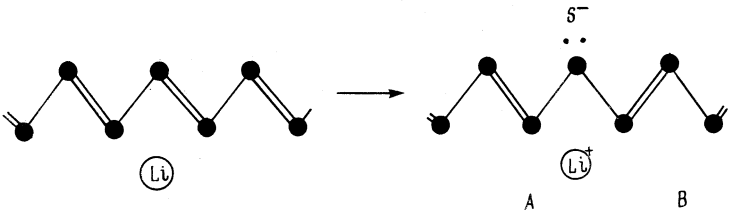



Рис. 1. Образование заряженного солитона $S^-$ в присутствии допанта-донора

в переносе зарядов в цепи (см. рис. 3). В отличие от солитонов, полярон $P^-$ или $P^+$ имеет спин и не меняет фазы альтернирования связей С—С и С=С в полиеновой системе.

Согласно моделям [11—13], допант либо полностью теряет электрон, либо полностью акцептирует электрон, образуя слабо связанное состояние с заряженным солитоном или полароном, поэтому в этих моделях рассматриваются свободные солитоны или поляроны. Попытки аналитического учета присутствия допанта в системе $ПА^+Д^-$ или $ПА^-Д^+$ в рамках подобных моделей показали неадекватность эмпирического описания

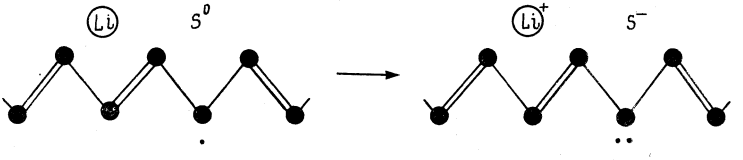



Рис. 2. Перенос заряда на S° и образование $S^-$

потенциала взаимодействия ПА — допант и параметризации диэлектрической проницаемости, так как энергия взаимодействия существенно зависит от величины используемых параметров, определить надежно которые трудно [14—16]. В кватово-химических расчетах систем полиен — допант [17—20], как правило, не рассматривается геометрическая деформация, энергия допант — полиен и целый ряд электронных характеристик этого комплекса.

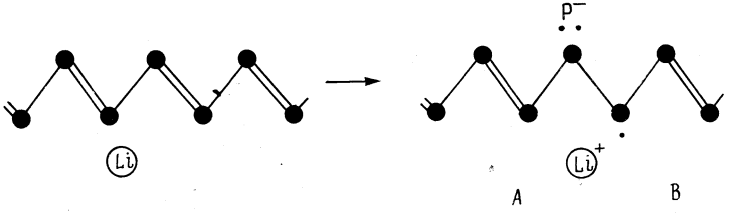



Рис. 3. Образование заряженного полярона в присутствии донора электронов

Поэтому в данной работе в рамках полуэмпирической схемы MNDO исследована геометрическая и электронная структура комплексов $C_{16}H_{18}Li$ и $C_{17}H_{19}Li$, а также проведены расчеты энергии взаимодействия атома Li с полиенами $C_{16}H_{18}$ и $C_{17}H_{19}$.

## Методика расчетов

Квантово-химические расчеты систем $C_{16}H_{18}Li$ и $C_{17}H_{19}Li$ проводили методом MNDO [21] по программе АМРАК. Предварительные расчеты показали, что использование стандартных величин плоских углов $\angle CCC = 124{,}5°$, $\angle HCC = 117{,}0°$, а также длины связи $R(C-H) = 1{,}09$ Å при оптимизации геометрии заряженных полиенов мало влияет на результаты расчетов электронных и геометрических характеристик [22]. Поэтому в настоящих расчетах оптимизация углеродного скелета проводилась только для связей углерод — углерод при сохранении стандартных значений остальных геометрических параметров и плоского строения углеродного скелета.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты расчетов ($i$ — номер атома углерода) геометрических параметров углеродной цепи, величин эффективных зарядов атомов по Малликену и коэффициенты ВЗМО для анионов $C_{16}H_{18}^-$, $C_{17}H_{19}^-$ и комплексов $C_{16}H_{18}Li$ и $C_{17}H_{19}Li$.

Прежде всего отметим, что структура локализованных дефектов у $C_{16}H_{18}Li$ и $C_{17}H_{19}Li$ сходна со структурой этих дефектов у $C_{16}H_{18}^-$ и $C_{17}H_{19}^-$. Полученные данные подтверждают результаты теоретических моделей [11—13] о формировании солитонного (для $C_{17}H_{19}Li$) и поляронного (для $C_{16}H_{18}Li$) заряженных состояний при допировании *транс*-полиенов (здесь и далее под солитоном и поляроном мы будем понимать геометрический и электронный дефект в полиене).

В то же время, как следует из наших расчетов, в комплексах $C_{16}H_{18}Li$ и $C_{17}H_{19}Li$ происходит не полный перенос электрона (~0,6 е) от атома Li к полиену. В свою очередь, неполный перенос приводит к несколько иной деформации геометрической и электронной структуры исходных полиенов $C_{16}H_{18}$ и $C_{17}H_{19}$ в комплексах по сравнению с соответствующими анионами. Отметим также увеличение длин связей углерод — углерод в области солитона и полярона в комплексах $C_{16}H_{18}Li$ и $C_{17}H_{18}Li$ по сравнению с $C_{16}H_{18}^-$ и $C_{17}H_{19}^-$.

В табл. 2 (все величины в эВ) представлены результаты расчетов энергий граничных орбиталей и теплот образования молекул $C_{16}H_{18}$, $C_{17}H_{19}$, анионов $C_{16}H_{18}^-$, $C_{17}H_{19}^-$ и комплексов $C_{16}H_{18}Li$, $C_{17}H_{19}Li$. Учет электрон-электронного взаимодействия в рамках наших расчетов приводит к нарушению зарядово-дырочной симметрии, которая характерна для гамильтониана Су — Шрифера — Хиггера [11]. Поэтому в наших расчетах уровни, отвечающие солитонам и поляронам, смещены из центра запрещенной зоны. При этом уровень $S^-$ смещен вниз, ближе к заполненным МО, а уровень $P^-$ — напротив смещен вверх, ближе к вакантным МО. Величина такого смещения в комплексах больше, чем в анионах.

Приведенные в табл. 2 теплоты образования молекул с учетом ($Q$) и без учета геометрической релаксации ($Q_0$) исходной геометрии нейтральных полиенов при образовании анионов и комплексов с переносом заряда, позволяют вычислить в рамках схемы MNDO энергии образования заряженных дефектов, а также энергии взаимодействия полиена с допантом. Величины $E_1$ (энергия связи полиена с атомом Li), $E_2$ (энергия образования локализованного дефекта) и $E_3$ (энергия связи между анионом полиена и катионом $Li^+$) приведены в табл. 3. Энергия связи дефект — Li в случае $C_{17}H_{19}$ получена как разность теплоты образования

*Таблица 1*

**Характеристики заряженных и допированных полиенов (II — $C_{16}H_{18}^-$, II — $C_{16}H_{18}Li$, III — $C_{17}H_{19}^-$, IV — $C_{17}H_{19}Li$**

| $i$ | $R(C_i—C_{i-1})$, Å | | | | Коэффициент при $C_i$ в МО дефекта | | | | $q(C_i)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| 1 | | | | | −0,150 | 0,095 | −0,107 | −0,091 | −0,15 | −0,07 | −0,13 | −0,06 |
| 2 | 1,349 | 1,349 | 1,348 | 1,346 | 0,050 | −0,011 | 0,03 | −0,027 | −0,007 | −0,06 | −0,01 | −0,07 |
| 3 | 1,451 | 1,451 | 1,455 | 1,460 | 0,249 | −0,181 | 0,203 | 0,168 | −0,20 | −0,10 | −0,190 | −0,08 |
| 4 | 1,372 | 1,370 | 1,368 | 1,362 | −0,138 | 0,038 | −0,012 | 0,058 | 0,04 | −0,02 | 0,05 | −0,03 |
| 5 | 1,436 | 1,456 | 1,443 | 1,457 | −0,332 | 0,310 | −0,331 | −0,279 | −0,20 | −0,15 | −0,25 | −0,11 |
| 6 | 1,387 | 1,368 | 1,379 | 1,364 | 0,290 | −0,096 | 0,017 | −0,095 | 0,01 | 0,00 | 0,10 | −0,005 |
| 7 | 1,420 | 1,449 | 1,428 | 1,452 | 0,361 | −0,433 | 0,456 | 0,435 | −0,16 | −0,23 | −0,30 | −0,20 |
| 8 | 1,400 | 1,438 | 1,393 | 1,381 | −0,315 | 0,395 | −0,009 | 0,108 | −0,07 | −0,11 | 0,11 | 0,05 |
| 9 | 1,410 | 1,447 | 1,410 | 1,457 | | +0,202 | −0,510 | −0,573 | | −0,13 | −0,32 | −0,433 |
| 10 | 1,400 | 1,399 | | | | −0,495 | | | | −0,11 | | |
| 11 | 1,420 | 1,444 | | | | −0,093 | | | | −0,04 | | |
| 12 | 1,387 | 1,367 | | | | 0,351 | | | | −0,10 | | |
| 13 | 1,436 | 1,457 | | | | +0,041 | | | | −0,03 | | |
| 14 | 1,372 | 1,370 | | | | −0,209 | | | | −0,08 | | |
| 15 | 1,451 | 1,451 | | | | −0,012 | | | | −0,06 | | |
| 16 | 1,349 | 1,349 | | | | 0,111 | | | | −0,07 | | |
| Li | | Li—$C_8$ 2,067 | | Li—$C_9$ 1,970 | | −0,16 | | 0,08 | | 0,58 | | 0,62 |

*Таблица 2*

**Теплоты образования с учетом ($Q$) и без учета геометрической релаксации ($Q_0$) энергии граничных орбиталей ($E_x$ – энергия МО дефекта), величины запрещенной зоны исследуемых молекул ($\Delta E_g$) и отщепления МО дефекта от валентной зоны ($\Delta E_x$)**

| Параметр | $C_{16}H_{18}$ | $C_{16}H_{18}^-$ | $C_{16}H_{18}Li$ | $C_{17}H_{19}$ | $C_{17}H_{19}^-$ | $C_{17}H_{19}Li$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Q_0$ | – | 3,55 | 5,09 | – | 3,21 | 4,68 |
| $Q$ | 4,84 | 3,29 | 4,64 | 5,73 | 3,27 | 4,76 |
| $E_{НВМО}$ | −0,90 | 2,39 | −0,24 | −0,80 | 2,11 | −0,41 |
| $E_x$ | – | −0,29 | −3,34 | −4,40 | −3,12 | −6,46 |
| $E_{ВЗМО}$ | −7,90 | −3,93 | −7,24 | −8,04 | −4,78 | −7,94 |
| $\Delta E_g$ | 7,00 | 6,32 | 7,00 | 7,24 | 6,89 | 7,55 |
| $\Delta E_x$ | – | 3,64 | 3,90 | 3,64 | 1,66 | 1,48 |

*Таблица 3*

**Энергетические характеристики (эВ) допированных полиенов**

| Полиен | Дефект | $E_1$ | $E_2$ | $E_3$ [22] |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{18}$ | полярон | 0,20 | 0,44 | 3,56 |
| $C_{17}H_{19}$ | солитон | 1,05 | 0,80–1,00 | 3,56 |

допированного полиена и суммы теплот образования отрицательно заряженного полиена, содержащего дефект и иона $Li^+$.

Нечетный полиен в основном состоянии имеет солитон и поэтому для оценки энергии образования солитона нужно рассчитывать четный полиен в основном бессолитонном состоянии $C_{2n}H_{2n+2}$ и в дважды заряженном состоянии с двумя солитонами $C_{2n}H_{2n+2}$. Наши оценки энергии образования солитона составляют ~0,8–1,0 эВ на основе расчетов методом MNDO полиенов $C_{16}H_{18}$, $C_{24}H_{26}$ и $C_{32}H_{34}$ в основном и дважды заряженном состояниях [22]. Энергия образования полярона (из расчетов методом MNDO) $C_{16}H_{18}$ и $C_{16}H_{18}^-$ составляет ~0,5 эВ. Полученные нами оценки энергии образования солитона и полярона согласуются с оценками из теоретических моделей [11–13].

Энергия образования комплекса с переносом заряда из наших расчетов составляет ~1 эВ для $C_{17}H_{19}Li$ и 0,2 эВ для $C_{16}H_{18}Li$. Энергия взаимодействия заряженного дефекта солитона или полярона с катионом $Li^+$ в наших расчетах составляет ~3,5 эВ, что значительно больше, чем предполагается в теоретических моделях ~0,3 эВ [11, 15]. В приведенной нашей оценке энергии связи заряженного солитона с катионом не учитывается энергия поляризации других цепей в реальном ПА солитоном и катионом. Неучтенную энергию поляризации можно приближенно оценить как энергию связи катиона $Li^+$ с нейтральным полиеном с R(Li-C) из комплекса с переносом заряда литий — полиен и энергию связи между двумя цепями полиена с солитоном на одной из цепей и последующим учетом числа полиеновых цепей в элементарой ячейке ПА.

Мы выполнили расчеты комплекса $Li-C_{17}H_{19}$ и системы $C_{16}H_{18} - C_{16}H_{18}$ (R(C–C) между цепями из структурных данных [5]), а также изолированных $Li^+$, $C_{17}H_{19}$, $C_{16}H_{18}$ и $C_{16}H_{18}^-$ (с поляроном). Из этих расчетов энергия взаимодействия катион — полиен составляет ~0,5 эВ, а энергия

взаимодействия полиена (с поляроном) с полиеном в основном состоянии ~0,5 эВ. В полиацетилене элементарная ячейка имеет тетрагональную симметрию, поэтому атом Li и цепь ПА взаимодействует с двумя молекулами полимера. Поэтому суммарная энергия поляризации составляет ~2,0 эВ. Таким образом, энергию связи заряженного солитона с катионом $Li^+$ с учетом энергии поляризации составляет ~1,5 эВ. Полученное нами высокое значение энергии взаимодействия противоречит концепции о свободно двигающихся в полиеновой цепи заряженных солитонах. По-видимому, перемещение заряда вдоль цепи может осуществляться в начальной стадии по прыжковому механизму [23, 24]. В частности, в работе [23] предложен механизм, в котором заряженные солитоны совершают прыжки от допанта к допанту за счет активации фононами решетки. При этом заряженный солитон находится в поле двух допантов, что уменьшает энергию отрыва солитона.

Конечно, мы понимаем приближенный характер расчетов в рамках схемы MNDO и нужны дальнейшие неэмпирические исследования энергетических характеристик изученных нами систем с учетом электронной корреляции. Однако мы надеемся, что полученные оценки могут быть разумными оценками истинных величин. Известно, что в методе MNDO занижаются длины связей Li—C. Так, равновесная длина связи Li—C в молекуле $LiCH_3$ составляет ~1,82 Å в рамках метода MNDO и ~2,00 Å в рамках неэмпирического метода Хартри — Фока — Рутана с базисом 6—31Г$^+$ [25]. Поэтому найденная нами в рамках метода MNDO длина связи Li—C для обоих комплексов $C_{17}H_{19}Li$ и $C_{16}H_{18}Li$, равная ~2,0—2,1 Å, должна быть увеличена до 2,2—2,3 Å. Полученная таким путем длина связи между $Li^+$ и анионом полиена составляет примерно половину расстояния между полиацетиленовыми цепочками в твердом ПА, где R(C—C) ~4,24 Å [26].

Авторы благодарят А. А. Овчинникова за плодотворные дискуссии и Ю. А. Борисова за предоставление программы АМРАК.

**Список литературы**

1. *Shirakawa H., Louis E G., MacDiamid A. G. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978. P. 578.
2. *Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J. et al.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 5098.
3. *Park Y. W., Druy M. A., Chiang C. K. et al.* // Polym. Lett. 1979. V. 17. P. 195.
4. *Aime J. P., Bertault H., Delannoy P. et al.* // J. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 379.
5. *Baughman R. H., Murthy N. S., Miller G. G.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 71. № 1. P. 124.
6. *Suzuki N., Ozaki M., Etemad S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1209.
7. *Fincher C. R. jr., Ozaki M., Heeger A. G., MacDiarmid A. G.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 4140.
8. *Heeger A. J., MacDiarmid A. G.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 77. P. 1.
9. *Ghanbaja J., Coulon C., Mareche J. F., Billaud D.* // Sol. Stat. Comm. 1987. № 1. P. 69.
10. *Naarman H. et al.* // Ibid. 1988. V. 65. № 1. P. 1311.
11. *Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 2099.
12. *Бразовский С. А.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 51. С. 342.
13. *Takayama H., Lin-Liu Y. R., Maki K.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 21. P. 2388.
14. *Howard I. A., Conwell E. H.* // Synth. Met. 1985. V. 10. P. 297.
15. *Lee T. K., Kivelson S.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 6687.
16. *Albert J. P., Jouanin C.* // Soc. Stat. Comm. 1983. V. 47. P. 825.
17. *Bredas J. L., Chance R. R., Silbey R.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 756.
18. *Kasowski R. V., Coruthers E., Hsu W. Y.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 676.
19. *Гуцев Г. Л., Болдырев А. И., Овчинников А. А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 391.
20. *Tanaka C., Tanaka J., Hirao K.* // Synth. Met. 1987. V. 17. P. 19.

21. *Dewar M. J. S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
22. *Улицкий А. В., Болдырев А. И.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 392.
23. *Kivelson S.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 6. P. 3798.
24. *Epstein A. J., Rommelmann H., Bigelow R. et al.* // Phys. Rev. Lett. B. 1983. V. 50. P. 23.
25. *Spitznagel G. M., Clark T., Chandraseckhar J., Schleyer P. V. R.* // J. Comp. Chem. 1982. V. 3. № 3. P. 363.
26. *Stafström S.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 6. P. 4060.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
24.II.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 539.194

© 1991 г.

*Улицкий А. В., Болдырев А. И.*

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В ЧЕТНЫХ *ТРАНС*-ПОЛИЕНАХ

В рамках полуэмпирического метода MNDO проведено квантово-химическое исследование автолокализации возбужденных и заряженных состояний в четных *транс*-полиенах. Согласно полученным данным, энергия образования заряженного солитона составляет ~1,0 эВ, нейтрального солитона ~0,8 эВ, а размеры его ~15 атомов углерода.

В конце 70-х годов было установлено, что при добавлении доноров или акцепторов электронов к полиацетилену (ПА) (этот процесс получил название допирования) образуются комплексы с переносом заряда и полученный таким путем материал обладает металлической проводимостью [1—3]. Для объяснения проводимости допированного ПА в теоретических работах [4—6] была предложена солитонная модель проводимости, которая объясняла многие особенности этого материала. Отвлекаясь от динамических характеристик, солитон можно понимать как локализованное (на нескольких атомах углерода) состояние, возникающее при геометрической релаксации ПА либо при акцептировании электрона на $\pi^*$-МО, либо при удалении электрона с $\pi$-МО (в исходном ПА $\pi^*$- и $\pi$-МО делокализованы по всем атомам углерода). Соответственно солитон может быть положительно или отрицательно заряженным, но в обоих случаях это бесспиновые состояния. Кроме того, при возбуждении электрона с $\pi$- на $\pi^*$-МО может происходить локализация электронов на этих обеих МО, что дает пару нейтральных солитонов со спином $^1/_2$ каждый.

Геометрические, энергетические и зарядовые характеристики солитонов можно описать с помощью методов квантовой химии. Такие расчеты были выполнены в последние годы [7—12]. Однако большая часть расчетов относится к полиенам с нечетным числом атомов углерода, которые содержат солитон в основном состоянии, и добавление или удаление электрона сохраняет солитон, переводя его в заряженный. Из расчетов же хотелось бы понять, как образуются солитоны в четном полиене, в основном состоянии которого нет солитонов. Кроме того, важно исследовать характер взаимодействия солитонов друг с другом, что удобнее сделать на четном полиене.

В связи с этим в данной работе в рамках полуэмпирической схемы MNDO исследована геометрическая и электронная структура четных *транс*-полиенов $C_{18}H_{20}$ $C_{24}H_{26}$ $C_{32}H_{34}$ в триплетном и синглетном возбужденных состояниях, а также заряженных систем *транс*-$C_{18}H_{20}^{2\pm}$, *транс*-$C_{24}H_{26}^{2\pm}$ и *транс*-$C_{32}H_{34}^{2\pm}$. Кроме того, выполнены как полуэмпирические, так и неэмпирические расчеты внутреннего вращения вокруг центральной двойной связи малых полиенов $C_2H_4$, $C_6H_8$, $C_{10}H_{12}$ и $C_{18}H_{20}$ в основном и возбужденных состояниях для изучения возможности их неплоского строения.

*Таблица 1*

**Оптимизированные методом MNDO геометрические параметры основного, возбужденных и заряженных состояний полиена *транс*-$C_{18}H_{20}$**

| $R$(C—C), Å | $C_{18}H_{20}$ | $C_{18}H_{20}(T)$ | $C_{18}H_{20}^{2-}$ | $C_{18}H_{20}^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_1$–$C_2$ | 1,345 | 1,348 | 1,359 | 1,366 |
| $C_2$–$C_3$ | 1,465 | 1,456 | 1,432 | 1,433 |
| $C_3$–$C_4$ | 1,357 | 1,372 | 1,398 | 1,406 |
| $C_4$–$C_5$ | 1,464 | 1,431 | 1,401 | 1,401 |
| $C_5$–$C_6$ | 1,358 | 1,409 | 1,428 | 1,435 |
| $C_6$–$C_7$ | 1,463 | 1,388 | 1,378 | 1,378 |
| $C_7$–$C_8$ | 1,358 | 1,444 | 1,448 | 1,455 |
| $C_8$–$C_9$ | 1,463 | 1,366 | 1,366 | 1,365 |
| $C_9$–$C_{10}$ | 1,358 | 1,456 | 1,457 | 1,462 |

*Примечание.* Нумерация атомов углерода начинается с крайнего атома.

## Методика расчетов

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программ MNDOC [13] и GAUSSIAN-80 [14]. Неэмпирические расчеты выполнены с базисами ОСТ-3Г и 3-21Г. Предварительные исследования показали, что использование идеализированных величин плоских углов ∠CCC ∠HCC, а также длин связей C—H при оптимизации геометрии основного состояния *транс*-$C_{18}H_{20}$ мало влияет на результаты расчетов электронных характеристик. Поэтому в расчетах возбужденных и заряженных состояний $C_{18}H_{20}$, $C_{24}H_{26}$ и $C_{32}H_{34}$ оптимизация проводилась только для длин связей C—C при сохранении остальных параметров (R(C—H)=1,09 Å, ∠CCC=124,5° и ∠HCC=117,0°) и плоского строения.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты расчетов геометрических параметров углеродной цепи в плоской конфигурации с симметрией $C_{2h}$. При оптимизации геометрических параметров возбужденных состояний полиенов за начальное приближение во всех случаях выбиралась геометрия основного состояния *транс*-полиенов, однако после оптимизации геометрии в системах *транс*-$C_{18}H_{20}$ ($T$), *транс*-$C_{18}H_{20}^{2\pm}$, *транс*-$C_{24}H_{26}$ ($T$), *транс*-$C_{24}H_{26}^{2\pm}$ и *транс*-$C_{32}H_{34}^{2\pm}$ образуются конфигурации с парой локализованных дефектов. Как видно из данных табл. 1, на участке углеродной цепи между солитонами происходит перемена в чередовании одинарной и двойной связей (одинарная связь находится на месте двойной и наоборот) по сравнению с исходным полиеном, что находится в соответствии с результатами аналитических расчетов [4—6]. В то же время геометрическая деформация не ограничивается узлом у одного атома углерода, а затрагивает многие связи C—C и C=C, т. е. локализованный дефект затрагивает многие атомы C в углеродной цепи полиена. Как заряженные, так и нейтральные (происходящие из триплетного состояния) солитоны отталкиваются друг от друга и располагаются вблизи концов полиена. Однако нейтральные солитоны локализованы ближе к центру полиена, чем заряженные.

Локализация возбужденных состояний следует не только из геометрической деформации, но и из перераспределения электронной плотности.

*Таблица 2*

**Коэффициенты $p_\pi$-АО атомов углерода в граничных орбиталях основного, возбужденного и заряженных состояний полиена *транс*-$C_{18}H_{20}$**

| Атом | $C_{18}H_{20}$ | $C_{18}H_{20}$ ($T$) | | $C_{18}H_{20}^{2-}$ | | $C_{18}H_{20}^{2+}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | ВЗМО | | | |
| $C_1$ | 0,156 | 0,111 | 0,221 | −0,122 | 0,233 | −0,258 | 0,169 |
| $C_2$ | −0,080 | −0,016 | 0,002 | 0,051 | −0,029 | −0,245 | 0,157 |
| $C_3$ | 0,230 | −0,207 | −0,373 | 0,202 | −0,354 | 0,190 | −0,133 |
| $C_4$ | 0,160 | 0,052 | 0,020 | −0,120 | 0,051 | 0,334 | −0,261 |
| $C_5$ | −0,270 | 0,321 | 0,387 | −0,284 | 0,384 | −0,048 | 0,014 |
| $C_6$ | −0,230 | −0,118 | −0,056 | 0,197 | −0,077 | −0,323 | 0,340 |
| $C_7$ | 0,340 | −0,391 | −0,324 | 0,340 | −0,314 | −0,089 | 0,148 |
| $C_8$ | 0,270 | 0,226 | 0,107 | −0,269 | 0,131 | 0,263 | −0,367 |
| $C_9$ | −0,300 | 0,348 | 0,202 | −0,349 | 0,212 | 0,196 | −0,298 |
| | | | | НВМО | | | |
| $C_1$ | 0,151 | 0,223 | 0,213 | −0,226 | −0,179 | 0,130 | −0,245 |
| $C_2$ | −0,071 | −0,119 | −0,112 | 0,240 | 0,158 | 0,068 | −0,045 |
| $C_3$ | −0,226 | −0,290 | −0,247 | 0,194 | −0,167 | −0,206 | 0,366 |
| $C_4$ | 0,154 | 0,240 | 0,263 | −0,331 | −0,261 | −0,140 | 0,056 |
| $C_5$ | 0,280 | −0,240 | 0,067 | −0,058 | 0,019 | 0,276 | −0,385 |
| $C_6$ | −0,226 | −0,320 | −0,318 | 0,325 | 0,388 | 0,216 | −0,074 |
| $C_7$ | −0,309 | −0,058 | 0,141 | −0,075 | −0,142 | −0,323 | 0,305 |
| $C_8$ | 0,280 | −0,175 | 0,329 | −0,272 | −0,367 | −0,285 | 0,123 |
| $C_9$ | 0,308 | −0,175 | −0,280 | 0,187 | 0,295 | 0,327 | −0,202 |

*Примечание.* Для $C_{18}H_{20}$ ($T$), $C_{18}H_{20}^{2-}$ и $C_{18}H_{20}^{2+}$ в первом столбце приведены значения, соответствующие геометрии основного состояния (вертикальное возбуждение), во втором — оптимальной геометрии возбужденного состояния (адиабатическое возбуждение).

*Таблица 3*

**Энергетические характеристики (эВ) основного (I), триплетно-возбужденного (II) состояний, дикатиона (III) и дианиона (IV) *транс*-полиенов $C_{2n}H_{2n+2}$**

| Величина | II | III | IV | III | IV | III | IV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n=9$ | | | $n=12$ | | $n=16$ | |
| $E_{НВМО}$ | −0,82 | −6,23 | 4,91 | −5,59 | 3,73 | −5,02 | 2,66 |
| $-E_{S_2}$ | 4,05 | 7,72 | 0,70 | 7,07 | 1,57 | 6,54 | 2,26 |
| $-E_{S_1}$ | 4,75 | 8,04 | 1,06 | 7,20 | 1,71 | 6,57 | 2,29 |
| $E_{ВЗМО}$ | 8,24 | 13,3 | 2,63 | 12,53 | 3,24 | 11,51 | 3,86 |
| $\Delta E_{верт}$ | 2,5 | 18,0 | −0,4 | 17,5 | 0,3 | 17,2 | |
| $\Delta E_{ад}$ | 1,2 | 16,3 | 1,3 | 15,8 | 2,3 | 14,7 | 3,0 |

*Примечания.* Для I значения $E_{НВМО}$ =—0,93; —0,99 и —1,02 эВ, $E_{ВЗМО}$ =—7,92; —7,83 и —7,80 эВ при $n$=9,12 и 16 соответственно. Для II при $n$=12 и 16 величины $\Delta E_{верт}$ составляют 2,2 и 2,1 эВ.

В табл. 2 приведены коэффициенты верхней заполненной МО (ВЗМО) и нижней вакантной МО (НВМО), с которыми связаны возбуждения *транс*-$C_{18}H_{20}$ полиена в различных состояниях, в том числе при геометрии основного состояния и при оптимальной геометрии возбужденного состояния. Сравнение соответствующих коэффициентов $2p_\pi$-АО ВЗМО и НВМО состояний *транс*-$C_{18}H_{20}$, возникающих при адиабатическом и вертикальном возбуждении, показывает, что при релаксации геометрии возбужденного или заряженного состояния происходит локализация волновой функ-

ции одноэлектронных состояний в той же области, где локализована геометрическая деформация.

В табл. 3 приведены энергетические характеристики основного, возбужденного и заряженных состояний *транс*-полиенов $C_{18}H_{20}$, $C_{24}H_{26}$ и $C_{32}H_{34}$. Переход одного электрона с ВЗМО на НВМО с образованием возбужденного триплетного состояния, акцептирование пары электронов на НВМО или удаление пары электронов с ВЗМО с последующей релаксацией приводит к появлению пары одноэлектронных уровней (обозначенные $S_1$ и $S_2$) вблизи центра «запрещенной зоны», ширина которой для конечных полиенов — разность энергий групп уровней $\pi^*$- и $\pi$-типа. Солитонные уровни $S_1$ и $S_2$ в триплетном и синглетном возбужденных состояниях располагаются ниже и выше центра запрещенной зоны, тогда как у отрицательно заряженного иона оба солитонных уровня лежат ниже центра запрещенной зоны, а у положительно заряженного иона оба солитонных уровня лежат выше центра запрещенной зоны. Уровни $S_1$ и $S_2$ во всех возбужденных и заряженных состояниях полиенов расщеплены, но величина расщепления, которая характеризует взаимодействие между солитонами, убывает по мере увеличения длины полиена.

О размерах солитона можно судить по геометрическим деформациям связей С—С и С=С. Это будет геометрический критерий, в целом размеры геометрических деформаций совпадают с данными других авторов [4—7]. Можно предложить и энергетический критерий для определения размера солитона. Для этого следует воспользоваться зависимостью энергии взаимодействия между парой солитонов (разность энергий одноэлектронных уровней $S_1$ и $S_2$) от расстояния между солитонами (для пары солитонов это расстояние определяется размерами полиена). Таким образом, минимальные размеры полиена, начиная с которых энергия взаимодействия между двумя солитонами становится достаточно малой по сравнению с энергией образования солитона, определяют размеры пары солитонов. Поэтому сначала следует определить энергию образования солитона (половина разности полных энергий полиена в триплетном или заряженном состоянии при геометрии основного состояния и при равновесной геометрии возбужденного или заряженного состояния).

Как можно видеть из табл. 3, энергия двух триплетных солитонов составляет 1,0—1,6 эВ, энергия двух заряженных солитонов — 1,6—2,0 эВ у полиенов $C_{18}H_{20}$, $C_{24}H_{26}$ и $C_{32}H_{34}$. Исходя из этих данных можно заключить, что размеры полиенов $C_{18}H_{20}$ и $C_{24}H_{26}$ еще недостаточны, чтобы пара солитонов могла достаточно разойтись, поскольку у молекулы *транс*-полиена $C_{18}H_{20}$ энергия взаимодействия между солитонами в триплетном состоянии больше энергии образования солитона, а у заряженных дикатиона и дианиона энергия взаимодействия солитонов составляет 35% от энергии образования солитона. У *транс*-полиена $C_{24}H_{26}$ также еще велико отношение энергии взаимодействия солитона к энергии образования солитона. Напротив, у *транс*-$C_{32}H_{34}^{2\pm}$ энергия взаимодействия солитонов составляет всего 3% от энергии образования солитона, и поэтому можно считать, что размеры заряженного солитона составляют 15—16 атомов С. Размеры нейтральных солитонов больше заряженных (по-видимому, вследствие большего отталкивания от концов полиена), и наши вычислительные возможности не позволяют нам рассчитать полиены необходимой длины в триплетных состояниях с оптимизацией геометрии.

Ширина запрещенной щели у *транс*-$C_{32}H_{34}$, оцененная по разности $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$ составляет 6,8 эВ, что намного превышает ширину экспериментальной запрещенной щели в ПА (1,9 эВ [15]). Но следует отметить,

что такие же погрешности характерны и для неэмпирических расчетов, в том числе и для бесконечного ПА в рамках метода кристаллических орбиталей. Значительная погрешность в оценке запрещенной щели в этом подходе связана с тремя факторами. Во-первых, собственному значению энергии заполненной МО отвечает состояние электрона в поле $(n-1)$ электронов, тогда как собственное значение энергии вакантной МО — состояние электрона в поле $n$ электронов. Во-вторых, в такой оценке не учитывается электронная релаксация, связанная с переходом электрона с ВЗМО на НВМО. В-третьих, в таком приближении не учитывается изменение энергии электронной корреляции при возбуждении.

Как следует из расчетов энергии электронных переходов малых полиенов $C_4H_6$, $C_6H_8$ и $C_{10}H_{12}$ [16, 17], поправки в энергию возбуждения от энергии электронной корреляции составляют 1—2 эВ и в пределах такой погрешности можно надеяться оценить ширину запрещенной щели в одноэлектронном приближении, но для этого необходимо учесть первые два фактора. Этого можно достичь путем оценки ширины запрещенной щели из разности полных энергий полиена в основном и возбужденном состояниях. Поэтому о ширине запрещенной щели будем судить по разности энергий основного и вертикальных возбужденных состояний с $S=3$ и $S=1$, которые для *транс*-$C_{18}H_{20}$ составляют (эВ): 2,5 ($T$) и 4,1 ($S$), для *транс*-$C_{24}H_{26}$ — 2,2 ($T$) и 4,0 ($S$) и для *транс*-$C_{32}H_{34}$ — 2,1 ($T$) и 3,8 ($S$). Отсюда с учетом электронной релаксации (но без учета электронной корреляции) ширина запрещенной щели (которую следует сопоставлять с экспериментальной) составляет 3—4 эВ в рамках метода MNDO.

Известно, что в триплетном возбужденном состоянии молекула этилена имеет конфигурацию, в которой плоскости групп $CH_2$ повернуты вокруг связи С—С на 90° [18]. Поэтому представляет интерес исследовать возможность образования неплоской конфигурации для полиеновой системы в триплетном состоянии, содержащей пару солитон — антисолитон. Для молекулы $C_{10}H_{12}$ в основном электронном состоянии в рамках методами MNDO было изучено вращение вокруг одинарной связи С—С на 90°, что позволяет оценить величину энергии сопряжения (3 ккал/моль).

Для триплетных конфигураций неэмпирические расчеты $C_2H_4$, $C_6H_8$ и $C_{10}H_{12}$ и расчеты методом MNDO этих систем показали симбатный характер потенциальных кривых вращения вокруг центральной связи С—С, причем для всех этих систем неплоская конфигурация отвечает минимуму энергии. В то же время по мере увеличения длины цепи и удаления солитона от антисолитона энергии неплоской и плоской конфигураций сближаются. Таким образом, при увеличении расстояния между солитонами и длины сопряжения в триплетных возбужденных состояниях плоская и неплоская конфигурация сближаются по энергии и углеродный скелет становится нежестким к вращению вокруг связей С—С, но при увеличении концентрации нейтральных триплетных солитонных пар в цепи полимерная молекула будет стремиться к неплоскому конформационному искажению.

Для заряженных состояний в $C_{18}H_{20}^{2\pm}$ в рамках метода MNDO получена плоская основная конфигурация.

Таким образом, на примере расчетов геометрической и электронной структуры квантово-химическими методами *транс*-полиенов $C_{18}H_{20}(T)$, $C_{18}H_{20}^{2\pm}$, $C_{24}H_{26}(T)$, $C_{24}H_{26}^{2\pm}$ и $C_{32}H_{34}^{2\pm}$ показано, что происходит автолокализация волновой функции с образованием пары солитон — антисолитон, описывающей два взаимодействующих локализованных состояния. Размеры заряженного солитона составляют 15—16 атомов углерода. Пара заря-

женных солитонов приводит к плоской конфигурации углеродной цепи, тогда как нейтральные триплетные состояния для небольших сопряженных систем (или при высокой концентрации нейтральных спиновых солитонов в длинных полиенах) приводят к неплоской основной конфигурации.

После подготовки рукописи к печати появилась серия работ [19, 20], в которых неэмпирическим методом Хартри — Фока — Рутана рассчитаны четные полиены $C_{22}H_{24}$ и $C_{22}H_{24}^{2\pm}$. Эти расчеты для дикатионов привели к результатам, близким к нашим.

Авторы благодарят А. А. Овчинникова, Н. Н. Кирову и С. Л. Дрехслера за плодотворные дискуссии.

**Список литературы**

1. *Shirakawa H., Louis E. G., Chiang C. K., Heeger A. G.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978. P. 57.
2. *Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. G. et al.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 5098.
3. *Park Y. W., Druy M. A., Chiang C. K. et al.* // Polym. Lett. 1979. V. 17. P. 195.
4. *Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. G.* // Phys. Rev. 1980. V. B22. P. 2099.
5. *Takayama H., Lin-Liu Y. R., Maki K.* // Ibid. 1980. V. B21. P. 2388.
6. *Бразовский С. А.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 677.
7. *Chance R. R., Bouderaux D. S., Bredas J. L., Silbey R.* // Phys. Rev. 1983. V. B27. P. 1440.
8. *Куприевич В. А.* // Теор. и эксперим. химия. 1986. Т. 4. С. 23.
9. *Kutzler F. W., White C. T., Mintmire J. W.* // Int. J. Quant. Chem. 1986. V. 29. P. 793.
10. *Villar H. O., Dupuis M.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 142. № 1–2. P. 59.
11. *Villar H. O., Dupuis M., Clementi E.* // Phys. Rev. 1988. V. B37–1. № 5. P. 2520.
12. *Brasovskii S. A., Kirova N. N.* // Solid. St. Comm. 1988. V. 66. № 1. P. 11.
13. *Dewar M. J. S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
14. *Binkley S., Whiteside R. A., Krishnan K. et al.* // GAUSSIAN-80. An ab initio molekular orbital program. Pittsburg: Department of Chemistry Carnegie-Mellon University. 1980.
15. *Shirakawa H., Ito I., Ikeda S.* // Macrom. Chem. 1978. V. 179. P. 1565.
16. *Gutsev G. L., Boldyrew A. I., Ovchinnikov A. A.* // Int. J. Quant. Chem. 1986. V. 30. P. 625.
17. *Cave R. J., Davidson E. R.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2173.
18. *Buenker R. J., Peyerimhoff S. D.* // Chem. Phys. 1975. V. 9. P. 75.
19. *Villar H. O., Dupuis M., Clementi E.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 8. P. 5252.
20. *Villar H. O., Dupuis M., Watts J. D. et al.* // Ibid. 1988. V. 88. № 2. P. 1003.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
18.IV.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 539.2+541.183

© 1991 г.

*Гунько В. М.*

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Методами МПДП/Н и АМ1 рассчитаны адсорбционные комплексы молекул HF, $NH_3$ и $H_2O$ и их ассоциатов $HF \cdot nHY$ на поверхности $SiO_2$, содержащей OH- или $NH_2$-группы. Образование ионных пар как интермедиатов реакции фторирования $SiO_2$ при $n \leqslant 5$ не происходит – протонные переносы идут в циклических комплексах без разделения зарядов. Ионным парам $\equiv SiX \leftarrow F^- \cdot nH_2O \cdot H^+$ при $n \leqslant 5$ соответствуют локальные минимумы потенциальной энергии. Для фторирования $SiO_2$ комплексы HF с молекулами $NH_3$ или $H_2O$ более благоприятны, чем комплексы только молекул HF.

Хемосорбция газов на твердом теле зависит от свойств поверхности, от степени ее заполнения, латеральных взаимодействий и др. [1, 2]. Реакции замещения на поверхности $SiO_2$

$$\equiv SiX + HY \rightleftarrows \equiv SiY + HX \qquad (1)$$

протекают зачастую по механизму $S_Ni$—Si [3, 4]. Гомогенные реакции $S_N1$ и $S_N2$ органических или кремнийсодержащих соединений идут в полярных растворителях при диссоциации HY (Y=Hal и др.), т. е. в качестве нуклеофила выступает сольватированный анион $Y^-$ [3, 5]. Например, при M=C, Si

$$[R_3MX+Y]^- \cdot mH_2O + H^+ \cdot nH_2O \rightleftarrows [R_3MY+X]^- \cdot mH_2O + H^+ \cdot nH_2O.$$

Процесс $S_N2$ – предмет многих исследований [4–10]. В растворе сильных кислот перенос $H^+$ идет с участием не менее чем двух молекул растворителя, причем в воде образование $H_5O_2^+$ дает ~85% теплоты гидратации $H^+$, а $H_9O_4^+$ – 93% (см. [6] и табл. 1). Присутствие молекул $H_2O$ на поверхности $SiO_2$ может изменить механизм реакции (1) в результате «эстафетных» переносов протона [11] или появления разделенных ионных пар. Из результатов изучения реакции

$$NH_3 + HF \rightarrow NH_4^+ + F^-$$

следует, что в воде стабильные ионные пары могут быть только разделенными при $r_{NF}$ не менее 1 нм [12].

Ситуация на межфазной границе твердое тело – газ ↔ жидкость отличается от гомогенной и возникает вопрос: могут ли быть на одном активном центре (АЦ) поверхности контактные или слабо разделенные ионные пары? Зафиксировано существование иона $H_3O^+$ на поверхности кристаллов [13], но в воде этот ион короткоживущий – более стабилен $H_5O_2^+$ [14]. При проведении реакции (1) на воздухе или без прокаливания $SiO_2$

*Таблица 1*

**Параметры электронного строения молекул, бимолекулярных комплексов HX...HY и гидратированного иона $H^+$**

| Молекула, комплекс | $-\Delta E_t$, кДж/моль | $-E_{ВЗМО}$, эВ | $-q_X$ (X=ON) | $-q_Y$ | $q_{HY}$ | $r_{XHY}$, нм | $W_{XHY}$ | $-\Delta q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HF | – | 14,82 | 0,287 | | | | | |
| $H_2O$ | – | 12,19 | 0,326 | | | | | |
| $NH_3$ | – | 11,19 | 0,228 | | | | | |
| $H_2O...HF$ | 26,9 | 13,12 | 0,347 | 0,326 | 0,308 | 0,1734 | 0,025 | 0,018 |
| $HOH...FH$ | 23,7 | 11,54 | 0,355 | 0,289 | 0,301 | 0,1775 | 0,015 | 0,012 |
| $H_3N...HF$ | 32,9 | 12,22 | 0,253 | 0,347 | 0,308 | 0,1691 | 0,053 | 0,039 |
| $H_3N...HOH$ | 17,4 | 11,34 | 0,240 | 0,362 | 0,193 | 0,1835 | 0,024 | 0,019 |
| $HOH...OH_2$ | 16,4 | 11,51 | 0,349 | 0,339 | 0,171 | 0,1891 | 0,010 | 0,007 |
| * $H_3N...HF$ | 45,4 | 13,33 | 0,264 | 0,368 | 0,318 | 0,1650 | 0,068 | 0,050 |
| $H_3O^+$ | 551,2 | 23,07 | 0,029 | – | 0,343 | 0,0964 | 0,864 | 0,657 |
| $H_5O_2^+$ | 679,5 | 19,70 | 0,248 | 0,248 | 0,281 | 0,1180 | 0,422 | 0,684 |
| $H_9O_4^+$ | 744,2 | 15,78 | 0,233 | 0,243 | 0,268 | 0,1180 | 0,439 | 0,681 |
| ** $H_9O_4^+$ | 703,7 | 17,46 | 0,279 | 0,270 | 0,284 | 0,1203 | 0,412 | 0,670 |

*Примечание.* * В поле кластера α-кварца из 200 точечных зарядов. ** Метод AM1, остальные расчеты — МПДП/Н. Обозначения: $q$ — заряды, $r$ — длина связи X...H, $W$ — индекс Виберга, $\Delta E_t$ — изменение полной энергии, $\Delta E_{ВЗМО}$ — энергия верхней занятой молекулярной орбитали, $\Delta q$ — заряд, перенесенный на акцептор.

вблизи групп ≡SiX находятся молекулы воды [4] и, возможно, ионы $H_{2n+1}O_n^+$, механизм может быть близок к ионному (2)

$$[\equiv SiX+Y]\cdot mH_2O+H^+\cdot nH_2O \rightleftarrows [\equiv SiY+X]^-\cdot mH_2O+H^+\cdot nH_2O, \qquad (3)$$

где, учитывая данные [6], $(m+n)>4$.

Рассмотрим реакции (1) и (3) при X=OH, $NH_2$ и Y=F в присутствии молекул $H_2O$ и $NH_3$. В схеме (3) при X=$NH_2$ необходимо учесть реакцию гидролиза

$$[\equiv SiNH_2+HF]\cdot nH_2O \rightleftarrows [\equiv SiOH+NH_3+HF]\cdot(n-1)H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [\equiv SiF+NH_3]\cdot nH_2O. \qquad (4)$$

При наличии воды идет и гидрофторирование связей ≡Si–O–Si≡ с образованием групп ≡SiF и HOSi≡. Последняя фторируется по схеме (3). Согласно исследованиям влияния дегидратации $SiO_2$ на протекание реакции фторирования, вода ускоряет реакцию [15, 16]. Порядок реакции по HF составляет 1,25 при энергии активации $E^{\neq}=30\div35$ кДж/моль [17]. В реакции (3) атака «с тыла» в отличие от (2) затруднена вследствие особенностей строения $SiO_2$ [4, 11]. Хотя комплексы малых молекул на $SiO_2$ в *транс*-положении относительно X и рассмотрены в [18], но экспериментальных доказательств существования таких структур нет. Поэтому в (3) рассматриваем атаку только по грани тетраэдра $O_3SiX$, в одной из вершин которой находится группа X,— механизм $S_Ni$–Si. Представляет интерес исследование перехода реакции (1) в (3).

Расчеты выполнены в кластерном приближении методом МПДП/Н [19, 20] с параметрами Si [21, 22] и некоторые — методом AM1 [23] Кластеры $(H_3^*SiO)_3SiX\cdot HF\cdot n(H_2O, NH_3, HF)$ рассчитаны с полной минимизацией энергии $E_t$ по всем геометрическим параметрам. Энергию активации $H^+$-переноса ($E_{H^+}^{\neq}$) определяли методом координаты реакции ($X...H_F$).

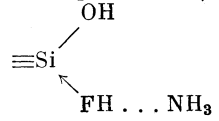
Скорость реакции (4) ниже, чем (3), так как по расчетам методом МПДП/Н величина $E^{\neq}$ реакции

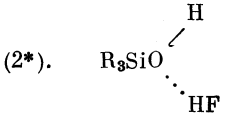
$$\equiv SiNH_2+H_2O\rightarrow\equiv SiOH+NH_3$$

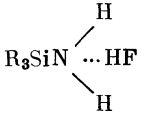
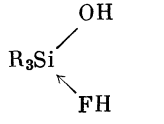
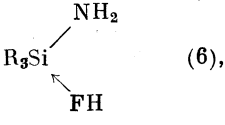
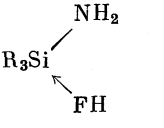
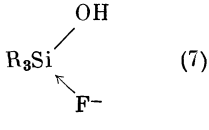
составляет 29 кДж/моль, а $E^{\neq}$ реакции

$$\equiv SiNH_2+HF\rightarrow\equiv SiF+NH_3$$

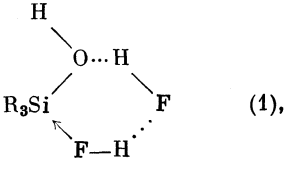
вдвое меньше — 15 кДж/моль. Поэтому реакцию (4) не рассматриваем.

Вблизи поверхности $SiO_2$ под действием электростатического поля характер Н-связей между молекулами адсорбата изменяется. Так, в комплексе $H_3N\ldots HF$ в поле кластера $\alpha$-кварца из 200 атомов ($q_{Si}=1{,}4$; $q_O=-0{,}7$; $q_H=0{,}35$ — значения близки к экспериментальным [24]) увеличиваются поляризация молекул, перенос заряда и энергия Н-связи (табл. 1). Следовательно, электростатическое поле $SiO_2$, поляризуя молекулы адсорбата, способствует образованию ассоциатов вблизи определенных центров поверхности. Показательны расчеты колебательных спектров комплексов. Так, для $H_3N\ldots HF$ в электростатическом поле $SiO_2$ уменьшение величины[1] $\nu_{HF}$ составляет 642 см$^{-1}$, а в газовой фазе — 506 см$^{-1}$. В комплексе $\equiv SiNH_2\ldots HF$ (табл. 2, № 6) величина $\Delta\nu_{HF}=582$ см$^{-1}$, а в комплексе  (табл. 3, № 2) — 882 см$^{-1}$, причем без $NH_3$ значение $\Delta\nu_{HF}$ равно всего 230 см$^{-1}$. Наибольшее изменение $\Delta\nu_{HF}$ соответствует значительному ослаблению связи H—F и увеличению вероятности $H^+$-переносов. Отметим, что в четырехцентровом комплексе (табл. 2, № 5) Н-связь $O\ldots H—F$ намного слабее, чем в комплексе 2 (табл. 3). В табл. 2 комплексы и кластеры обозначены $R_3SiOH$ (1), $R_3SiNH_2$ (2), $R_3SiNH_2$

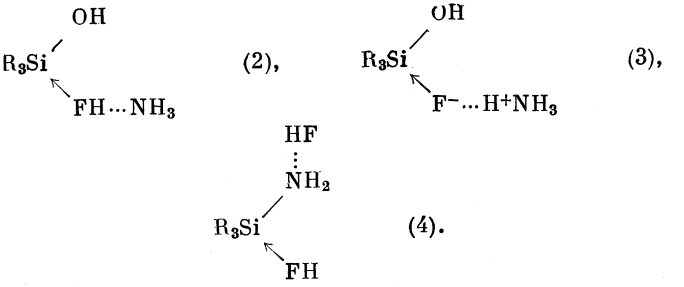

(2*).

(3),

(4),

(5),

(6),

(6*),

(7),

R=$OSiH_3$* (звездочкой отмечены данные, полученные методом AM1). В табл. 3:


(1),

[1] Расчет методом МПДП/Н без нормировки силовых постоянных.



Лимитирующая стадия реакций (1) и (3) — $H^+$-перенос при соответствующей реорганизации АЦ и ассоциата, поэтому процесс катализируют как протонодоноры ($H_2O$), снижающие энергию $E_{H^+}^{\neq}$ в результате синхронных или эстафетных $H^+$-переносов, так и электронодоноры ($NH_3$), понижающие $E_{H^+}^{\neq}$ в результате поляризации и ослабления связей H—Y (комплекс № 2, табл. 3, № 5, табл. 2, $W_{HF}$, $q_{H_F}$) и стабилизации переходного состояния посредством H-связей. Эти эффекты можно проследить при взаимодействии $NH_3$ с интермедиатом реакции (1) при X=OH (табл. 2, № 5 и табл. 3, № 2 и № 3). Молекула $NH_3$ поляризует и ослабляет связь H—F ($\Delta\Delta\nu_{HF}$=552 $см^{-1}$ и см. $q_{H_F}$ и $q_F$), т. е. увеличивает вероятность $H^+$-переноса, и усиливает связь Si←F ($W_{SiF}$ и $r_{SiF}$). Однако перенос протона непосредственно на молекулу $NH_3$ невыгоден (табл. 3, № 3, $\Delta E_t$). Причем величина $E_{H^+}^{\neq}$ последовательного $H^+$-переноса $HF \xrightarrow{H^+} NH_4 \xrightarrow{H^+} H_2O$ выше на 88 кДж/моль, чем при переносе в четырехцентровом комплексе $E_{H^+}^{\neq}$=25 кДж/моль (табл. 2, № 5), идущем без разделения зарядов. Тем не менее энергия $E_{H^+}^{\neq}$ при образовании комплекса 3 (табл. 3) почти в три раза меньше, чем рассчитанное методом МПДП/Н значение $E_{H^+}^{\neq}$ (250 кДж/моль) процесса $HF+NH_3 \rightarrow F^- + NH_4^+$ в воде в модели точечных диполей при их плотности, соответствующей $\mu_{H_2O}$=1,8D, но без учета поляризации молекул растворителя [12]. Сопоставление значений $E_{H^+}^{\neq}$ показывает, что на оксиде протонная подвижность выше. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными о протонной проводимости на кремнеземе [25].

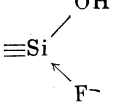
В четырехцентровом комплексе (табл. 2, № 5) $H^+$-перенос идет с малой энергией $E_{H^+}^{\neq}$ (25 кДж/моль) и по причине сильной экранировки аниона $F^-$ и «стекания» заряда на кластер: так, в комплексе  (табл. 2, № 7) $\Delta q_F$=0,562. Вследствие этого $H^+$-переносу в четырехцентровом комплексе сопутствует смещение электронной плотности от фтора на АЦ без существенного изменения структуры комплекса: реорганизация АЦ при переходе от предреакционного комплекса со связью Si←FH через переходное состояние к интермедиату со связью $Si \leftarrow OH_2$ (или $Si \leftarrow NH_3$) незначительна — сохраняется искаженная тригональная бипирамида. В присутствии $NH_3$ энергия продуктов реакции (1) при X=OH понижается на 59 кДж/моль (энергия H-связи комплекса $HOH \ldots NH_3$ в газовой фазе ниже — см. табл. 1), что сдвигает равновесие в (1) вправо. Кроме того, вследствие появления дополнительных степеней свободы и возможности протонных обменов уменьшается и энтропийный вклад в свободную энергию активации. Возрастает при этом и критическая температура тун-

*Таблица 2*

**Параметры кластеров и мономолекулярных адсорбционных комплексов**

| Кластер, комплекс | $-E_t$, кДж/моль | $-E_{ВЗМО}$, эВ | $q_{Si}$ | $-q_X$ (X=O, N) | $-q_F$ | $q_{H_F}$ | $W_{SiX}$ | $W_{SiF}$ | $W_{HF}$ | $W_{XH_F}$ | $r_{SiX}$, нм | $r_{HF}$, нм | $r_{XH_F}$, нм | $q_{адс}$ | $r_{SiF}$, нм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | – | 11,02 | 1,544 | 0,544 | | | 0,805 | | | | 0,1709 | | | | |
| 2 | – | 10,25 | 1,478 | 0,496 | | | 0,833 | | | | 0,1777 | | | | |
| 2 * | – | 10,32 | 1,922 | 0,778 | | | 0,843 | | | | 0,1669 | | | | |
| 3 | 50,8 | 11,26 | 1,561 | 0,567 | 0,350 | 0,312 | 0,737 | | 0,848 | 0,053 | 0,1720 | 0,0974 | 0,1601 | –0,04 | |
| 4 | 52,1 | 11,03 | 1,470 | 0,479 | 0,366 | 0,309 | 0,798 | – | 0,824 | 0,080 | 0,1807 | 0,0986 | 0,1590 | –0,06 | |
| 5 | 88,6 [a] | 10,39 | 1,562 | 0,647 | 0,130 | 0,376 | 0,706 | 0,34 | 0,848 | – | 0,1746 | 0,0971 | 0,2255 | 0,25 | 0,182 |
| 6 | 40,9 | 10,48 | 1,514 | 0,565 | 0,238 | 0,367 | 0,696 | 0,28 | 0,746 | 0,116 | 0,1860 | 0,1017 | 0,1589 | 0,13 | 0,191 |
| 6 * | 100,7 | 9,78 | 1,880 | 0,793 | 0,145 | 0,410 | 0,788 | 0,39 | 0,821 | – | 0,1693 | 0,0940 | 0,3260 | 0,27 | 0,174 |
| 7 | 256,2 | 5,66 | 1,472 | 0,584 | 0,438 | – | 0,738 | 0,42 | – | — | 0,1737 | – | – | 0,56 | 0,179 |

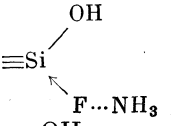
*Примечание.* R=$OSiH_3$*. * Метод AM1. [a] Расчет с поправкой на остов-остовное взаимодействие Si ← F. В комплексе 5 без поправки $\Delta E_t$ = =32,4 кДж/моль, а в комплексе 6 с поправкой — 100,8 кДж/моль.

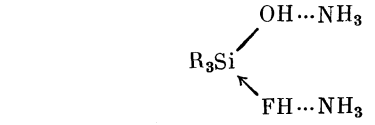
*Таблица 3*

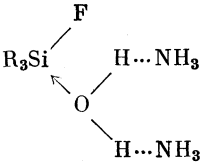
**Параметры бимолекулярных комплексов на поверхности $SiO_2$, полученные методом МПДП/Н с учетом поправки на остов-остовное взаимодействие Si ← F**

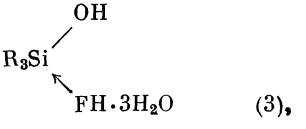
| Параметр | 1 | 2 | 3 | 4 | Параметр | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta E_t$, кДж/моль | 124,3 | 109,2 | −10,2 | 121,8 | $W_{HF}$ | 0,856 | 0,749 | 0,033 | 0,853 |
| $-E_{ВЗМО}$, эВ | 10,42 | 10,06 | 9,55 | 10,17 | $W_{XH_F}$ | – | – | 0,172 | – |
| $q_{Si}$ | 1,588 | 1,667 | 1,627 | 1,487 | $W_{ZH_F}$ | – | 0,085 | 0,567 | – |
| $-q_X$ | 0,624 | 0,631 | 0,651 | 0,533 | $r_{SiX}$, нм | 0,1742 | 0,1743 | 0,1803 | 0,1860 |
| $-q_F$ | 0,170 | 0,176 | 0,535 | 0,164 | $r_{SiF}$, нм | 0,1896 | 0,1787 | 0,1739 | 0,1880 |
| $q_{H_F}$ | 0,363 | 0,392 | 0,373 | 0,365 | $r_{HF}$, нм | 0,0959 | 0,1000 | 0,1587 | 0,0958 |
| $-q_Z$ | 0,321 | 0,272 | 0,063 | 0,315 | $r_{XH_F}$, нм | 0,3218 | 0,3067 | 0,1516 | 0,3369 |
| $q_{H_Z}$ | 0,317 | 0,111 | 0,158 | 0,310 | $r_{ZH_F}$, нм | 0,3037 | 0,1673 | 0,1196 | 0,2603 |
| $W_{SiX}$ | 0,719 | 0,710 | 0,545 | 0,780 | $q_{HF}$ | 0,193 | 0,216 | −0,162 | 0,201 |
| $W_{SiF}$ | 0,261 | 0,380 | 0,516 | 0,273 | $q_{HZ}$ | −0,004 | 0,060 | 0,413 | −0,005 |

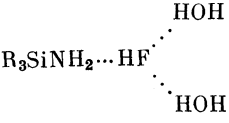
нельных $H^+$-переносов ($T_t$). Оценка $T_t$, согласно [26], дает 340 К при участии в реакции $NH_3$ и 310 К без $NH_3$. Вероятность $H^+$-туннельных переносов значительна (0,1—0,5) вследствие малой ширины барьера (сильная Н-связь). Эта оценка согласуется с данными [27]: в низких колебательных состояниях $H^+$-переносы идут по туннельному механизму. Следовательно, адсорбция одной молекулы $NH_3$ не приводит к принципиальному смещению от схемы (1) к (3), но ускоряет превращение.

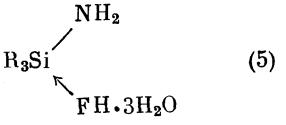
При адсорбции второй молекулы $NH_3$ на комплексе  (табл. 3, № 2 и табл. 4, № 1) возможно образование Н-связи с ОН-группой, в результате поляризация последней увеличивается ($\Delta q_O = -0{,}078$), что благоприятно для $H^+$-переноса к атому О и удаления молекулы $H_2O$ (табл. 4, № 2). Но образование ионных пар по-прежнему невыгодно. В табл. 4 комплексы обозначены

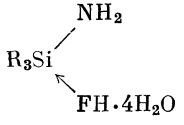
 (1),

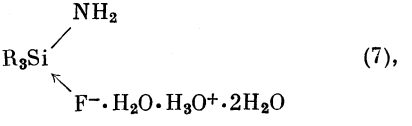
 (2),

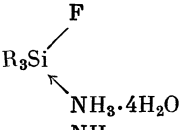
 (3),

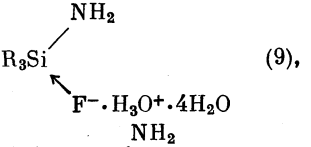
 (4),

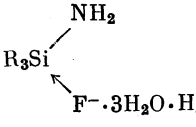
 (5)

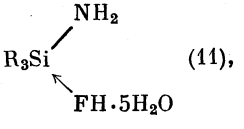
 (6),

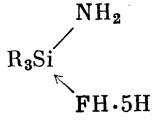
 (7),

 (8),

 (9),

 (10),

 (11),

 (12).

Взаимодействие молекул $H_2O$ с комплексом HF при X=OH (табл. 2, № 5 и табл. 4, № 3) увеличивает поляризацию связи H—F ($q_H$, $q_F$) и ослабляет ее ($W_{HF}$), одновременно усиливает связь Si←F($W_{SiF}$), т. е. эффекты качественно те же, что и при адсорбции $NH_3$. Энергия Н-связи

*Таблица 4*

**Параметры полимолекулярных ($n = 2 \div 5$) комплексов на $SiO_2$**

| Комплексы | $\Delta E_t$, кДж/моль | $-E_{ВЗМО}$, эВ | $q_{Si}$ | $-q_X$ (X=O, N) | $-q_F$ | $q_{H_F}$ | $W_{SiX}$ | $q_{SiF}$ | $r_{SiX}$, нм | $W_{HF}$ | $r_{SiF}$, нм | $r_{HF}$, нм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 * | 71,0 | 10,18 | 1,960 | 0,743 | 0,195 | 0,385 | 0,761 | 0,286 | 0,1701 | 0,836 | 0,1865 | 0,0975 |
| 2 | 213,3 | 10,24 | 1,628 | 0,293 | 0,493 | 0,248 | 0,265 | 0,698 | 0,1998 | – | 0,1661 | 0,2151 |
| 3 | 110,9 | 10,14 | 1,570 | 0,630 | 0,180 | 0,396 | 0,730 | 0,353 | 0,1683 | 0,772 | 0,1773 | 0,0967 |
| 4 | 51,7 | 11,06 | 1,487 | 0,476 | 0,419 | 0,314 | 0,770 | – | 0,1779 | 0,755 | – | 0,0999 |
| 5 | 259,6 | 8,72 | 1,499 | 0,529 | 0,169 | 0,388 | 0,776 | 0,299 | 0,1819 | 0,832 | 0,1848 | 0,0962 |
| 6 | 303,1 | 9,73 | 1,499 | 0,530 | 0,175 | 0,388 | 0,772 | 0,297 | 0,1819 | 0,826 | 0,1850 | 0,0962 |
| 7 | 200,8 | 9,27 | 1,509 | 0,599 | 0,570 | 0,350 | 0,683 | 0,567 | 0,1855 | 0,003 | 0,1714 | 0,2250 |
| 8 | 478,0 | 10,42 | 1,596 | 0,188 | 0,511 | 0,173 | 0,299 | 0,672 | 0,2122 | – | 0,1662 | 0,2591 |
| 9 | 317,4 | 9,26 | 1,523 | 0,594 | 0,569 | 0,304 | 0,664 | 0,543 | 0,1865 | 0,032 | 0,1723 | 0,1852 |
| 10 | 286,1 | 9,10 | 1,512 | 0,565 | 0,575 | 0,351 | 0,689 | 0,566 | 0,1858 | – | 0,1710 | 0,2326 |
| 11 | 349,6 | 9,51 | 1,502 | 0,525 | 0,197 | 0,398 | 0,775 | 0,323 | 0,1818 | 0,774 | 0,1832 | 0,0989 |
| 12 ** | 236,9 | 9,98 | 1,874 | 0,796 | 0,141 | 0,396 | 0,775 | 0,399 | 0,1699 | 0,792 | 0,1720 | 0,0827 |

* Параметры Si [22], ** метод AM1.

на одну молекулу $H_2O$ соответствует энергии $\Delta E_t$ комплекса $H_2O \ldots HF$ в газовой фазе.

Протеканию реакции (1) способствует и адсорбция второй молекулы HF (табл. 3, № 1), переводящей четырех- в шестицентровый комплекс. Хотя в последнем одна из H-связей (FH ... FH) слабая ($r_{H \ldots F} \sim 0{,}3$ нм), но условия в шестицентровом комплексе могут быть благоприятны для синхронных $H^+$-переносов с более низкой величиной $E_{H^+}^{\neq}$. Например, уменьшение $E_{H^+}^{\neq}$ может быть обусловлено тем, что в шестицентровом комплексе по сравнению с четырехцентровым увеличивается угол LXHY [28]. Следовательно, повышение содержания HF на поверхности $SiO_2$ должно увеличивать скорость реакции не только за счет степени покрытия, но и вследствие автокатализа (порядок реакции по HF выше первого [17]). Однако переход к схеме (3), по-видимому, менее вероятен, чем при адсорбции $NH_3$ или $H_2O$, так как поляризующие действие HF ниже [14].

В газовой фазе энергии связи $H_3N \ldots HF$ выше, чем $H_2O \ldots HF$ (табл. 1) — сродство к иону $H^+$ у $H_2O$ на 20% ниже, чем у $NH_3$ [6, 14], а поляризуемость аммиака в 1,5 раза выше [29]. Аналогично, энергия H-связи HF с $\equiv SiNH_2$-группой выше, чем с $\equiv SiOH$ (табл. 2, №№ 3 и 4), но $\Delta\Delta E_t$ всего 1,2 кДж/моль (в газовой фазе — 5,9), что связано со снижением различий в электронодонорных свойствах: $\Delta E_{ВЗМО}$ соединений $NH_3$ и $H_2O$ — 1,0 эВ, а в кластерах — 0,77 эВ. В комплексе $\equiv SiNH_2 \ldots HF$ в результате переноса заряда на молекулу $\Delta E_{ВЗМО} = 0{,}78$ эВ, а в комплексе $\equiv SiOH \ldots HF$ она равна 0,24 эВ. Поляризуемость комплекса $\equiv SiNH_2 \ldots \ldots HF$ проявляется при взаимодействии с молекулами $H_2O$ (табл. 4, № 4): увеличивается перенос заряда $\Delta q_{HF} = -0{,}048$, $-\Delta\Delta q_F = 0{,}053$, хотя $q_{2H_2O}$ всего $-0{,}003$. Связь H—F разрыхляется ($\Delta W_{HF} = 0{,}089$ и $\Delta r_{HF} = 0{,}001$ нм), как и Si—N ($\Delta W_{SiN} = 0{,}028$), ионность которой повышается ($\Delta q_{Si} = 0{,}018$). Следовательно, в результате действия двух молекул $H_2O$ наблюдается малый сдвиг от схемы (1) к схеме (3).

Вторая молекула $HF_{(2)}$, попадая на комплекс $\equiv Si(NH_2)(\nwarrow FH_{(1)})$, может образовать H-связь и с молекулой $HF_{(1)} : FH_{(1)} \ldots FH_{(2)}$, и с аминогруппой $\equiv Si(NH_2 \cdots HF_{(2)})(\nwarrow HF_{(1)})$. И в том, и в другом случае H-связь $N \ldots HF_{(1)}$ ослабляется. Так, во втором варианте $r_{N \ldots H(1)} = 0{,}34$ нм (табл. 3, № 4), а связь $Si \leftarrow F_{(1)}$ укорачивается на 0,003 нм, т. е. четырехцентровый комплекс переходит в разрыхленный шестицентровый, как и при X=OH.

Взаимодействие молекул $H_2O$ с комплексом HF на аминогруппе (табл. 2, № 6 и табл. 4, № 5 и № 6) поляризует связь H—F, но ее ослабление уменьшается ($W_{HF}$), что обусловлено разрушением связи $N \ldots HF$ (см. $r_{XH_F}$). Энергия связи на одну молекулу $H_2O$ в комплексе на аминогруппе (табл. 4, № 5) выше, чем на силанольной группе. При $n=4$ в (3) контактная ионная пара метастабильна (табл. 4, №№ 6—8). При $n=5$ стабильность ионной пары возрастает (см. №№ 9—11 и она переходит в так называемую тесную пару (рис. 1), но и в этом случае ионная пара метастабильна. При $n \geqslant 4$ наблюдается уже заметное смещение от схемы (1) к (3) — глубина локального минимума ионной пары на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) растет. Вследствие несимметричного окру-

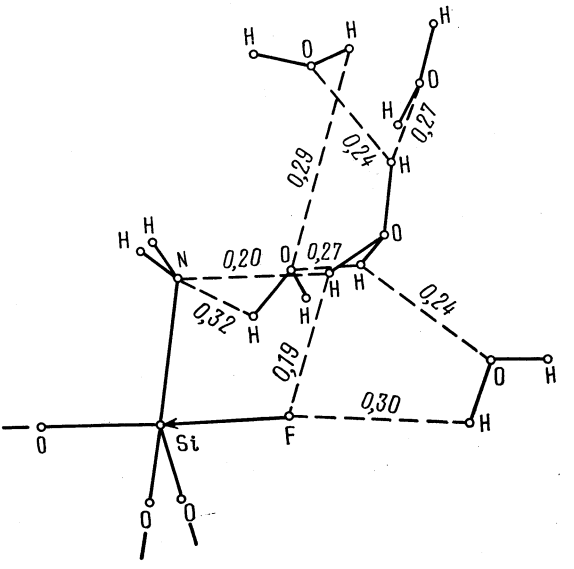



Рис. 1. Комплекс $R_3Si\begin{matrix}NH_2\\ \nwarrow F^- \cdot H_3O^+ \cdot 4H_2O\end{matrix}$, метод МПДП/Н, расстояния приведены в нм, $R=OSiH_3$*

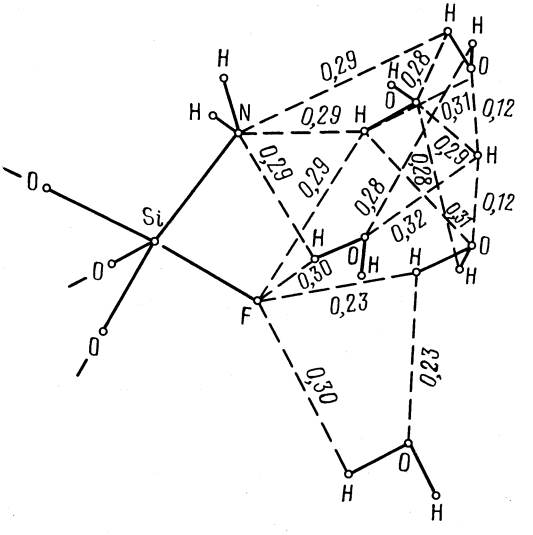



Рис. 2. Комплекс $R_3Si\begin{matrix}NH_2\\ \nwarrow F^-\end{matrix} \cdot 3H_2O \cdot H_5O_2^+$, метод МПДП/Н

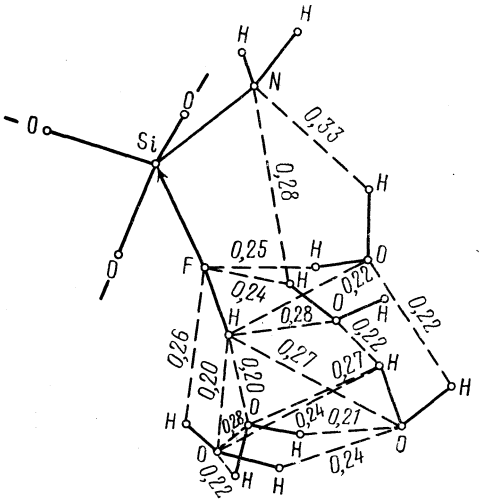
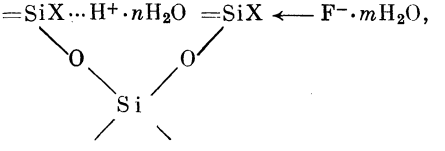



Рис. 3. Комплекс $R_3Si\begin{matrix}NH_2\\ \diagup\\ \\ \diagdown\\ FH\cdot 5H_2O\end{matrix}$, метод AM1

жения иона $H_5O_2^+$ более стабилен комплекс с $H_3O^+$ (табл. 4, № 9 и № 10, рис. 1 и 2). Расчет методом AM1 комплекса с $n=5$ (№ 12) в отличие от метода МПДП/Н не дает заметного минимума для ионной пары и комплекс фиксируется только в молекулярной форме (рис. 3). Следовательно, ионной паре на одном АЦ при $n\leqslant 5$ соответствует неглубокий локальный минимум ППЭ, так как она в этом случае контактная, а не разделенная. По-видимому, на поверхности $SiO_2$ разделенные ионные пары могут существовать только на соседних или более удаленных АЦ, например,




расстояние между которыми не менее 0,7—1,0 нм.

Таким образом, молекулы $NH_3$ или $H_2O$ создают при совместной адсорбции с HF на группах $\equiv SiOH$ или $\equiv SiNH_2$ более благоприятные условия для протекания реакции фторирования, чем адсорбция последующих молекул HF, в определенной степени смещают ее от схемы (1) к (3) и увеличивают вероятность «концертных» $H^+$-переносов. При $n\leqslant 5$ в (3) переход HF в разделенную ионную пару энергетически невыгоден — необходимо выполнение условия разделения ионов $F^-$ и $H^+$ на расстояние $\sim 1$ нм, что требует $n\gg 5$. Существование контактных ионных пар на одном АЦ маловероятно — им соответствуют неглубокие локальные минимумы на ППЭ.

### Список литературы

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. *Товбин Ю. К.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2728.
3. *Соммер Л.* Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966. 190 с.

4. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127 с.
5. *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. 695 с.
6. *Казанский В. Б.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 12. С. 1937.
7. Реакционная способность и пути реакций/Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. 383 с.
8. *Бурштейн К. Я., Исаев А. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 9. С. 2005.
9. *Войтюк А. А.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 1. С. 138.
10. *Merkel A., Havlas Z., Zahradnik R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 25. P. 8355.
11. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. 696 с.
12. *Бурштейн К. Я.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 1. С. 179.
13. *Badilescu S., Sandorfy C.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 5. P. 924.
14. Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 286 с.
15. *Воронин Е. Ф.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 6. С. 954.
16. *Родин В. И., Зайцев В. А., Громов Б. В.* // Тр. МХТИ. 1972. Вып. 71. С. 80.
17. *Spierings G., Van Dijk J.* // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 5. P. 1869.
18. *Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. № 5. С. 532.
19. *Dewar M. J. S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
20. *Бурштейн К. Я., Исаев А. Н.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 3. С. 3.
21. *Dewar M. J. S., McKee L., Rzepa H. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 11. P. 3607.
22. *Dewar M. J. S., Friedheim J., Grady G.* // Organometal. 1986. V. 5. № 2. P. 375.
23. *Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
24. *Finster J.* // Surf. Interf. Analys. 1988. V. 12. № 1. P. 309.
25. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 255 с.
26. *Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н.* Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 294 с.
27. *Sato N., Iwata S.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 5. P. 2932.
28. *Schienner S.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 177. № 1. P. 79.
29. *Татевский В. М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.

Академия наук УССР
Институт химии поверхности
Киев

Поступила в редакцию
22.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 539.196:535.375

© 1991 г.

*Перелыгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С.*

# АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЖИДКОГО ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

По спектрах спонтанного комбинационного рассеяния света изучен характер самоассоциации молекул в жидком диметилсульфоксиде и его растворах в неполярном растворителе в широком интервале концентраций и температур.

Изучение ассоциации молекул в жидкостях имеет большое значение для понимания происходящих в них физико-химических процессов. Среди различных физических методов исследования, используемых для этих целей, ведущее место занимают спектроскопические методы и прежде всего спектроскопия ИК-поглощения и спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР). Спектры СКР используются в таких исследованиях реже, чем ИК, однако в некоторых случаях они оказываются предпочтительнее. Известно, что межчастичные взаимодействия в жидкостях приводят к значительному изменению коэффициентов поглощения для одних и тех же молекул, входящих в состав различных ассоциатов. Поэтому соотношение интенсивностей полос ИК-поглощения по-разному ассоциированных молекул еще не дает полного представления об относительном содержании в жидкости ассоциатов различного типа и требует учета различий в значениях коэффициентов поглощения молекул в составе каждого из них. В то же время в СКР сечение рассеяния по-разному ассоциированных молекул меняется мало, что значительно упрощает проведение количественных измерений в ассоциированных жидкостях по сравнению с методом ИК-поглощения.

Данная работа посвящена исследованию методом СКР характера самоассоциации молекул в жидком диметилсульфоксиде (ДМСО) и его растворах в неполярном растворителе, в качестве которого был взят тетрахлорэтилен, в широком интервале концентраций и температур. Спектры получены на спектрометре ДФС-24 с температурной приставкой, позволявшей поддерживать заданную температуру в интервале 293—393 К с точностью 0,2 К. Источником возбуждения спектров служила линия 488 нм аргонового лазера мощностью 1 Вт. Математическая обработка спектров проводилась на ЭВМ с помощью программ [1]. При разложении сложных контуров форма составляющих аппроксимировалась симметричной кривой вида произведений функций Гаусса и Лоренца. Такая кривая не накладывает жестких ограничений на форму контура индивидуальной составляющей и допускает ее варьирование от чисто лоренцевой до гауссовой. Это особенно важно для полос молекул, входящих в состав различных ассоциатов, поскольку, как было установлено нами ранее, форма контуров полос молекул зависит от характера их взаимодействия с окружением [2, 3].

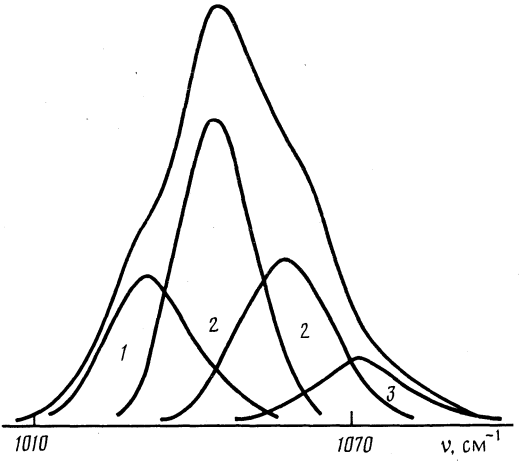



Рис. 1. Контур полосы ν(SO) молекул жидкого ДМСО и результат его разложения на составляющие: цепочные (*1*), циклические (*2*) ассоциаты и мономеры (*3*)

Диметилсульфоксид является диполярным апротонным растворителем с высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon$=48,8). Молекула ДМСО обладает большим дипольным моментом ($\mu$=3,96 D), локализованным преимущественно на SO-группе. Поэтому можно предположить, что взаимодействие между молекулярными диполями в жидком ДМСО осуществляется в основном через эту группу. Этим объясняется чувствительность полос колебаний с участием атомов S и O к межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействиям в ДМСО.

Наиболее отчетливые проявления ассоциации молекул ДМСО наблюдаются на полосе валентных колебаний $\nu(SO)=1058$ см$^{-1}$. Варьирование температуры и концентрации ДМСО в инертном растворителе позволяет заключить, что эта полоса обладает сложной структурой, а также позволяет выделить отдельные компоненты в таком сложном контуре. Следует заметить, что вопрос о количестве составляющих в сложном спектре может быть в принципе решен каким-либо математическим путем. Однако его необходимо решать на основе прежде всего физических соображений, особенно в случае неявно выраженных максимумов, а не сводить задачу к чисто математической, аппроксимируя сложную огибающую суммой большего или меньшего числа кривых заданной формы. В противном случае один и тот же контур может быть аппроксимирован в зависимости от особенностей алгоритма разложения неодинаковым количеством составляющих, приписать какой-либо физический смысл которым зачастую невозможно. При этом рост числа составляющих будет приводить к повышению точности аппроксимации сложного контура.

В контуре полосы ν(SO) можно выделить четыре составляющих с максимумами 1027, 1044, 1058, 1072 см$^{-1}$ (рис. 1). Изменение концентрации ДМСО в инертном растворителе приводит к перераспределению интенсивностей этих составляющих и не меняет их положения в спектре. При максимальном разбавлении остается практически одна полоса 1072 см$^{-1}$. Поскольку неполярный растворитель ослабляет взаимодействие между молекулярными диполями ДМСО в ассоциатах, приводя их к разрушению, полосу 1072 см$^{-1}$ следует отнести к колебаниям ν(SO) мономерных молекул ДМСО в растворе. Остальные три полосы связаны с колебаниями ассоциированных молекул.

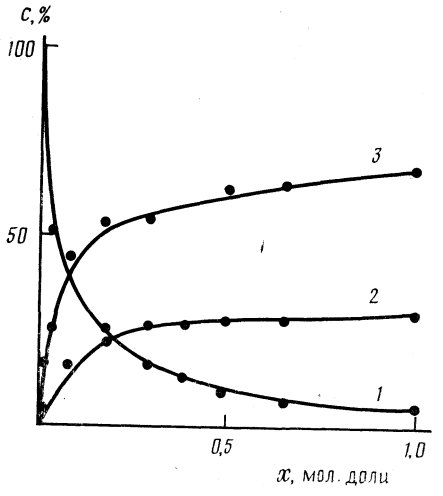



Рис. 2

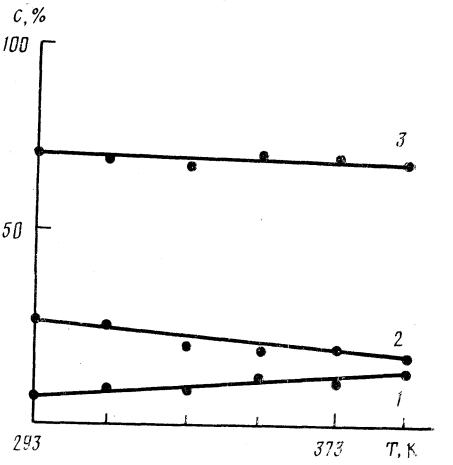



Рис. 4

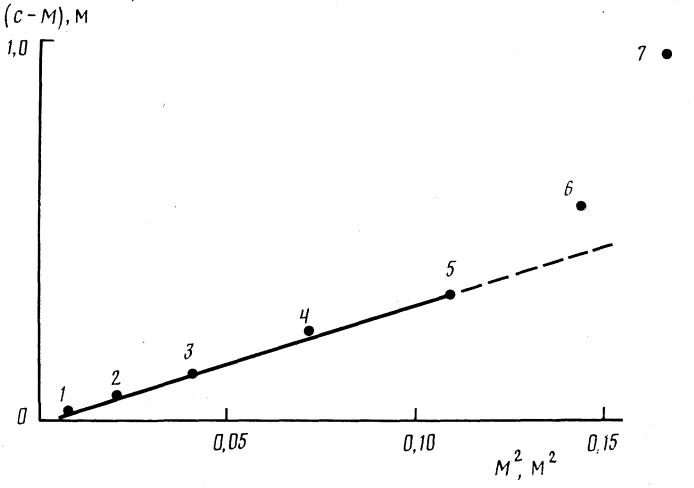



Рис. 3

Рис. 2. Относительное содержание мономеров (*1*), цепочных (*2*) и циклических (*3*) ассоциатов ДМСО в зависимости от его концентрации в тетрахлорэтилене

Рис. 3. Зависимость концентрации димеров от квадрата концентрации мономеров в в жидком ДМСО при концентрации ДМСО в растворе 0,1 (*1*), 0,2 (*2*), 0,3 (*3*), 0,5 (*4*), 0,7 (*5*), 1,0 (*6*) и 1,5 М (*7*)

Рис. 4. Температурные зависимости относительного содержания мономеров (*1*), цепочных (*2*) и циклических (*3*) ассоциатов в ДМСО

В ДМСО наиболее вероятны две структуры ассоциатов — циклический димер с антипараллельным расположением молекулярных диполей ДМСО, когда взаимодействие осуществляется через атомы S и O каждого из них, и цепочный димер, в котором S-атом одного диполя взаимодействует с O-атомом другого. Вероятность образования более сложных ассоциатов из-за меньшей энергии взаимодействия в них между молекулярными диполями ДМСО мала, их содержание в жидкости будет незначительно [4, 5]. Циклический димер является более устойчивым ассоциатом, чем

цепочный, поэтому содержание циклических димеров в растворе будет больше и интенсивность полосы, связанной с колебаниями молекул в этих ассоциатах, будет меньше подвержена влиянию температуры.

Из эксперимента следует, что интенсивность полосы 1044 $см^{-1}$ с ростом температуры практически не меняется. Это позволяет отнести наиболее интенсивную полосу 1044 $см^{-1}$ SO-колебаниям молекул ДМСО, входящим в составе циклических димеров. Поляризационные измерения показывают, что полоса 1027 $см^{-1}$, так же как и полосы полносимметричных SO-колебаний 1044 и 1072 $см^{-1}$, поляризована, а полоса 1058 $см^{-1}$ деполяризована. Следовательно, оставшаяся поляризованная полоса 1027 $см^{-1}$ относится к полносимметричным SO-колебаниям молекул ДМСО в составе цепочных ассоциатов. Интенсивную деполяризованную полосу 1058 $см^{-1}$ можно отнести к антифазным SO-колебаниям молекул ДМСО в составе циклических димеров, поскольку в цепочном ассоциате такие колебания отсутствуют.

Количественные расчеты относительного содержания различных типов ассоциатов $c_A$ проведены в предположении одинакового сечения рассеяния молекулы в составе различных ассоциатов и молекул в мономерном состоянии [6—8] по величине относительного вклада интегральных интенсивностей полос валентных SO-колебаний различным образом ассоциированных молекул $I_A$ в суммарную сложную полосу $I_\Sigma$

$$c_A = \frac{I_A}{I_\Sigma} \cdot 100\%.$$

Результаты расчетов представлены графически на рис. 2. Видно, что при уменьшении концентрации ДМСО в неполярном растворителе содержание цепочных ассоциатов в растворе падает быстрее, чем циклических.

Учитывая, что общая концентрация ДМСО в растворе $c$ связана с концентрацией мономеров $M$ и димеров $Д$ соотношением $c=M+2Д$, расчет константы димеризации приводился по формуле

$$K=(c-M)/2M^2.$$

На рис. 3 представлена зависимость концентрации димеров от квадрата концентрации мономеров. Видно, что зависимость носит линейный характер, пока общая концентрация ДМСО в растворе не превышает 0,7 М. Отклонение от линейной зависимости при дальнейшем росте общей концентрации ДМСО объясняется нарушением равновесия мономер-циклический димер вследствие образования цепочных ассоциатов. Этот вывод подтверждается и рис. 2, из которого следует, что содержание циклических димеров при малых концентрациях ДМСО значительно больше концентрации цепочных. При увеличении концентрации ДМСО в неполярном растворителе в первую очередь образуются циклические димеры, являющиеся более устойчивыми. Константа димеризации, рассчитанная по наклону линейного участка приведенной на рис. 3 зависимости, равна 1,5 $М^{-1}$.

На рис. 4 представлены температурные зависимости относительного содержания мономерных молекул и молекул в составе циклических и цепочных ассоциатов. Видно, что концентрация циклических димеров практически не меняется с температурой, что может быть объяснено значительной энергией взаимодействия молекул в таком димере по сравнению с энергией теплового движения в исследованном интервале температур.

Увеличение числа мономерных молекул с ростом температуры происходит в основном за счет разрушения цепочных ассоциатов, энергия взаимодействия в которых значительно меньше.

### Список литературы


1. *Краузе А. С., Михайлов Г. П., Шатохин С. А., Перелыгин И. С.* Программа расчета параметров молекулярной динамики в жидкостях и растворах по спектрам спонтанного комбинационного рассеяния света. Уфа: Изд. Уфимского авиационного ин-та, 1984. 32 с.
2. *Краузе А. С., Перелыгин И. С.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 3. С. 453.
3. *Перелыгин И. С., Краузе А. С.* // Хим. физика. 1968. Т. 7. № 3. С. 641.
4. *Figueroa R. H, Roiq E., Szmant H. H.* // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. № 1. P. 587.
5. *Sastry M. X. S., Singh S.* // J. Raman Spectrosc. 1984. V. 15. № 2. P. 80.
6. *Лаврик Н. Л., Наберухин Ю. И.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 1. С. 84.
7. *Lautie A., Novak A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 6. P. 2479.
8. *Rea D. G.* // Ibid. 1960. V. 33. № 4. P. 1875.



Уфимский авиационный институт
им. Серго Орджоникидзе



Поступила в редакцию
9.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 532.783

© 1991 г.

*Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.*

# ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ НЕМЕЗОМОРФНЫЙ КОМПОНЕНТ — ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ИЗОТОПИИ

Рассчитаны параметры фазовых диаграмм ($\beta_N$) бинарных систем жидкий кристалл (нематические основания Шиффа) – протонодонорный немезоген (уксусная кислота, спирты и их монодейтероаналоги). Методом газожидкостной хроматографии получены значения парциальной мольной энтальпии и энтропии растворения немезоморфных сорбатов в нематической фазе мезоморфных растворителей.

В работе [1] приведены результаты исследования сольватационного проявления изотопии в растворах уксусной кислоты, этанола и их дейтероаналогов в нематическом 4-этоксибензилиден-4′-бутиланилине. Показано, что замена атома водорода на дейтерий в гидроксильной группе немезоморфных веществ (НМВ) приводит к заметному изменению мезоморфных (параметры фазовых диаграмм), термодинамических ($\gamma_2^\infty$, $\Delta\overline{H}_2$) и ориентационных (параметр порядка НМВ) свойств, связанному с усилением специфических взаимодействий как в ассоциате НМВ, так и в комплексе НМВ — жидкий кристалл (ЖК).

Литературные данные о закономерностях сольватационных изотопных эффектов (ИЭ) в нематических ЖК отсутствуют, поэтому представляет интерес изучение условий проявления ИЭ, влияния на его величину свойств как нематического растворителя, так и немезоморфного растворенного вещества. В связи с этим в настоящей работе исследованы термодинамические проявления ИЭ при растворении уксусной кислоты, этанола, пропанола, бутанола и их монодейтероаналогов о нематических ЖК.

В качестве жидкокристаллических растворителей исследованы основания Шиффа: 4-метоксибензилиден-4′-бутиланилин (I), 4-этоксибензилиден-4′-бутиланилин (II), 4-гексилоксибензилиден-4′-толуидин (III) и 4-этоксибензилиден-4′-гептаноилоксианилин (IV) со следующими значениями $T_{CN}$ и $T_{NI}$:

| ЖК | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| $T_{CN}$, К | 295 | 310 | 330 | 340 |
| $T_{NI}$, К | 318 | 352 | 346,5 | 389 |

## Экспериментальная часть

Температуры нематико-изотропного фазового перехода измеряли визуальным методом с точностью 0,1 К. Термодинамику растворения НМВ в ЖК изучали методом газожидкостной хроматографии, как и в работе [1]. ЖК II—IV перекристаллизовывали из этанола с последующим вакуу-

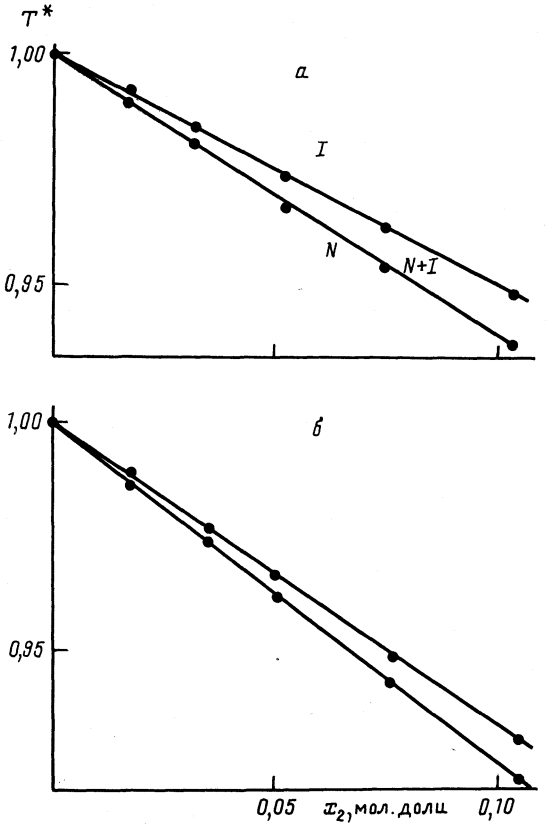



Рис. 1. Фрагменты фазовых диаграмм бинарных систем II – $C_2H_5OH$ (*а*) и II – $C_2H_5OD$ (*б*)

мированием. ЖК I применяли без дополнительной очистки. Использовали уксусную кислоту, этанол, пропанол и бутанол квалификации «х.ч.». Степень изотопного замещения дейтероаналогов 97%.

## Обсуждение результатов

Воздействие немезогенных добавок на мезофазу нематических ЖК принято оценивать по величинам наклонов границ расслаивания при нематико-изотропном переходе: $\beta_N = -(dT^*/dx)_N$; $\beta_I = -(dT^*/dx)_I$; $T^* = T/T_{NI}$ ($T_{NI}$ – температура фазового перехода, $x$ – мольная доля немезогена) [2]. На рис. 1 приведены фрагменты фазовых диаграмм, относящиеся к переходу $N$–$I$ в системах II – $C_2H_5OH$ и II – $C_2H_5OD$. Коэффициенты $\beta_N$, рассчитанные из этих данных путем линейной регрессии МНК, приведены в табл. 1. Значения $\beta_I$ следуют тем же закономерностям, что и $\beta_N$, и поэтому в табл. 1 не приводятся.

Из зависимостей, представленных в частности на рис. 2, были рассчитаны значения парциальной мольной энтальпии ($\Delta\overline{H_2}$); а затем и энтропии ($\Delta\overline{S_2}$) по известным методикам [3]. Величины $\Delta\overline{H_2}$ и $\Delta\overline{S_2}$ (табл. 2) были выбраны для анализа в связи с тем, что погрешность их измерения минимальна [4] по сравнению с избыточными характеристиками ($H_2^E$, $S_2^E$) и коэффициентами активности сорбатов.

*Таблица 1*

**Коэффициенты фазовых диаграмм ($\beta_N$, (мол. доли)$^{-1}$) бинарных систем ЖК – НМВ**

| НМВ | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | 0,68±0,03 | 0,53±0,02 | 0,39±0,02 | 0,34±0,01 |
| $CH_3COOD$ | 0,75±0,03 | 0,46±0,02 | 0,46±0,02 | 0,38±0,02 |
| $C_2H_5OH$ | 0,58±0,02 | 0,57±0,02 | 0,39±0,02 | |
| $C_2H_5OD$ | 0,66±0,02 | 0,72±0,03 | 0,40±0,02 | |
| $C_3H_7OH$ | 0,72±0,03 | 0,55±0,02 | 0,37±0,02 | 0,40±0,02 |
| $C_3H_7OD$ | 0,68±0,03 | 0,53±0,02 | 0,44±0,02 | 0,38±0,02 |
| $C_4H_9OH$ | 0,72±0,03 | 0,54±0,02 | 0,47±0,02 | 0,48±0,02 |
| $C_4H_9OD$ | 0,68±0,03 | 0,52±0,02 | 0,42±0,02 | 0,44±0,02 |

*Таблица 2*

**Парциальные мольные энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/моль·К) при 298 К немезогенов в нематической фазе ЖК II–IV**

| НМВ | II | | III | | IV | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $-\overline{\Delta H_2}$ | $-\overline{\Delta S_2}$ | $-\overline{\Delta H_2}$ | $-\overline{\Delta S_2}$ | $-\overline{\Delta H_2}$ | $-\overline{\Delta S_2}$ |
| $CH_3COOH$ | 29,2 | 108 | 15,4 | 66 | 29,1 | 100 |
| $CH_3COOD$ | 31,1 | 114 | 14,3 | 62 | 29,3 | 100 |
| $C_2H_5OH$ | 26,5 | 109 | 21,8 | 94 | | |
| $C_2H_5OD$ | 28,5 | 115 | 22,2 | 96 | | |
| $C_3H_7OH$ | 28,2 | 114 | 25,9 | 106 | 26,8 | 107 |
| $C_3H_7OD$ | 27,3 | 112 | 25,5 | 106 | 26,7 | 108 |
| $C_4H_9OH$ | 30,0 | 121 | 21,7 | 95 | 31,1 | 121 |
| $C_4H_9OD$ | 29,8 | 121 | 20,8 | 92 | 30,9 | 121 |

*Примечание.* Погрешность измерения $\Delta\overline{H}_2$ — 3,5%, $\Delta\overline{S}_2$ — 3%.

Следует отметить, что условия оценки $\beta_N$ и определения $\overline{\Delta H_2}$ и $\overline{\Delta S_2}$ различны. Если в первом случае исследованы растворы с концентрациями НМВ 0,005–0,1 мол. моли, обусловливающими возможность ассоциации последнего, то во втором — условия эксперимента позволяют изучать системы при бесконечном разбавлении сорбата, исключающем ассоциацию. На наш взгляд, целесообразно совместное рассмотрение данных, представленных в табл. 1, 2, поскольку если $\beta_N$ отражает совместное влияние межмолекулярных взаимодействий типа ЖК – НМВ и НМВ – НМВ на мезофазу, то $\overline{\Delta H_2}$ и $\overline{\Delta S_2}$ характеризуют лишь интенсивность взаимодействия немезогена и жидкокристаллического растворителя. Такой анализ свидетельствует о том, что заметные сольватационные ИЭ наблюдаются не во всех исследованных бинарных системах, причем ряд таких систем с термодинамическими проявлениями ИЭ намного короче по сравнению с рядом растворов, имеющих мезоморфный отклик изотопии. Это указывает на большую чувствительность температуры нематико-изотропного перехода к таким минимальным структурным изменениям, как изотопное замещение.

Известно [5], что теоретически обоснованное упрочнение водородной связи при замене H на D (0,418 кДж/моль) соизмеримо с погрешностью расчета $\overline{\Delta H_2}$, тогда как в нематической фазе (II) оно заметно выше.

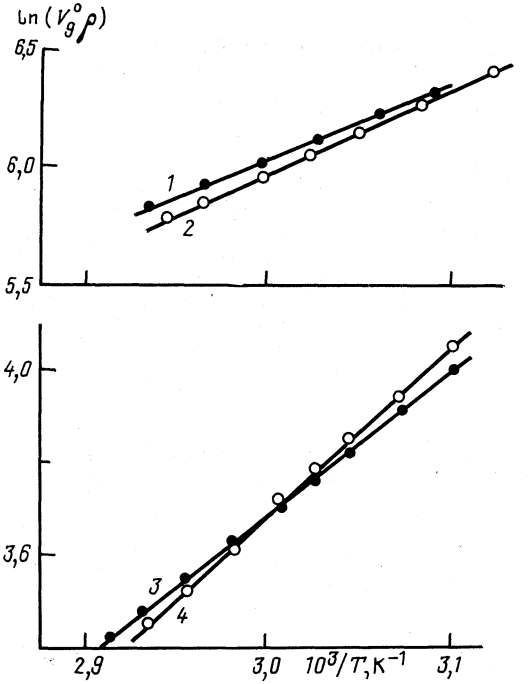



Рис. 2. Зависимость $\ln(V_g^0\rho)$ от обратной температуры нематической мезофазы бинарных систем ЖК II – НМВ: *1* – $CH_3COOH$; *2* – $CH_3COOD$; *3* – $C_2H_5OH$; *4* – $C_2H_5OD$; $V_g^0$ – удельный удерживаемый объем сорбата, м³/кг; $\rho$ – плотность неподвижной ЖК-фазы, кг/м³

На ИЭ существенное влияние оказывает строение НМВ. Так, заметный ИЭ как в мезоморфных (табл. 1), так и в термодинамических (табл. 2) свойствах наблюдается лишь в случае $CH_3COOH(D)$ и $C_2H_5OH(D)$, а для пропанола и бутанола он не проявляется. Исключение составляют лишь мезоморфные характеристики системы III – $C_3H_7OH(D)$ (табл. 1). Очевидно, причины подобной закономерности не связаны с кислотностью НМВ, поскольку у спиртов ее значения очень близки [6], а величина ИЭ этанола может быть даже выше, чем у $CH_3COOH(D)$ (система II – этанол). Отсутствие ИЭ в растворах более высоких гомологов *н*-спиртов обусловлено, по-видимому, наличием сильных стерических препятствий при образовании H(D)-связи с ориентационно упорядоченным растворителем.

Механизм влияния изотопии на термодинамику взаимодействия ЖК – НМВ [5], приводящей к упрочнению D-комплексов [1], очевиден, тогда как мезоморфный ИЭ (табл. 1) не подчиняется столь однозначным закономерностям. Действительно, если в случае спиртов такое упрочнение определяет усиливающееся дестабилизирующее мезофазу воздействие НМВ, то для уксусной кислоты мезоморфное проявление изотопии неоднозначно: замена H на более тяжелый атом усиливает разрушающее воздействие (в разной степени) на мезофазу I, III, IV и повышает термостабильность II.

Подобное поведение НМВ вызвано, очевидно, особенностями ассоциативного состояния $CH_3COOH$, а именно анизотропным характером циклического димера и меньшим разрушающим воздействием последнего по сравнению с H(D)-комплексом. Таким образом, влияние изотопии на ме-

зоморфные свойства ($T_{NI}$, $\beta_N$, $\beta_I$) определяется соотношением изменений устойчивости димера и комплекса при изотопном замещении. Большее упрочнение циклического димера и снижение константы равновесия димер — комплекс при замене H на D должно обеспечивать снижение дестабилизирующего эффекта [1]. В противном случае наблюдаются депрессия $T_{NI}$ и повышение $\beta_N$ за счет большей прочности сильно разрушающего мезофазу D-комплекса.

Влияние свойств жидкокристаллического растворителя на ИЭ также неоднозначно. В частности, не наблюдается отчетливого влияния ориентационной упорядоченности ЖК (III>II>IV>I [7]). Можно только отметить, что наиболее значительные ИЭ наблюдаются в азометинах I и II, которые образуют прочные H-комплексы с наиболее устойчивой ориентационной взаимосвязью компонентов. Об этом свидетельствуют более высокие значения коэффициентов ориентационной корреляции $\bar{a}^к = S_2^к/S_1$ ($S_2^к$ и $S_1$ — параметры ориентационного порядка НМВ в комплексе и ЖК соответственно) в нематических растворителях I, II [7].

### Список литературы


1. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Щербакова О. А. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 64. № 9. С. 2473.
2. *Морачевский А. Г., Соколова Е. П.* // Физическая химия. Современные проблемы/ Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 77–110.
3. *Ногаре С. Д., Джувет Р. С.* // Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 471 с.
4. Руководство по газовой хроматографии/Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. Т. 2. М.: Мир, 1988. С. 333.
5. *Рабинович И. В.* // Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1969. 308 с.
6. *Гаммет Л.* // Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
7. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 967.



Ивановский химико-технологический институт



Поступила в редакцию
11.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 532.783

© 1991 г.

*Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Лобанова С. А., Койфман О. И.*

# ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ НЕМЕЗОМОРФНЫЙ КОМПОНЕНТ — ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ. НЕМАТИКО-ИЗОТРОПНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Измерены температуры нематико-изотропного фазового перехода бинарных систем, состоящих из нематических жидких кристаллов – 13 производных оснований Шиффа, азо- и азоксибензолов, фенилбензоата и цианодифенила, а также немезоморфных протонодоноров (пропанол, бутанол, уксусная кислота). Рассчитаны наклоны границ двухфазной области $\beta_N$ и $\beta_I$. Проведен анализ влияния ориентационной упорядоченности жидких кристаллов на параметры фазовых диаграмм для систем с межмолекулярными Н-связями.

Установлено влияние ориентационной упорядоченности немезогена в комплексе на степень разрушающего воздействия. Показано, что характер такого влияния определяется взаимной ориентацией компонентов бинарных систем.

В [1—4] нами показано, что образование водородной связи между электронодонорным нематическим жидким кристаллом (ЖК) и протонодонорным немезоморфным веществом (НМВ) оказывает существенное влияние на ориентационную упорядоченность компонентов. Установлено, что величина и знак параметра порядка НМВ обусловлены природой ЖК, в частности ориентацией электронодонорных фрагментов в молекуле мезогена.

Ориентационная упорядоченность жидкокристаллической системы является фундаментальным свойством, определяющим анизотропию физических параметров ЖК [5]. Не менее важны с практической точки зрения температура ($T_{NI}$) и другие характеристики нематико-изотропного фазового перехода, а также параметры фазовых диаграмм систем ЖК — немезоген. И дело не только в температурном интервале мезофазы, но и в возможности оценить дестабилизирующее (как правило) влияние добавки на нематическую фазу с использованием величин наклонов границ области расслаивания на нематическую ($N$) и изотропную ($I$) фазы при переходе:

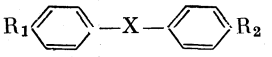
$$\beta_N = -(dT^*/dx)_N, \quad \beta_I = -(dT^*/dx)_I, \qquad (1)$$

где $T^* = T/T_{NI}$, $T_{NI}$ — температура фазового перехода, $x$ — мольная доля немезогена.

Отражая термостабильность мезофазы, величины $T_{NI}$ и $\beta_i$ вызывают и чисто практический интерес благодаря широкому применению жидкокристаллических растворов НМВ [5]. Однако закономерности влияния специфических взаимодействий на характеристики фазового перехода не изучены. В связи с этим цель данной работы — изучение влияния межмолекулярных Н-связей на температуру нематико-изотропного перехода и параметры фазовых диаграмм бинарных систем нематический ЖК — протонодонорное НМВ. В качестве объектов исследования были использованы 13 нематических ЖК (табл. 1) — основания Шиффа (I—V), азо-(VI, VII)

*Таблица 1*

**Характеристики нематических ЖК**



| ЖК | $R_1$ | X | $R_2$ | $T_{NI}$, К | $S_1$ при $T_{пр}=5$К |
|---|---|---|---|---|---|
| I | $CH_3O$ | CH=N | $C_4H_9$ | 318 | 0,47 |
| II | $C_2H_5O$ | CH=N | $C_4H_9$ | 352 | 0,55 |
| III | $C_3H_7O$ | CH=N | $C_4H_9$ | 328,5 | 0,52 |
| IV | $C_6H_{13}O$ | CH=N | $CH_3$ | 346,5 | 0,62 |
| V | $C_2H_5O$ | CH=N | $OCOC_6H_{13}$ | 389 | 0,50 |
| VI | $C_2H_5O$ | N=N | $OCOC_6H_{13}$ | 391 | 0,49 |
| VII | $CH_3O$ | N=N | $OCOC_5H_{11}$ | 379 | 0,53 |
| VIII | $CH_3O$ | N=NO | $OCOC_5H_{11}$ | 393 | 0,51 |
| IX | $C_4H_9O$ | COO | $OC_6H_{13}$ | 362 | 0.50 |
| X | $C_7H_{15}O$ | COO | $OC_6H_{13}$ | 360 | 0,50 |
| XI | $C_5H_{11}$ | – | CN | 308 | 0,57 |
| XII | $C_5H_{11}O$ | – | CN | 340,5 | 0,49 |
| XIII | $C_7H_{15}O$ | – | CN | 347 | 0,47 |

*Таблица 2*

**Характеристики бинарных систем ЖК – уксусная кислота ($\beta_N$, $\beta_I$, (мол. доли)$^{-1}$)**

| ЖК | $\beta_N$ | $\beta_I$ | $\bar{a}^k$ | ЖК | $\beta_N$ | $\beta_I$ | $\bar{a}^k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,68 | 0,62 | 0,169 | VIII | 0,32 | 0,28 | 0,015 |
| II | 0,53 | 0,43 | 0,160 | IX | 0,24 | 0,21 | –0,095 |
| III | 0,64 | 0,54 | – | X | 0,23 | 0,22 | –0,140 |
| IV | 0,39 | 0,33 | 0,139 | XI | 0,23 | 0,21 | –0,47 |
| V | 0,34 | 0,25 | 0,115 | XII | 0,22 | 0,19 | –0,40 |
| VI | 0,29 | 0,24 | 0,020 | XIII | 0,20 | 0,18 | –0,42 |
| VII | 0,31 | 0,26 | 0,035 | | | | |

и азоксибензолы (VIII), сложные эфиры (IX, X), цианодифенилы (XI–XIII), а также НМВ протонодонорного характера – спирты ($C_3$, $C_4$) и уксусная кислота.

## Экспериментальная часть

Температуру нематико-изотропного фазового перехода измеряли визуальным методом при скорости изменения температуры 2 К/ч. Коэффициенты $\beta_N$, $\beta_I$ определяли путем линейной регрессии МНК с погрешностью 2%. Параметры порядка ЖК ($S_1$) и НМВ ($S_2$) измеряли из спектров ЯМР $^1$H по методикам, описанным ранее. Погрешность измерения $S_1$–5%, $S_2$–3%. Параметр порядка (III) взят из работы [6].

ЖК II–X перекристаллизовывали из этанола с последующим вакуумированием. ЖК I, XI–XIII использовали без дополнительной очистки. Температуры просветления, указанные в табл. 1, свидетельствуют о достаточно высокой чистоте использованных мезогенов. НМВ подвергали очистке стандартными методами [7].

## Обсуждение результатов

С использованием температур начала и конца нематико-изотропного перехода были построены фрагменты фазовых диаграмм бинарных систем ЖК – протонодонор, на основании которых рассчитаны коэффициенты $\beta_N$ и $\beta_I$ (табл. 2, рис. 1).

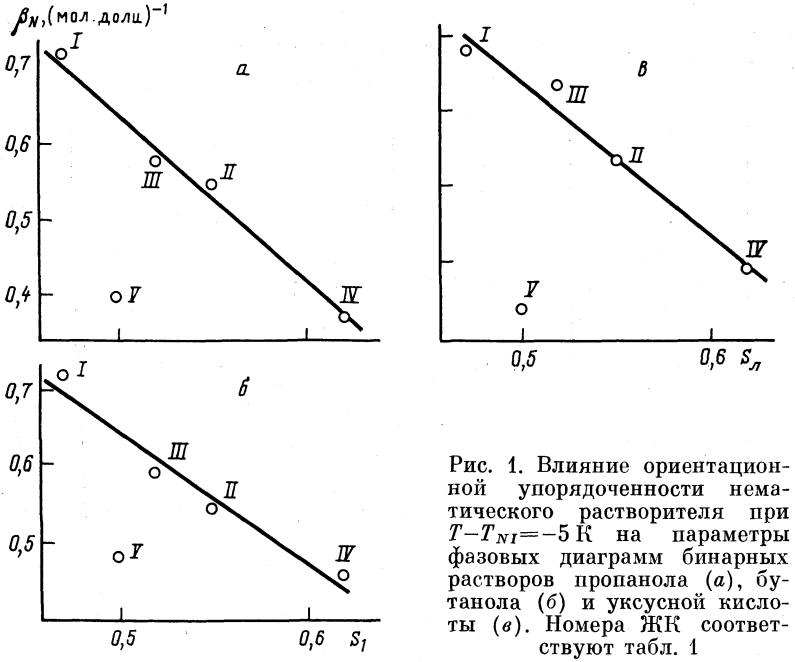



Рис. 1. Влияние ориентационной упорядоченности нематического растворителя при $T-T_{NI}=-5$ К на параметры фазовых диаграмм бинарных растворов пропанола (*а*), бутанола (*б*) и уксусной кислоты (*в*). Номера ЖК соответствуют табл. 1

Известно [8], что существенную роль в мезоморфных свойствах систем ЖК – немезоген играет ориентационная упорядоченность жидкокристаллического компонента. Как правило, растворение немезоморфной добавки в высокоупорядоченном анизотропном растворителе сопровождается меньшей депрессией $T_{NI}$. С целью оценки влияния Н-связей на эти зависимости методом ЯМР $^1$Н были определены параметры порядка чистых ЖК ($S_1$) при температуре, на 5 К меньшей $T_{NI}$ (табл. 1). С использованием $S_1$ получены зависимости $\beta_N=f(S_1)$, представленные на рис. 1.

Рассмотрение всей совокупности результатов (табл. 2) указывает на отсутствие единой для ЖК разных классов (табл. 1) зависимости. Это неудивительно, так как нематические ЖК характеризуются различной склонностью к комплексообразованию [1–4]. Поэтому имеет смысл оценить корреляцию между $\beta_i$ и $S_1$ в пределах одного класса ЖК, выбрав для этой цели основания Шиффа (I–V) в связи с тем, что они, во-первых, составляют самый многочисленный ряд исследованных ЖК, а, во-вторых, имеют значительный интервал $S_1$ (от 0,47 до 0,62 при $T_{пр}=5$ К).

Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что для всех НМВ (уксусная кислота, спирты) наблюдаются аналогичные зависимости $\beta_N=f(S_1)$, причем экспериментальные точки для ЖК V не укладываются в общую тенденцию изменения $\beta_N$. Этот факт объясним с позиций химического строения мезогена. Так, в отличие от других азометинов ЖК V имеет полярный электроноакцепторный заместитель в «анилиновом» кольце, что приводит к ослаблению электронодонорных свойств группы –CH=N– и падению склонности к Н-комплексообразованию с протонодонором [1–4]. Данный вывод подтверждается уменьшением указанного выше отклонения в ряду уксусная кислота>пропанол>бутанол (рис. 1) симбатно увеличению длины молекулы НМВ.

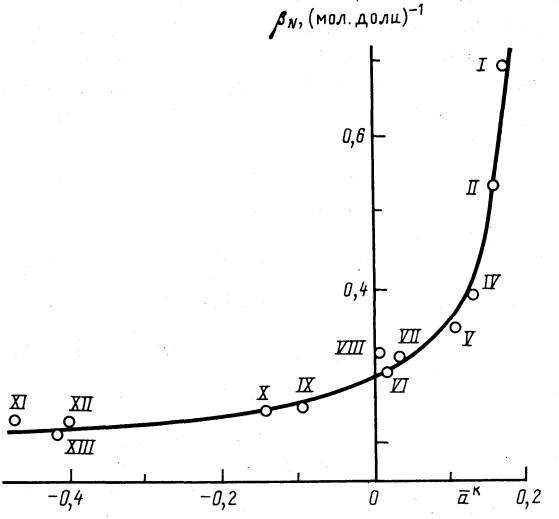



Рис. 2. Зависимость $\beta_N$ бинарных систем ЖК – уксусная кислота от коэффициентов ориентационной корреляции $\bar{a}^к$ [1]

Полученные результаты лишь косвенно отражают влияние специфических взаимодействий на фазовый переход. Для установления непосредственной взаимосвязи необходимо выбрать параметр, однозначно определяющий свойства Н-комплекса. В [1—4] были приведены константы равновесия димер уксусной кислоты — комплекс ЖК·$CH_3COOH$ (К), а также коэффициенты ориентационной корреляции НМВ в комплексе с ЖК:

$$\bar{a}^к = S_2^к / S_1, \qquad (2)$$

где $S_2^к$ — параметр порядка НМВ в Н-комплексе, $S_1$ — параметр порядка ЖК.

Обладая интегральным характером, величины $K$ не могут служить характеристиками комплекса с водородной связью. В то же время коэффициенты $\bar{a}^к$ отражают не только устойчивость водородной связи, но и ориентацию НМВ в Н-комплексе [1—4]. В связи с этим были выбраны величины $\bar{a}^к$ для изученных ЖК при температурах, примерно равноотстоящих от $T_{NI}$ (на 25—30 К), представленные в табл. 2. Следует отметить, что поскольку $S_2^к$ относится к ориентации межпротонного вектора метильной группы уксусной кислоты, то знак «+» у $\bar{a}^к$ означает взаимоперпендикулярную ориентацию НМВ и ЖК, а «—» — взаимопараллельную. Зависимость коэффициентов фазовых диаграмм $\beta_N$ от $\bar{a}^к$ представлена на рис. 2.

Несмотря на различную природу исследованных ЖК, она (рис. 2) представляет собой единую зависимость, состоящую из отрицательной и положительной ветвей, что позволяет сделать ряд выводов о влиянии Н-связей на нематико-изотропный фазовый переход. Во-первых, величины $\bar{a}^к$ можно считать достаточно надежными и универсальными характеристиками структуры и устойчивости комплексов с водородной связью с участием ЖК. Во-вторых, дестабилизирующее воздействие протонодонорного НМВ на мезофазу ЖК определяется в основном не ориентационным состоянием «свободного» ассоциата, а склонностью к образованию водородной связи с мезогеном, причем существенную роль играет не только устойчивость комплексов, но и ориентация связанного Н-связью НМВ. Так,

если упрочнение взаимопараллельного комплекса (сложные эфиры, цианодифенилы) приводит к небольшому ослаблению дестабилизирующего воздействия ($\beta_N$), то аналогичный эффект в условиях поперечного Н-комплекса обусловливает весьма существенное усиление разрушающего воздействия протонодонорной добавки на мезофазу нематического ЖК.

### Список литературы


1. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 967.
2. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 5. С. 1219.
3. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 5. С. 1223.
4. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1642.
5. *Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В.* // Жидкокристаллические материалы М.: Химия, 1989. 288 с.
6. *Gasparoux H., Lalanne J. R., Martin B.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979. V. 51. P. 221.
7. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
8. *Морачевский А. Г., Соколова Е. П.* // Физическая химия. Современные проблемы/ Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 77–110.



Ивановский химико-технологический институт



Поступила в редакцию 19.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 539.1:546.79

© 1991 г.

*Вохмин В. Г., Ионова Г. В.*

# РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В АТОМАХ И ИОНАХ АКТИНИДОВ

Рассчитаны энергии переходов $5f^{q+1}7s^2 \rightarrow 5f^q6d7s^2$, $5f^q6d^27s$, $5f^q6d7s7p$, $5f^q7s^27p$ в AnI и $5f^{q+1}7s \rightarrow 5f^q6d7s$, $5f^q7s^2$ в AnII. Использована модель, учитывающая электростатическое и спин-орбитальное взаимодействия $f$-электронов в рассель-саундерсовской схеме связи и не включающая в явном виде взаимодействие $f$-электронов с $s$-, $p$- и $d$-электронами. Получено хорошее согласие между расчетными и эмпирическими значениями энергий межконфигурационных переходов и определены их значения на тех участках актинидного ряда, где эмпирические данные отсутствуют.

Одна из задач, возникающих при интерпретации электронных спектров актинидов,— определение энергетических разностей между основными уровнями различных электронных конфигураций этих элементов. Практический интерес представляют энергетические разности для низколежащих конфигураций, отличающихся числом $f$-электронов. Ниже для энергетических разностей, соответствующих переходу электрона из $f$- в $l$-оболочку (где $l=s, p, d$), используется обозначение $\Delta E_{f\rightarrow l}$.

Вследствие высокой радиоактивности, малой доступности актинидов, а также чрезвычайной сложности электронных спектров этих элементов эмпирические значения $\Delta E_{f\rightarrow l}$ определены лишь для части членов актинидного ряда. Для остальных членов ряда величины $\Delta E_{f\rightarrow l}$ оценивались по энтальпиям сублимации актинидных металлов [1, 2], а также рассчитывались с помощью полуэмпирических выражений теории атомных оболочек [3, 4]. Данный подход интересен тем, что неизвестные для части членов ряда значения $\Delta E_{f\rightarrow l}$ определяются с помощью эмпирических значений $\Delta E^{\ominus}_{f\rightarrow l}$, полученных для других членов ряда. При этом используется то обстоятельство, что благодаря известной локализованности $f$-электронов и их относительно слабой связи с другими электронами атома изменение величины $\Delta E_{f\rightarrow l}$ вдоль актинидного ряда должно приближенно описываться с помощью выражения [3—5]

$$\Delta E(z)=C+q(z)I+\Delta k_1(z)E^1+\Delta k_3(z)E^3+\Delta k_\zeta(z)\zeta, \qquad (1)$$

представляющего энергию удаления одного $f$-электрона из иона с $f^q$-конфигурацией и порядковым номером $z$. Здесь $C$, $I$, $E^1$, $E^3$ и $\zeta$ — параметры, причем $C$ описывает изменение энергии остова иона, $I$ — изменение энергии одноэлектронных взаимодействий $f$-электронов, параметры Рака $E^1$ и $E^3$ характеризуют величину электростатического взаимодействия $f$-электронов и $\zeta$ — константа спин-орбитальной связи. Зависящие от $z$ коэффициенты $q$, $\Delta k_1$, $\Delta k_3$ и $\Delta k_\zeta$ представляют соответственно число $f$-электронов у иона с $f^q$-конфигурацией, изменение энергии спинового связывания при переходе $f^q \rightarrow f^{q-1}$, аналогичные изменения энергий орбитального и спин-орбитального связываний. Значения $\Delta k_1$, $\Delta k_3$ и $\Delta k_\zeta$ приведены в [6, 7].

Соотношение (1) отвечает рассель-саундерсовскому, или $L$—$S$-типу связи для $f$-электронов. Как известно, вследствие сильных релятивистских эффектов для актинидов наблюдается сильное отклонение от $L$—$S$-связи, что необходимо учитывать при описании мультиплетной структуры актинидных электронных спектров. Однако в том случае, когда рассматриваются лишь основные уровни актинидов, рассель-саундерсовская схема связи является весьма хорошим приближением. Об этом свидетельствуют релятивистские расчеты структуры энергетических уровней [8], из которых следует, что основные уровни трехзарядных актинидных ионов на ~80% формируются из основного $^{2S+1}L$-терма $f^q$-конфигурации.

Параметр $C$ в выражении (1) можно считать одинаковым для всех членов ряда, т. е. не зависящим от $z$. Однако параметры $I$, $E^1$, $E^3$ и $\zeta$, на величины которых оказывает влияние протяженность радиальной части $f$-орбитали, вследствие актинидного сжатия оказываются, так же как и коэффициенты в (1), зависящими от $z$. Эта зависимость, как следует из результатов идентификации электронных спектров поглощения трехвалентных актинидов [9], является линейной (или почти линейной) и при необходимости может быть описана путем введения в (1) членов, содержащих соответствующие коэффициенты, умноженные на $q$.

Параметры $E^1$, $E^3$ и $\zeta$, определенные из электронных спектров поглощения примесных актинидных ионов в различных кристаллических матрицах были использованы в [5] для расчета стандартных окислительных потенциалов актинидов. Однако оказалось, что значения параметров, которые оптимальны при описании спектров, состоящих из множества возбужденных линий, при расчете окислительных потенциалов, связанных лишь с основными состояниями, не всегда дают удовлетворительные результаты. Поэтому в [3] параметры $E^1$, $E^3$ и $\zeta$ были переопределены (с учетом их линейного возрастания при увеличении $z$) путем подгонки выражения (1) под эмпирические значения энергий переходов между основными уровнями конфигураций $5f^{q+1}7s^2$ и $5f^q6d7s^2$ в газообразных актинидных атомах. Аналогичная процедура проделана в той же работе и для лантанидов. Полученные значения параметров использованы затем для расчетов энергий атомных $f^{q+1}s^2 \rightarrow f^qsp$-переходов, а также энергий $f^{q+1}s^k \rightarrow f^qd^ns^mp^l$-переходов ($k$=0,1) в одно-, двух- и трехзарядных лантанидных и актинидных ионах [3, 4]. Недостаток данного подхода заключается в том, что один и тот же набор параметров применяется при расчете как нейтральных атомов, так и элементов в различных степенях ионизации.

Более последовательным представляется применение в каждом конкретном случае отдельного набора параметров, поскольку их величина должна зависеть как от степени ионизации, так и от типа перехода, а также учитывать неявным образом наличие $s$-, $p$- и $d$-электронов.

В настоящей работе для каждого типа перехода определяется отдельный набор параметров. Он рассчитывается из эмпирических значений $\Delta E^{\ni}_{f\rightarrow l}$ рассматриваемого типа перехода, имеющихся для части членов актинидного ряда. Определенные таким образом параметры позволяют рассчитать значения $\Delta E_{f\rightarrow l}$ для всех членов ряда. Аналогичный подход применялся ранее при расчете стандартных окислительных потенциалов лантанидов [10] и актинидов [9].

Поскольку число экспериментальных значений $\Delta E^{\ni}_{f\rightarrow l}$, как правило, невелико, для повышения надежности расчетов необходимо по возможности снизить число независимых параметров в (1). Число параметров не должно превышать число экспериментальных значений $\Delta E^{\ni}_{f\rightarrow l}$, используе-

мых для их определения. В [9, 10] показано, что спин-орбитальный член в (1) можно опустить, поскольку он представим в виде линейной комбинации остальных членов (1) и при подгонке параметров учитывается ими в неявном виде. Далее число независимых параметров может быть снижено путем фиксирования отношения $E^3/E^1$, которое, как известно из анализа спектров поглощения $f$-ионов, практически не зависит от $z$. С учетом неявного влияния спин-орбитального члена для актинидов $E^3/E^1 \approx 0{,}116$ [9]. Можно показать также, что экранировка параметра $E^1$, вызываемая неявным учетом спин-орбитального члена, резко понижает скорость изменения этого параметра в актинидном ряду, так что параметр $E^1$ (а также $E^3$ вследствие фиксации отношения $E^3/E^1$) допустимо считать приблизительно постоянным. Из конкретных расчетов [3, 4] следует, что изменение параметра $I$ при увеличении $z$ мало и его также можно считать постоянным.

Таким образом, обозначая зависимость коэффициентов в (1) от порядкового номера с помощью индекса $i$, нумерующего члены актинидного ряда ($i=1, 2, \ldots, 14$), и опуская для удобства записи обозначение перехода у $\Delta E_{f\to l}$ для $i$-того члена ряда получаем

$$\Delta E_i = C + q_i I + \Delta k_i E^1, \tag{2}$$

где $\Delta k_i \equiv \Delta k_{1i} + 0{,}116 \Delta k_{3i}$. Соотношение (2) можно рассматривать подобно тому, как это сделано в [9, 10] в качестве $i$-той строки матричного уравнения

$$\Delta E = Mp, \tag{3}$$

где матрица $M$ составлена из столбцов с компонентами 1, $q_i$, $\Delta k_i$ ($i=1, 2, \ldots, 14$), а столбец $p$ — из параметров $C$, $I$, $E^1$. Столбец $\Delta E$ представляет значения, которые принимает $\Delta E_{f\to l}$ для 14 членов актинидного ряда. Если в качестве $\Delta E_{f\to l}$ используются эмпирические значения $\Delta E$ имеющиеся лишь для части членов ряда, вместо (3) имеем

$$\Delta E^{э'} = M' p, \tag{4}$$

где штрих означает, что строки, которые соответствуют членам ряда с отсутствующими эмпирическими данными, исключены. Необходимо решить обратную задачу, т. е. определить параметры модели $p$ из эмпирических данных $\Delta E^{э'}$. Решением (4) является столбец

$$p = M'^{I} \Delta E^{э'}, \tag{5}$$

где $M'^{I} \equiv (\tilde{M}'M')^{-1}\tilde{M}$ — псевдообратная матрица. Умножая (5) на $M$ слева, получаем столбец

$$\Delta E^{p} = MM'^{I} \Delta E^{э'}, \tag{6}$$

содержащий расчетные значения $\Delta E_{f\to l}$ для всех членов ряда.

Адекватность приближения оценивается с помощью оптимизированного значения $E^1$, которое сравнивается со спектроскопическими значениями данного параметра, полученными независимым образом при идентификации спектров поглощения актинидов. С этой целью можно использовать спектроскопические значения $E^1$, приведенные в [11] для большинства членов ряда — от протактиния до менделевия. Данные значения с учетом линейной экстраполяции $E^1$ для тория образуют интервал

$$2{,}2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \leqslant E^1 \leqslant 6{,}6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \tag{7}$$

(электростатическое взаимодействие $f$-электронов возникает в ThI, ThII

*Таблица 1*

**Эмпирические и расчетные значения энергий переходов $5f^{q+1}7s^2 \rightarrow 5f^q6d7s^2$, $5f^q6d^27s$, $5f^q6d7s7p$, $5f^q7s^27p$ в AnI ($\cdot 10^3$ см$^{-1}$)**

| An I | Опыт | Расчет | Опыт | Расчет | Опыт | Расчет | Опыт | Расчет |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $5f^q6d7s^2$ | | $5f^q6d^27s$ | | $5f^q6d7s7p$ | | $5f^q7s^27p$ | |
| Ac | | −28,87 | | −25,67 | | −16,15 | | −16,48 |
| Th | | −19,08 | | −14,52 | | −5,74 | | −6,31 |
| Pa | −11,44 | −10,92 | −4,445 | −5,07 | 2,948 | 2,99 | 1,57 | 2,03 |
| U | −7,02 | −6,82 | −0,771 | 0,11 | 7,623 | 7,55 | 6,44 | 5,80 |
| Np | | −2,72 | | 5,28 | | 12,10 | | 9,57 |
| Pu | 6,31 | 5,44 | 14,912 | 14,73 | 20,828 | 20,84 | 17,78 | 17,92 |
| Am | 15,2 | 15,23 | | 25,88 | | 31,25 | | 28,08 |
| Cm | −1,21 | −1,80 | 8,931 | 8,87 | 14,038 | 14,04 | 8,05 | 8,10 |
| Bk | 7,4 | 7,99 | | 20,02 | | 24,45 | | 18,26 |
| Cf | 16,91 | 16,15 | | 29,46 | | 33,19 | | 26,61 |
| Es | 19,37 | 20,25 | | 34,64 | | 37,75 | | 30,38 |
| Fm | | 24,35 | | 39,82 | | 42,30 | | 34,15 |
| Md | | 32,51 | | 49,27 | | 51,45 | | 42,49 |
| No | | 42,30 | | 60,42 | | 61,45 | | 52,66 |
| | $C=-28{,}872$, $I=5{,}475$, $E^1=2{,}709$ | | $C=-25{,}678$ $I=6{,}622$ $E^1=2{,}845$ | | $C=-16{,}151$ $I=5{,}969$ $E^1=2{,}790$ | | $C=-16{,}480$ $I=5{,}318$ $E^1=3{,}045$ | |

и ThIII в результате появления второго $f$-электрона при $d \rightarrow f$-возбуждении). Таким образом, будем считать, что результаты расчета имеют физический смысл, если оптимизированное значение $E^1$ попадает в интервал (7). Параметры $C$ и $I$, которые трудно связать со спектроскопическими данными, для оценки адекватности приближения не используются.

Применим (5) и (6) для расчета энергий $5f^{q+1}7s^2 \rightarrow 5f^q6d7s^2$-переходов в свободных актинидных атомах. В качестве эмпирических значений используем восемь значений $\Delta E_{f\rightarrow d}$, приведенных в [3]. Образуя из них столбец $\Delta E^{9'}$ и подставляя его в (5), получаем параметры, приведенные в табл. 1. Здесь же даны исходные эмпирические и расчетные значения $\Delta E_{f\rightarrow d}$. Параметр $E^1$ удовлетворяет критерию (7), что свидетельствует об адекватности представления $\Delta E_{f\rightarrow d}$ с помощью соотношения (2). Расчетные значения $\Delta E_{f\rightarrow d}$ хорошо воспроизводят эмпирические, причем среднеквадратичное отклонение, составляющее $0{,}22\cdot 10^3$ см$^{-1}$, существенно ниже, чем в работе [3]. Устранено значительное ($\sim 1{,}5\cdot 10^3$ см$^{-1}$) расхождение между эмпирическим и расчетным значениями $\Delta E_{f\rightarrow d}$, полученное в [3] для BkI. Расчетная ошибка здесь, а также в других расчетных значениях, приводимых в настоящей работе, составляет $0{,}7\cdot 10^3$ см$^{-1}$.

В табл. 1 даны также эмпирические и расчетные значения энергий переходов между основным уровнем конфигурации $5f^{q+1}7s^2$ и основными уровнями конфигураций $5f^q6d^27s$, $5f^q6d7s7p$ и $5f^q7s^27p$ в AnI. В каждом из перечисленных случаев значения $E^1$ (см. табл. 1) попадают в интервал (7). Кроме того, значения этого параметра оказываются весьма близкими для различных переходов (см. также $E^1$ в табл. 1). Смещение значений $E^1$ к верхней границе интервала (7) объясняется экранированием, которое вызвано неявным учетом спин-орбитального взаимодействия в решении (5). Кроме того, вклад в этот эффект вносит также и неявный учет взаимодействия между $f$- и $d$-электронами, который, как известно [12, 13], приводит к уменьшению параметров Рака.

*Таблица 2*

**Эмпирические и расчетные значения энергий переходов $5f^{q+1}7s \rightarrow 5f^q7s^2$, $5f^q6d7s$ в AnII ($\cdot 10^3$ см$^{-1}$)**

| An II | Опыт | Расчет | Опыт | Расчет | Расчет [4] |
|---|---|---|---|---|---|
| | $5f^q7s^2$ | | $5f^q6d7s$ | | |
| Ac | −28,201 | −28,21 | −23,461 | −23,98 | −31,53 |
| Th | | −17,47 | −15,4 | −14,91 | −19,15 |
| Pa | | −8,65 | −6,9 | −7,31 | −8,83 |
| U | −4,664 | −4,64 | −4,375 | −3,40 | −4,43 |
| Np | | −0,64 | | 5,19 | −0,49 |
| Pu | 8,199 | 8,18 | 8,71 | 8,12 | 8,83 |
| Am | | 18,93 | | 17,18 | 18,86 |
| Cm | −2,094 | −2,09 | 1,917 | 1,97 | 1,86 |
| Bk | | 8,65 | | 11,04 | 13,45 |
| Cf | | 17,47 | | 18,63 | 22,24 |
| Es | | 21,48 | | 22,55 | 24,45 |
| Fm | | 25,48 | | 26,47 | 26,19 |
| Md | | 34,30 | | 34,06 | 33,93 |
| No | | 45,04 | | 43,13 | 44,00 |
| | $C=-28{,}209$ | | $C=-23{,}975$ | | |
| | $I=5{,}635$ | | $I=5{,}162$ | | |
| | $E^1=3{,}208$ | | $E^1=2{,}452$ | | |

Сравнение параметров в табл. 1 показывает, что примерное постоянство наблюдается не только для $E^1$, но и для $I$. Значение $C$ примерно сохраняется по отдельности для различных $f \rightarrow d$- и $f \rightarrow p$-переходов, причем в последнем случае оно в ~2 раза ниже, чем в первом.

В табл. 2 приведены энергии переходов между основным уровнем конфигурации $5f^{q+1}7s$ и основными уровнями конфигураций $5f^q7s^2$ и $5f^q6d7s$. В обоих случаях $E^1$ удовлетворяет условию (7). Как и в предыдущих расчетах, достигнуто хорошее согласие между расчетными и эмпирическими значениями. Это, в частности, относится и к AcII, ThII и PaII, для которых ранее проведенные расчеты [4] (табл. 2) давали совершенно нереальные значения. Расчетные данные свидетельствуют о значительном увеличении устойчивости конфигурации $5f^{q+1}7s^2$ у AnI и $5f^{q+1}7s$ у AnII по мере роста $z$. Резкий минимум, наблюдающийся для CmI и CmII, обусловлен эффектом повышенной устойчивости наполовину заполненной $f$-оболочки, который описывается членом $\Delta k_1 E_1$ в соотношениях (1) и (2). Небольшое понижение скорости роста $\Delta E_{f \rightarrow l}$, наблюдающееся на участках Pa — U — Np и Cf — Es — Fm, вызвано эффектом связывания орбитальных моментов $f$-электронов в полный орбитальный момент, приводящим к дополнительной стабилизации атомов и ионов, содержащих 3, 4, 10 или 11 $f$-электронов [14, 15]. Данный эффект описывается членом $\Delta k_3 E^3$ в (1) и $0{,}116\Delta k_3 E^1$ в (2).

Из приведенных данных следует, что при описании межконфигурационных переходов в актинидах актинидный атом или ион может быть представлен с помощью модели иона с $f^q$-конфигурацией в рассель-саундерсовском приближении. Основные особенности, наблюдающиеся в эмпирических данных, объясняются эффектами связывания спиновых и орбитальных моментов $f$-электронов в полные спиновый и орбитальный моменты. Присутствие $s$-, $p$- и $d$-электронов существенной роли не играет и приводит лишь к появлению относительно небольших поправок в параметрах

модели. Решение обратной задачи в каждом конкретном случае позволило учесть эти поправки в неявном виде для различных переходов и уточнить существовавшие данные.

### Список литературы


1. *Brewer L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. № 8. P. 1101.
2. *Brewer L.* // Ibid. 1971. V. 61. № 12. P. 1666.
3. *Vander Sluis K. L., Nugent L. J.* // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. № 1. P. 86.
4. *Vander Sluis K. L., Nugent L. J.* // J. Opt. Soc. Amer. 1974. V. 64. № 5. P. 687.
5. *Nugent L. J., Baybarz R. D., Burnett J. L., Ryan J. L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. № 8. P. 2503.
6. *Jorgensen C. K.* Modern Aspects of the Ligand Field Theory. Amsterdam: North-Holland, 1971.
7. *Jorgensen C. K.* Oxidation Numbers and Oxidation States. B.: Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1969.
8. *Carnall W. T., Wybourn B. G.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 11. P. 3428.
9. *Спицын В. И., Вохмин В. Г., Ионова Г. В.* / Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1112.
10. *Спицын В. И., Вохмин В. Г., Ионова Г. В.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 895.
11. *Nugent L. J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 10. P. 3485.
12. *Wybourn B.* Spectroscopic Properties of the Rare Earth Ions. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1965.
13. *Wensky D. A., Moulton W. G.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 423.
14. *Jorgensen C. K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 9. P. 3127.
15. *Спицын В. И., Вохмин В. Г., Ионова Г. В.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 7. С. 1638.



Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва



Поступила в редакцию
21.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ*

УДК 541.183:541.412

© 1991 г.

*Найдина И. Н., Бабенкова Л. В., Слободенчук Г. В.*

# ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ В ГАЗЕ-НОСИТЕЛЕ НА ТЕРМОДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА ИЗ $LaNi_5$ И $LaNi_{4,5}Cu_{0.5}$

Показано, что в процессе термодесорбции водорода из гидридов $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ в спектр десорбции поверхностно-адсорбированных и приповерхностных форм вносит вклад водород, образующийся за счет разложения остаточных следов воды, присутствующей в газе-носителе аргона. Установлено, что десорбция водорода, образующегося в результате разложения воды на изученных интерметаллических соединениях, происходит в области более высоких температур (>473 К), чем разложение гидридных фаз интерметаллических соединений. Исследована кинетика процесса разложения воды с выделением водорода, что позволило разграничить по температурам и скоростям десорбции в спектрах области, соответствующие выделению поверхностно-адсорбированных и приповерхностных форм водорода и водорода, выделяющегося в процессе разложения воды.

Известно, что гидрирование интерметаллических соединений (ИМС) так же, как и разложение их гидридов, происходит с участием поверхностных центров, на которых осуществляются диссоциация молекулярного или рекомбинация атомарного водорода. Очевидно, что в тех случаях, когда стадии диссоциации или рекомбинации являются лимитирующими, кинетические параметры процессов образования или распада гидридов будут определяться энергетическими характеристиками поверхностных центров активации водорода. В связи с этим возникает необходимость в получении информации о поверхностных свойствах интерметаллических соединений, в частности, об адсорбционных характеристиках ИМС по отношению к водороду.

Вследствие малых удельных поверхностей и высокой активности в процессе растворения водорода, исследование поверхностных свойств ИМС представляет значительные трудности. Перспективным методом для этих целей является температурно-программированная десорбция (ТПД), осуществляемая в потоке инертного газа [1].

Обычно используемые газы (Ar, $H_2$), подвергнутые очистке [1], содержат примеси влаги в количестве, не превышающем $1 \cdot 10^{-4}$ об.%. Однако даже такие концентрации воды в газе-носителе могут искажать спектр десорбции поверхностно-адсорбированных форм водорода и приво-

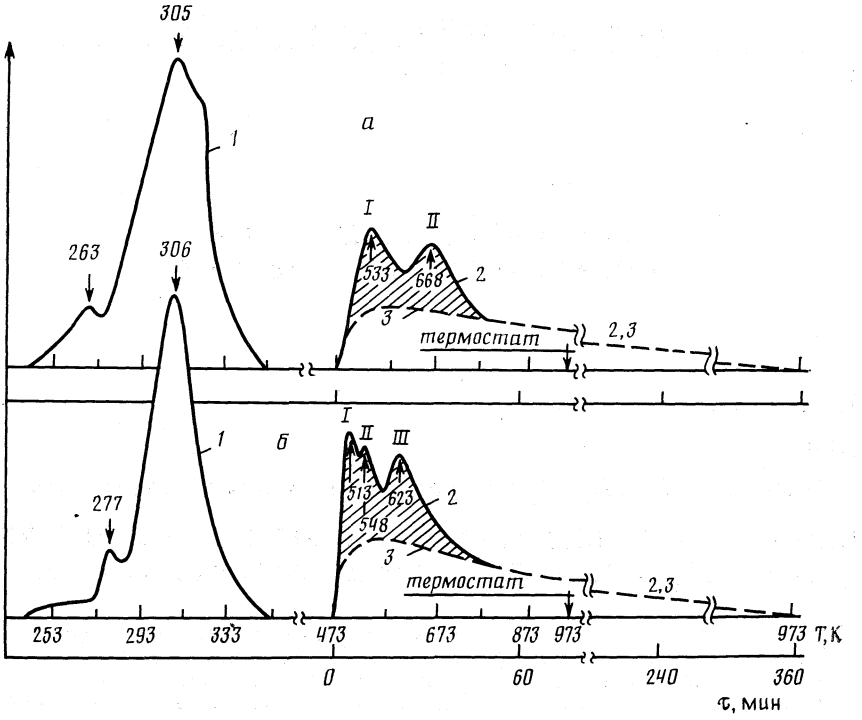



Рис. 1. Спектры термодесорбции водорода гидридных фаз (*1*), поверхностно-адсорбированных форм (*2*; заштрихованные области) и водорода, выделяющегося за счет разложения воды (*3*) на $LaNi_5$ (*а*) и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ (*б*). (Спектры десорбции водорода в области температур >473 К (*2*, *3*) даны в масштабе 10 : 1; по оси ординат – сигнал катарометра)

дить к изменению химического состава ИМС, что особенно проявляется при их многократном использовании. В данной работе изучались кинетика разложения следовых количеств воды, содержащихся в газе-носителе, на поверхности $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ и возможность разграничения в спектрах десорбции водорода, выделяющегося за счет указанного процесса, и водорода, адсорбированного на поверхности исследуемых ИМС.

Исследования проводили с использованием метода температурно-программированной и ступенчатой термодесорбции [1]. Скорости повышения температуры – 2 К/мин (в области 173–423 К) и 10 К/мин (423–973 К) и потока газа-носителя (Ar) – 45 мл/мин при использовании высокочувствительного детектора по теплопроводности обеспечивали максимальное разрешение пиков десорбции водорода в спектрах. Образцы ИМС изучали как в форме кусочков исходных сплавов, получаемых по методике [2], так и после их предварительной активации в стандартных условиях – 5 циклов: адсорбция ($p_{H_2}$=40 атм, $T$=298 К) – десорбция в поток Ar ($p$=1 атм, $T$=298÷423 К).

Полные спектры десорбции водорода из $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ (после предварительной активации образцов и последующей абсорбции водорода при $p_{H_2}$~30 атм, $T$=298 К), полученные в режиме программированного повышения температуры от 173 до 973 К, представлены на рис. 1. Разложение гидридных фаз ИМС происходит при 238–348 К [3]; в процессе дальнейшего повышения температуры образца водород начинает десорбироваться вновь от 473 К и в области температур 513–723 К на кривых де-

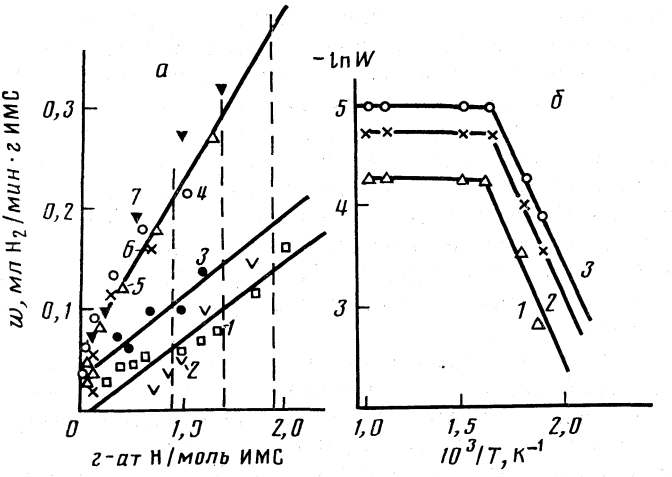



Рис. 2. Зависимости скорости десорбции водорода, получаемого за счет разложения воды на $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ от степени окисленности образца при 536 (*1*), 543 (*2*), 566 (*3*), 633 (*4*), 673 (*5*), 873 (*6*), 973 К (*7*) (*а*) и скорости десорбции водорода от температуры при различных степенях окисленности образца: *1* – 0,9; *2* – 1,4; *3* – 1,9 г-ат Н/моль ИМС (*б*)

сорбции обнаруживаются два ($LaNi_5$) или три ($LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$) слаборазграниченных максимума. При последующем повышении температуры образцов до 873–973 К и их термостатировании при этих температурах выделение водорода продолжается в течение ~6 ч. Следует отметить, что абсолютные значения скоростей выделения водорода при разложении гидридных фаз в области низких (238–348 К) и десорбции водорода в области высоких (>473 К) температур различаются на 1–2 порядка.

Детальные характеристики десорбции водорода при разложении гидридных фаз $LaNi_5H_{6,84}$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}H_{4,27}$ в режиме ТПД описаны ранее в [3]. Рассмотрим процессы, происходящие в области температур выше 473 К при температурно-программированном нагреве образцов ИМС. Для выяснения природы водорода, выделяющегося в области высоких температур, снимались десорбционные спектры с исходных сплавов $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ в режиме ТПД без предварительной их обработки в водороде. Из обоих образцов, начиная с 473 К, происходит выделение газа с практически постоянной скоростью (рис. 1, кривые *3*). По данным масс-спектрометрического анализа (масс-спектрометр МХ-7304) в продуктах десорбции присутствует водород без примеси других газов. При прогреве образцов ИМС в изотермическом режиме (~673 К) выделение водорода продолжалось в течение ~6 ч с медленно понижающейся скоростью. Аналогичный спектр десорбции наблюдался и для активированных образцов $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ после удаления из них водорода гидридных фаз и поверхностно-адсорбированного, что достигалось путем предварительного прогрева гидридов ИМС до 673 К (рис. 1, кривые *3*).

Результаты рентгенографического анализа как исходных сплавов ИМС, так и активированных образцов, прогретых в токе аргона в течение 6 ч, т. е. после полного прекращения выделения водорода, показали, что в них практически отсутствует фаза интерметаллида и обнаруживаются оксиды никеля и лантана, тогда как образцы $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$, подвергнутые нагреву только до 423 К, полностью сохраняли исходную структуру. Оче-

видно, причиной появления оксидов лантана и никеля является процесс разложения следовых количеств воды в газе-носителе аргоне, остающихся после его прохождения через системы очистки и осушки [1] (0,0001 об.% $H_2O$, что при полном ее разложении соответствует выделению водорода со скоростью 0,056 мл/мин; скорости выделения водорода из исследуемых ИМС в условиях термостатирования в интервале температур 673—973 К не превышали 0,02 мл/мин с навески ~50 мг). Вычитая беспиковый спектр (рис. 1, кривые *3*) десорбции водорода из термодесорбционного спектра (рис. 1, кривые *2*), соответствующего выделению водорода из предварительно обработанных в $H_2$ образцов ИМС, получаем термохроматограммы десорбции поверхностно-адсорбированных форм водорода (рис. 1, заштрихованные области).

Расчет количества водорода, соответствующего пикам I и II ($LaNi_5$) или I, II, III ($LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$), полученным по разности термодесорбционных спектров, и отношения $H/Me_s$ ($s$ — величина удельной поверхности $LaNi_5$, равная 0,34 м²/г и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ — 0,39 м²/г) показывает, что эти величины составляют 0,063 г-ат H/моль ИМС и 11,1; 0,057 г-ат H/моль ИМС и 10,0 для пиков I и II соединения $LaNi_5$ соответственно и 0,036 г-ат H/моль ИМС и 6,3; 0,038 г-ат H/моль ИМС и 6,4; 0,062 г-ат H/моль ИМС и 11,0 для пиков I, II, III соединения $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ соответственно. Поскольку полученные значения $H/Me_s \gg 1$, десорбированный водород нельзя относить только к поверхностно-адсорбированному; вероятно, в этих областях происходит десорбция приповерхностных форм водорода [4], или наиболее прочносвязанного водорода $\alpha$-фазы.

Для определения общего количества водорода, образующегося за счет разложения воды, и скорости его выделения, через каждые 30 мин отбирались пробы десорбируемого газа (200 мл за 4,6 мин) для количественного хроматографического анализа («Газохром-3101», адсорбент — уголь АГ-3). Общее содержание водорода, выделившегося вследствие разложения воды, составило 1,1 г-ат H/моль ИМС для $LaNi_5$ и 2,2 г-ат H/моль ИМС для $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$.

Скорости десорбции водорода, образующегося при разложении воды, определялись в изотермических условиях при температурах 453, 543, 633, 673, 773, 873 и 973 К через ~60 мин от начала стабилизации температуры образца (каждый опыт выполнялся на свежей навеске ИМС после разложения гидридной фазы). Полученные значения скоростей десорбции водорода (рис. 2, *а*) в изотермическом режиме при указанных температурах использовались для расчета энергии активации процесса разложения воды с последующей десорбцией водорода. Следует отметить, что скорости десорбции водорода, используемые для расчета $E_{акт}$, отвечали одной и той же степени окисленности образцов (т. е. одинаковым количествам водорода, десорбированного из образцов за счет разложения воды (рис. 2, штриховые линии). Вычисленные таким образом величины $E_{акт}$ составляют 3,0—4,9 ккал/моль для $LaNi_5$ и 7,6—10,6 ккал/моль для $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$. В области температур выше 773 К ($LaNi_5$) и 633 К ($LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$) скорость выделения водорода не увеличивается с ростом температуры (рис. 2, *б*), что может быть связано с полным окислением поверхностных атомов металлов и диффузией паров воды в более глубоко расположенные слои ИМС.

Таким образом, при термодесорбции водорода из исследованных гидридов ИМС одновременно с десорбцией поверхностно-адсорбированных и приповерхностных форм водорода выделяется водород, образующийся за счет разложения остаточных следов воды, присутствующей в газе-носителе. Десорбция водорода, образующегося в результате разложения воды

на $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ происходит в области более высоких температур (>473 К), чем разложение гидридных фаз. Исследование кинетики процесса разложения воды позволило разграничить по температурам и скоростям десорбции в спектрах области, соответствующие выделению поверхностно-адсорбированных и приповерхностных форм водорода и водорода, выделяющегося в процессе разложения воды. Замещение части никеля на медь в $LaNi_5$ практически не влияет на температуру начала разложения воды, а величина $E_{акт}$ указанного процесса на $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ несколько (с 3—5 до 7—10 ккал/моль) возрастает.

### Список литературы


1. *Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. и др.* О современном методе десорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 85.
2. *Семененко К. Н., Малышев В. П., Петрова Л. А., Бурнашева В. В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 11. С. 2009; 1979. Т. 15. № 5. С. 801.
3. *Бабенкова Л. В., Найдина И. Н., Семененко К. Н. и др.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 1.
4. *Lagos M., Martinez G., Schuller Ivan K.* // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1984. V. 29. № 10. S. 5979.



Академия наук КазССР
Институт органического катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского
Алма-Ата

Академия наук СССР
Институт новых химических проблем
Черноголовка



Поступила в редакцию
31.X.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 535.372 : 541.183.5

© 1991 г.

*Осипов В. В., Риттер А. Я., Янкович В. Н.*

# ОСОБЕННОСТИ ТУШЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА ПОЛИАЦЕНОВ

Показано, что особенности тушения флуоресценции полиаценов в адсорбированном состоянии определяются сосуществованием динамического и статического механизмов, а также наложением спектров физически и химически адсорбированных форм с различными значениями констант скоростей тушения. Обнаружены эффекты, объясняемые преимущественной адсорбцией кислорода вблизи молекул флуорофора.

Тушение электронно-возбужденных состояний органических молекул в гетерогенных системах имеет ряд особенностей в связи с возможностью сосуществования различных макрокинетических областей реакции. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные [1—3] указывают на определяющую роль процессов адсорбции, особенно при тушении газообразным веществом. Интерес к такого рода объектам связан, в частности, с практической возможностью изготовления безынерционного датчика давления газов, одним из простейших вариантов которого может быть система из адсорбированных на поверхности кремнезема молекул полиаценов с большим временем затухания флуоресценции. Затруднения в его использовании связаны с большим разбросом величин констант тушения и невыполнением зависимости Штерна — Фольмера. Спектры флуоресценции в этом случае зависят от заполнения поверхности, температуры термоактивации адсорбента и являются суперпозицией различных люминесцирующих форм [4], которые в принципе должны по-разному взаимодействовать с тушителем.

## Экспериментальная часть

Адсорбцию полиаценов (пирен – П, 1,2-бензантрацен – БА; фенантрен – Ф) проводили из раствора на предварительно прокаленные на воздухе силикагель (СГ) и аэросил (АЭ) [4]. Регистрацию кинетики затухания и мгновенных спектров флуоресценции производили на установке, собранной на базе ЛГИ-21 ($\lambda$=337 нм, полуширина импульса 7 нс), осциллографа С1-12 и ФЭУ 14 ЭЛУ-ФС. Количество адсорбированного на кремнеземе кислорода измеряли манометрически. Для расчета констант скоростей тушения кинетические кривые приводили в полулогарифмических координатах. В сложных случаях производили графическое разложение кинетических кривых на несколько экспоненциальных участков, из наклона которых определяли время жизни флуоресценции $\tau$ с непременным отнесением его к излучению конкретной адсорбционной формы.

## Обсуждение результатов

Присутствие кислорода приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции образцов и характерным изменениям формы мгновенных спектров (рис. 1). Симбатно происходит уменьшение времени жизни флуо-

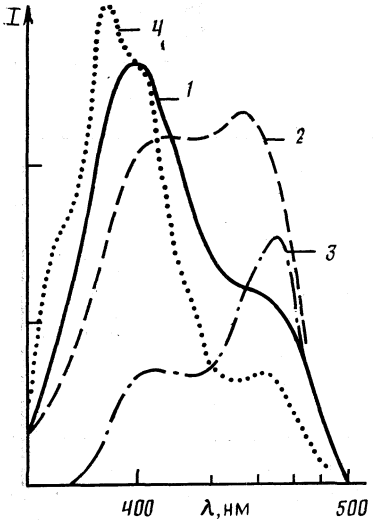



Рис. 1

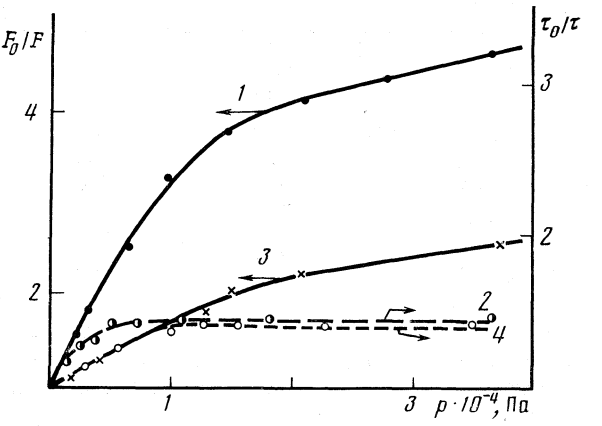



Рис. 2

Рис. 1. Мгновенные спектры (*1*, *2* – 0 нс; *3*, *4* – 80 нс) системы Ф/СГ при давлениях кислорода 0,01 Па (*1*, *4*); 9,3 кПа (*3*); 37 кПа (*2*)

Рис. 2. Графическое представление процесса тушения кислородом флуоресценции образца БА/АЭ-800: *1*, *2* – $\lambda_р$=408 нм, $2 \cdot 10^{-6}$ моль/г; *3*, *4* – 480 нм, $4 \cdot 10^{-8}$ моль/г

ресценции $\tau$, хотя во всех случаях ход зависимости $\tau_0/\tau$ ($\tau_0$ и $\tau$ – времена жизни флуоресценции в вакууме и в присутствии кислорода соответственно) от давления кислорода ($p_{O_2}$) не совпадает с таковым для $F_0/F$ (интенсивность флуоресценции для стационарного случая) (рис. 2). Близкие зависимости наблюдаются только при малых давлениях кислорода. Контрольные опыты показали, что стационарный спектр флуоресценции при изменении давления практически не деформируется.

Для зависимостей $F_0/F$ и $\tau_0/\tau$ от давления кислорода $p$ можно выделить три области – область низкого давления, когда ход обеих зависимостей практически совпадает; область давления свыше $10^4$ Па, где временная зависимость от давления кислорода отсутствует; а также переходную область ($10^3$–$10^4$ Па). Особенности кинетики могут быть связаны с селективным тушением флуоресценции нескольких адсорбционных форм адсорбатов. Более подробную информацию можно получить из кинетических данных.

За основу была принята следующая кинетическая схема:

$$A \xrightarrow{h\nu} A^*, \quad \underline{A}^* + \underline{O}_2 \xrightarrow{k_3} \underline{A} + \underline{O}_2,$$

$$\underline{A}^* \xrightarrow{k_1} \underline{A}, \quad \underline{A} + \underline{O}_2 \overset{K}{\rightleftarrows} \underline{AO}_2,$$

$$\underline{A}^* + O_2 \xrightarrow{k_2} \underline{A} + O_2,$$

где $\underline{A}$, $\underline{O}_2$ – адсорбционные состояния. Здесь учтена возможность тушения при диффузии кислорода из газовой фазы и после акта адсорбции на поверхности твердого тела. Нельзя исключить и возможности статического тушения в результате адсорбции кислорода в непосредственной бли-

**Константы динамического и статического тушения флуоресценции некоторых полиаценов на поверхности дисперсных кремнеземов**

| Образец | σ | $\lambda_р$, нм | $k_q \cdot 10^{-8}$, $Па^{-1} \cdot с^{-1}$ | $K$, $Па^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| П/АЭ | 0,22 | 370 | 6,0 | 0,9 |
| П/СГ | 0,11 | 370 | 19,5 | 14,0 |
| Ф/СГ | 0,15 | 360 | 23,3 | 2,1 |
| БА/СГ | 0,05 | 390 | 21,0 | 1,4 |
| БА/АЭ | 0,01 | 390 | 9,0 | 0,45 |
| БА/АЭ | 0,01 | 510 | 3,7 | 1,43 |
| П/АЭ | 0,22 | 490 | 2,3 | 0,19 |
| БА/СГ | 0,05 | 510 | 4,5 | 0,27 |
| Ф/СГ | 0,15 | 530 | 3,3 | 0,19 |
| П/СГ | 0,01 | 490 | 35,0 | 0,45 |

зости от прочно адсорбированного флуорофора [5]. Альтернативным описанием является рассмотрение сферы тушения, хотя для малых значений констант образования комплексов различить эти два механизма невозможно.

Для стационарных спектров флуоресценции интенсивность при тушении, согласно принятой схемы, представляется как

$$\dot{F} = \int_0^\infty I(t, [O_2]) \exp(-k_1 t - k_q p t)\, dt,$$

где $k_q p = k_2 [O_2] + k_3 [O_2]$. Измерения в режиме селекции по времени связаны с определением мгновенного значения

$$I(t, [O_2]) \cdot \exp(-k_1 t_3 - k_q p t_3)$$

и, так как при возможности стационарного тушения

$$I = I_0 / (1 + K[O_2]),$$

то $\ln(I_0/I) = k_q p t_3 + \ln(1 + K[O_2])$. При малых значениях $K[O_2]$ это эквивалентно учету образования сферы тушения, когда $\ln(I_0/I) \simeq \ln(\tau/\tau_0) + K'[O_2]$. Здесь $t_3$ — время, прошедшее с момента импульсного возбуждения. В нашем случае за момент $t_3 = 0$ принималось значение $t$ в максимуме интенсивности импульса лазера. Искажения, вносимые формой импульса возбуждающего света, при расчете констант скоростей не учитывались, так как начальный участок кинетической кривой в этом случае не рассматривался.

Динамическое тушение приводит к сокращению времени жизни флуоресценции, а статические процессы — к уменьшению мгновенной интенсивности в $t = 0$. При условии моноэкспоненциальности сигнала кинетические кривые затухания флуоресценции позволяют получить соответствующие значения констант скорости и равновесия — $k_q$ и $K$.

В отсутствие кислорода варьированием величины покрытия и температуры термоактивации адсорбента можно получить практически моноэкспоненциальные кривые затухания флуоресценции для отдельных люминесцирующих форм. При напуске кислорода их относительная интенсивность может изменяться, и кинетические кривые, как правило, становятся биэкспоненциальными. Константы тушения в этом случае определялись отдельно для различных ветвей кинетической кривой. Процесс

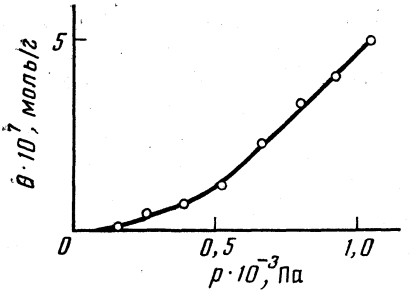



Рис. 3

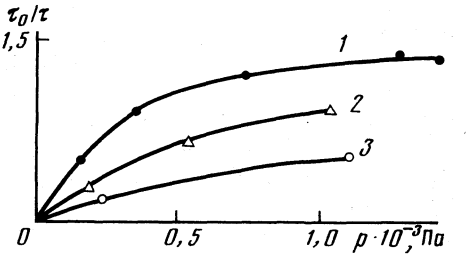



Рис. 4

Рис. 3. Изотерма адсорбции при 300 К кислорода на силикагеле, термоактивированного в вакууме при 400 К

Рис. 4. Зависимость $\tau_0/\tau$ от давления кислорода при различных температурах образца П/АЭ: *1* – 300, *2* – 330, *3* – 367 К ($\sigma$=0,11% от монослоя)

определения величин $K$ сводился практически к измерению интенсивности для достаточно больших времен задержки и экстраполяции $I(t_з)$ к моменту $t_з$=0. Результаты расчета приведены в таблице ($\sigma$ – степень покрытия, % от монослоя). Выбор длины волны регистрации флуоресценции $\lambda_p$ оптимальные условия свечения отдельных люминесцирующих форм. Все константы рассчитаны с точностью ±30%.

Изотерма адсорбции кислорода на поверхности силикагеля (рис. 3) состоит, как бы, из трех частей. Начальный участок (до 100 Па) соответствует слабой адсорбции кислорода. Область 100–300 Па связана с конкурентной адсорбцией воды и кислорода [2], а при более высоких давлениях наблюдается линейная зависимость количества адсорбированного кислорода от его давления с коэффициентом адсорбции $\alpha$

$$\alpha=\theta/p=3{,}7\cdot10^{-3}\ \text{Па}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}.$$

При давлениях до 500 Па формируется монослой кислорода на поверхности адсорбента, и наблюдается линейная зависимость $\tau_0/\tau$ от $p$ для всех образцов ($\theta$ – покрытие, $[\theta]=1/\text{см}^2$).

При малых давлениях и слабой адсорбции наблюдается интенсивное тушение флуоресценции физически адсорбированных молекул по внешнедиффузному механизму, и $\tau_0/\tau=1+k_2[O_2]$. При увеличении давления и заметной адсорбции мгновенные спектры изменяются. Общая флуоресценция начинает определяться хемосорбированными формами флуорофора – комплексами с активными центрами поверхности. Происходит смена определяющего механизма на адсорбционный. В простейшем случае, не учитывающем неоднородность мест адсорбции

$$\tau_0/\tau=1+k_3[O_2]=1+k_3'\theta.$$

Согласно таблице, все константы тушения для физически адсорбированных форм близки между собой и превосходят константы тушения флуоресценции адсорбционных комплексов примерно на порядок. Нагревание образцов практически не влияло на тушение флуоресценции физически адсорбированной формы (тушение, наблюдаемое во внешнедиффузной области реакции), что находится в соответствии с малой энергией активации диффузионных процессов.

Обнаруженную температурную зависимость константы $k_q$ комплексов (уменьшение с ростом температуры) (рис. 4) можно объяснить последовательностью актов адсорбции и тушения, при которой снижение константы тушения отражает падение значения равновесной величины покрытия и определяется заметной величиной энергии десорбции. Одновременно при нагревании увеличивается область линейности зависимостей $\tau_0/\tau$ и $I_0/I$ (для тушения флуоресценции образца Ф/СГ, например, предел линейности изменялся от 3 до 6,6 кПа). Это может быть дополнительным указанием на то, что в тушении комплекса в основном принимает участие адсорбированный кислород.

На наличие двух макрокинетических областей тушения указывает также оценка величины констант скоростей, подобная сделанной в [6]. Так, при использованных покрытиях $10^{-3}$ монослоя ($\sim 6\cdot10^{10}$ молекул/см$^2$) верхний предел для числа эффективных соударений молекул газовой фазы с поверхностью равен

$$z=2{,}64\cdot10^2\cdot p/(\text{МТ})^{1/2}=3{,}58\cdot10^{16}\ \text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Скорость тушения для ударного механизма связана с покрытием $N_s$ и концентрацией газа в объеме $N_g$ уравнением

$$dN_s/dt=-kN_sN_g,$$

откуда для константы скорости ожидается величина $1{,}8\cdot10^{-10}$ см$^3\cdot$с$^{-1}$. Это соответствует измеряемой константе скорости тушения для физически адсорбированной формы – $10^4$ Па$^{-1}\cdot$с$^{-1}$ ($10^{-10}$ см$^3\cdot$с$^{-1}$) и лежит в области значений предэкспоненциальных факторов для указанных реакций, но при давлениях выше 100 Па такая оценка уже несостоятельна. Для возможного адсорбционного механизма измеряемые константы скоростей динамического тушения комплексов равны $8{,}6\cdot10^{-6}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$. Это близко к предэкспоненциальному множителю для коэффициентов диффузии по поверхности [7].

Константы $K$ можно использовать для проверки предположения об образовании комплекса с участием кислорода на поверхности кремнезема. Так, с одной стороны, малая величина $K$, как правило, связывается с существованием сферы тушения, радиус которой определяется механизмом элементарного акта, но не превышает 20 Å и в случае процесса переноса электрона [8]. С другой стороны, наши оценки уже для минимальных из полученных $K$ ($10^{-4}$ Па$^{-1}$) и предположения равномерной адсорбции $O_2$, дают радиус $>50$ Å (для контрольных опытов по тушению Xe радиус $\leqslant 20$ Å при $K=10^{-5}$ Па$^{-1}$). Мы полагаем, что это связано с невыполнением последнего предположения и преимущественной адсорбцией кислорода вблизи молекул флуорофора с образованием слабых комплексов на поверхности.

Полученные результаты, в целом, согласуются с ранее опубликованными данными других авторов для особенностей бимолекулярных фотохимических реакций на поверхности. Плодотворным оказывается подход, учитывающий сосуществование двух- и трехмерной модели [9]. Так, определяющая роль ударного механизма обнаружена для П/$Al_2O_3$ [2], а константы скорости тушения флуоресценции адсорбированного пирена, как и в нашем случае, равны $10^4$ Па$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. В некоторых случаях отмечался сложный характер кинетики затухания [3, 10].

## Список литературы


1. *Ishida H., Takahashi H., Tsubomura H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. № 11. P. 3130.
2. *Beck G., Thomas J. K.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 94. № 6. P. 553.
3. *Twarowski A. J., Good L.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 26. P. 5252.
4. *Осипов В. В., Янкович В. Н., Чуйко А. А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 1. С. 38.
5. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 265 с.
6. *Wolfgang J., Gafney H. D.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 26. P. 5395.
7. *Жданов В. П., Павличек Я., Кнор З.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 10. С. 41.
8. *Silva M. B., Costa Maconita A. L., Formasinha S. J.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 18. P. 4089.
9. *Al-Ekabi H., De Mayo P.* // Ibid. 1986. V. 90. № 17. P. 4075.
10. *Tamai N., Yamazaki T., Yamazaki J., Mazuma A.* // Ibid. 1987. V. 91. № 13. P. 3503.



Академия наук УССР
Институт химии поверхности
Киев



Поступила в редакцию
15.XI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 543.544

© 1991 г.

*Никитин Ю. С., Рощина Т. М., Шония Н. К., Мандругин А. А., Родюнин А. А., Федосеев В. М.*

# АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛОХРОМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО N- И N, S-СОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Физико-химические характеристики адсорбции соединений различных классов (алифатических и ароматических углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений) изучены на кремнеземном адсорбенте силохроме С-120 и силохроме С-120, химически модифицированном аминными и гуанидиноэтантиольными (ГЭТ) группами. Методом газовой хроматографии на образцах определены удерживаемые объемы, индексы Ковача и дифференциальные начальные теплоты адсорбции при малом заполнении поверхности. Показано, что прививка аминопропильных радикалов приводит к экранированию силанольных групп кремнезема и падению энергии специфического взаимодействия. Установлено, что вклад энергии электростатического взаимодействия молекул с большим дипольным моментом (диэтиловый эфир, ацетонитрил) растет при дополнительной прививке ГЭТ к аминированному силохрому, но остается меньше, чем на исходном силохроме.

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в газовой, жидкостной и ионообменной хроматографии [1—4]. Изменение природы модифицирующего агента позволяет получить широкий спектр адсорбентов с различными свойствами, улучшить селективность и разделительную способность хроматографических материалов. Среди химически модифицированных кремнеземов определенный интерес представляют аминированные кремнеземы, которые кроме самостоятельного значения в качестве сорбентов успешно используются и как носители для иммобилизации ферментов и катализаторов, а так же как полупродукты для дальнейшего модифицирования [2, 3]. Сорбенты с серосодержащими группами применяются в аффинной хроматографии белков и ферментов, а также для концентрирования и разделения тяжелых металлов [4—6].

Большинство работ, выполненных на подобных адсорбентах, носит прикладной характер. Изучение закономерностей удерживания молекул разной структуры на модифицированных поверхностях методом газовой хроматографии позволит получить более полное представление об адсорбционных свойствах ХМК. В данной работе методом газовой хроматографии исследованы свойства поверхности кремнеземного адсорбента силохрома С-120, последовательно модифицированного азот- и серосодержащими соединениями.

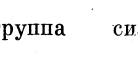
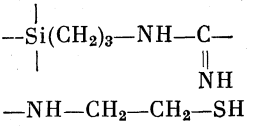
Газохроматографические исследования выполняли на хроматографе «Хром-5» (ЧСФР) с применением пламенно-ионизационного детектора и гелия в качестве газа-носителя. Использовали стеклянные колонны дли-

**Значения удерживаемых объемов $V_g$, см³/г, индексов Ковача $I$ при 130° С и теплот адсорбции $q_1$, кДж/моль, в близкой температурной области [8] на образцах I–III**

| Адсорбат | $V_g$ | $I$ | $q_1$ | $V_g$ | $I$ | $q_1$ | $V_g$ | $I$ | $q_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | | | II | | | III | | |
| *н*-Гексан | 5,35 | 600 | 30 | 4,78 | 600 | 33 | 6,98 | 600 | 31 |
| *н*-Гептан | 9,73 | 700 | 36 | 8,95 | 700 | 39 | 13,6 | 700 | 35 |
| *н*-Октан | 17,5 | 800 | 41 | 16,7 | 800 | 46 | 26,6 | 800 | 40 |
| Бензол | 10,5 | 712 | 35 | 8,72 | 696 | 39 | 12,5 | 690 | 36 |
| Толуол | 22,1 | 816 | – | 17,6 | 807 | – | 26,6 | 800 | – |
| Этилбензол | 41,0 | 940 | 48 | 32,8 | 907 | 52 | 50,3 | 897 | 46 |
| *н*-Октен-1 | – | – | – | 18,2 | 814 | 45 | 29,4 | 817 | 42 |
| *н*-Октин-1 | – | – | – | 28,6 | 886 | 50 | 48,6 | 893 | 48 |
| Ацетонитрил | 39,6 | 930 | – | 11,3 | 737 | – | 29,2 | 814 | – |
| Диэтиловый эфир | 81,9 | 1056 | 56 | 4,91 | 604 | 36 | 13,5 | 693 | 47 |

ной 0,6 и 1,2 м с внутренним диаметром 2 мм, фракция адсорбента 0,25–0,35 мм.

Характеристики и обозначение исследованных образцов следующие. Силохром С-120 (образец I) представляет собой реактив Ставропольского завода химреактивов. Силохром, модифицированный γ-аминопропилтриэтоксисиланом (γ-АПТЭС), приготовлен в НПКО «Диагностикум» (образец II). Образец III получали прививкой гуанидиноэтантиольной (ГЭТ) группы к предварительно аминированному силохрому (образцу II). Количественное определение тиольных групп в силохроме с привитыми гуанидиноэтантиольными группами определяли спектрофотометрически титрованием дитионитробензойной кислотой [7]. Величины удельной поверхности $s_{уд}$ образцов определены методом тепловой десорбции азота [3] ($c_п$ – поверхностная концентрация групп):

| Образец | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Функциональная группа | силохром |  |  |
| $c_п$, групп/нм² | – | 2,5 | 0,2 |
| $s_{уд}$, м²/г | 120 | 94 | 94 |

Для оценки изменения свойств поверхности полученных при модифицировании адсорбентов методом газовой хроматографии были определены удерживаемые объемы $V_g$, см³/г адсорбента, индексы Ковача $I$ и начальные дифференциальные теплоты адсорбции $q_1$ молекул различного строения (алифатические и ароматические углеводороды, кислород- и азотсодержащие соединения) при малом заполнении поверхности. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 1, 2. Симметричность хроматографических пиков всех полученных веществ при переходе от исходного силохрома к образцам II и III сохраняется, что подтверждается хроматограммами ряда соединений, приведенных на рис. 1. Это свидетельствует о том, что химическое модифицирование силохрома γ-АПТЭС и ГЭТ, изменяя химическую природу адсорбционных центров, приводит к созданию поверхностей, однородных, как и исходный силохром, к исследуемым адсорбатам.

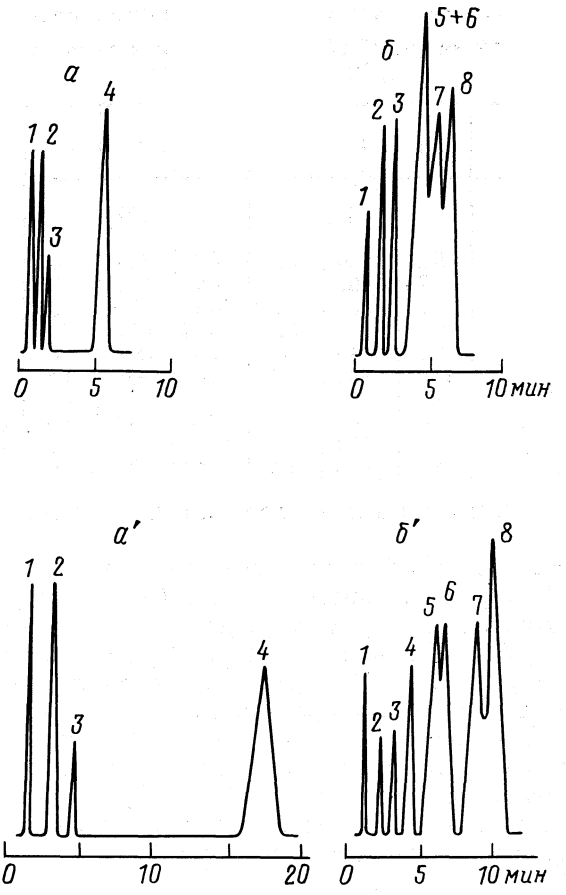



Рис. 1. Хроматограммы простых эфиров (*а*, *а′*: диэтиловый (*1*), диизопропиловый (*2*), ди-*н*-пропиловый (*3*), ди-*н*-бутиловый (*4*)) и ароматических углеводородов (*б*, *б′*: бензол (*1*), толуол (*2*), хлорбензол (*3*), этилбензол (*4*), *о*-хлортолуол (*5*), *м*-хлортолуол (*6*), 1,3,5-триметилбензол (*7*), 1,2,4-триметилбензол (*8*)) на образцах II (*а*, *б*) и III (*а′*, *б′*)

Изменения в степени специфичности поверхности силохрома, модифицированного γ-АПТЭС (образец II) и ГЭТ (образец III) по сравнению с исходным (образец I), отражены в значениях индексов Ковача *I* для молекул, способных к специфическим, в частности к электростатическим, взаимодействиям (таблица). Индексы Ковача, являющиеся основной характеристикой для идентификации веществ в газовой хроматографии, в то же время представляют собой термодинамические константы, весьма чувствительные к изменениям в характере межмолекулярных взаимодействий [1, 9]. Из данных таблицы следует, что покрытие силохрома аминопропильными радикалами приводит к падению индексов удерживания всех молекул, в которых электронная плотность локализована на отдельных связях или атомах. Следовательно, модифицирование позволяет в значительной степени экранировать поверхностные гидроксильные группы силохрома [2, 10, 11], и вклад специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции падает, что особенно заметно для молекул, адсорби-

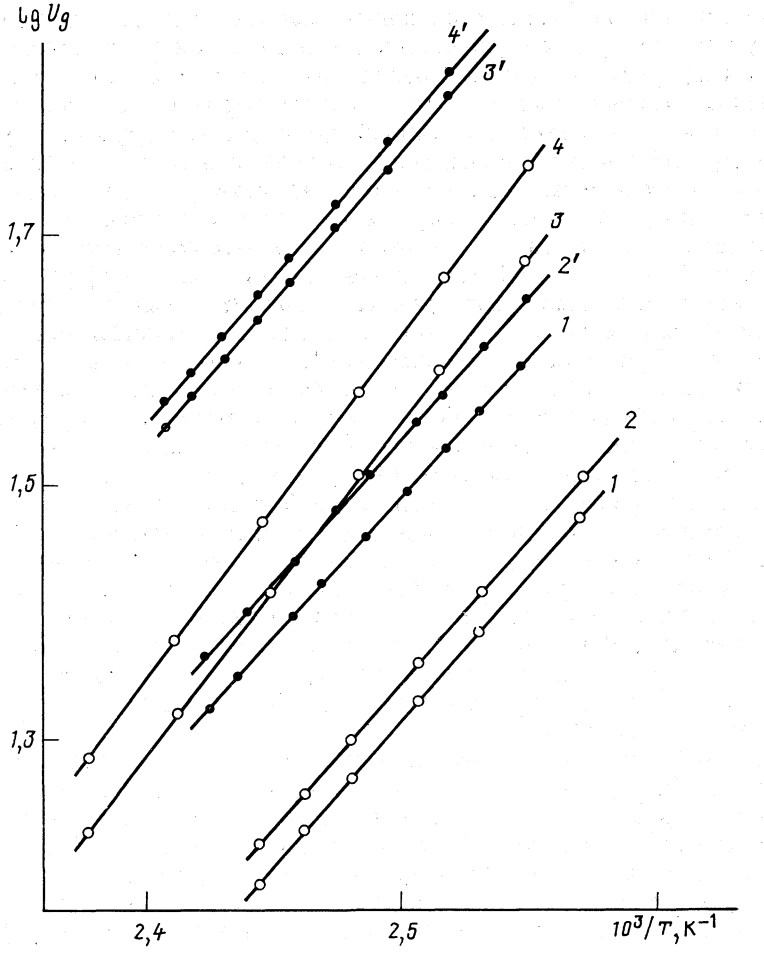



Рис. 2. Зависимости lg $V_g$ от обратной температуры, для *н*-октана (*1*, *1'*), *н*-октена-1 (*2*, *2'*), *н*-октина (*3*, *3'*) и этилбензола (*4*, *4'*) на аминированном силохроме (*1*, *2*, *3*, *4*). и силохроме с ГЭТ (*1'*, *2'*, *3'*, *4'*)

рующихся по механизму образования водородных связей (диэтиловый эфир, ацетонитрил) с силанольными группами кремнезема.

Важно отметить, что это падение происходит, несмотря на появление на поверхности значительного числа аминогрупп, также способных к достаточно сильным взаимодействиям по механизму образования водородной связи. Однако следует учесть, что аминные группы образуют менее прочные водородные связи, чем силанольные группы [12]. Кроме того, ранее было показано [11, 13—15], что привитые аминогруппы, как и некоторые другие функциональные группы, склонны взаимодействовать с силанольными группами кремнезема, образуя модифицирующий слой так называемой «арочной структуры». Результаты данного исследования также свидетельствуют в пользу существования подобных структур на поверхности аминированного кремнезема в условиях газохроматографического эксперимента.

Дополнительное модифицирование аминированного силохрома ГЭТ, несмотря на низкую концентрацию этого модификатора, приводит к существенному росту индексов Ковача для эфира и ацетонитрила (на 89 и 77 единиц соответственно), что, наиболее вероятно, связано с их взаимодействием с доступной и активной гуанидиновой группой. Группа SH на образце III вносит, по-видимому, основной вклад в энергию дисперсионного взаимодействия. Для молекул ароматических углеводородов изменения в индексах Ковача выражены слабее и наблюдается тенденция к снижению их величин при переходе от силохрома к образцам II и III.

Представленные в таблице значения начальных дифференциальных теплот адсорбции позволяют сделать дополнительные предположения о взаимодействии молекул изученных веществ с модифицированной поверхностью. При переходе к образцу II наблюдается падение энергии специфического взаимодействия, в то время как неспецифические дисперсионные взаимодействия незначительно изменяются в сторону роста их величин, о чем свидетельствует увеличение теплот адсорбции *н*-алканов. Видно, что для ароматических углеводородов снижение индексов Ковача и, следовательно, энергии специфических взаимодействий (таблица) компенсируется некоторым ростом дисперсионной составляющей. Резкое уменьшение концентрации центров специфической адсорбции, происходящее при прививке γ-АПТЭС, более всего сказывается на адсорбции молекул с большим дипольным моментом — диэтилового эфира и ацетонитрила. Вероятно, эта разница в хроматографическом поведении молекул углеводородов, а также кислород- и азотсодержащих соединений связана с различными механизмами адсорбции этих веществ на модифицированной поверхности.

Рост теплот адсорбции *н*-алканов и ароматических углеводородов, происходящий (несмотря на удаление адсорбирующихся молекул от кремнеземного каркаса) за счет усиления дисперсионных взаимодействий позволяет предположить, что дополнительный вклад в общую энергию вносят «боковые» взаимодействия молекул углеводородов, проникающих в модифицирующий слой, с углеродными атомами этого слоя, такое предположение, в частности, основывается на данных работ [10, 16], где показано, что при плотной прививке к поверхности силохрома бутильных радикалов, длина которых близка к аминопропильной группе, модифицирующий слой обладает весьма рыхлой структурой, и адсорбция углеводородов значительно превышает величины не только для триметилсилильного, но и для плотного октильного модифицирующего слоя. Отсутствие подобного механизма в случае сильно полярных молекул, вероятно, связано с тем, что, обладая более локализованным, чем ароматические углеводороды отрицательным зарядом, эти молекулы в первую очередь стремятся адсорбироваться на $NH_2$-группах, взаимодействие с которыми существенно ослаблено вследствие «арочной структуры» привитого слоя.

Переход к образцу III сопровождается снижением общих теплот адсорбции углеводородов (таблица) при росте удерживаемых объемов, $V_g$ (рис. 2). По-видимому, резко выраженная полярность ГЭТ-группы, с одной стороны, способствует увеличению специфичности модифицированной поверхности, а с другой стороны, ее достаточно высокая конформационная подвижность существенно влияет на вклад энтропийного фактора в адсорбцию молекул.

С целью оценки влияния основности привитых групп на энергию адсорбции на модифицированных образцах были сопоставлены термоди-

намические характеристики адсорбции углеводородов $C_8$, содержащих углерод в различном валентном состоянии, в том числе октина-1, являющегося С—Н-кислотой.

В ряду углеводородов *н*-октан, *н*-октен-1, *н*-октин-1, этилбензол на энергию адсорбции влияют два основных фактора: уменьшение числа атомов водорода в молекуле и изменение состояния гибридизации атомов углерода, действующие в разных направлениях. При адсорбции на модифицированных кремнеземах преобладающее влияние оказывает изменение типа связей атома углерода в молекуле углеводорода, и октен-1 адсорбируется сильнее *н*-октана (рис. 2). При замене двойной связи на тройную происходит еще более сильное увеличение значений $V_g$ и $q_1$ (рис. 2, таблица). На образце III, содержащем сильноосновную гуанидиновую группу ($pK_a \approx 13$), значения $V_g$ *н*-октина-1 приближаются к значениям $V_g$ этилбензола, в то время как на аминированном силохроме ($pK_a \approx 8$) удерживание *н*-октина-1 заметно меньше, чем этилбензола во всей области исследованных температур. Увеличению адсорбции, по-видимому, способствует как протонодонорная функция октина-1, так и протоноакцепторная функция гуанидиновой группы.

Таким образом, изменения в свойствах поверхности, происходящие при химическом модифицировании кремнеземов, достаточно полно отражаются в физико-химическом тестировании веществами, различающимися по полярности и кислотно-основным свойствам.

### Список литературы


1. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.
2. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986.
3. *Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Сердан А. А. и др.* Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986.
4. *Туркова Я.* Аффинная хроматография. М.: Мир, 1980.
5. *Белякова Л. А., Полонская И. Н., Пестунович А. Е. и др.* / Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 643.
6. *Лозинский В. И., Цой И. Г., Давидович Ю. А., Рогожин С. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 6. С. 1358.
7. *Ellmann G. L.* // Arch. Biochem. Biophys. 1959. V. 82. P. 70.
8. *Nikitin Yu. S., Ro Ron Tak, Shonia N. K.* // J. Chromatogr. 1988. V. 446. P. 55.
9. *Супина В.* Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977.
10. *Киселев А. В., Лисичкин Г. В., Никитин Ю. С. и др.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
11. *Шония Н. К., Староверов С. М., Никитин Ю. С., Лисичкин Г. В.* // Там же. 1984. Т. 58. № 3. С. 702.
12. *Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973.
13. *Chwan-Hwa Chiang, Nan-Ihih, Koenig I. L.* // J. Coll. Interface Sci. 1982. V. 86. № 1. P. 26.
14. *Moses P. R., Wier L. M., Lennox I. C. et al.* // Anal. Chem. 1978. V. 50. № 4. P. 576.
15. *Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1352.
16. *Сердан А. А., Никитин Ю. С., Староверов С. М., Лисичкин Г. В.* // Там же. 1986. Т. 60. № 1. С. 147.



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



Поступила в редакцию
29.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

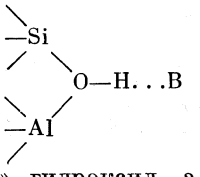
УДК 548.75 : 541.571.9 : 549.674.2

© 1991 г.

*Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П.*

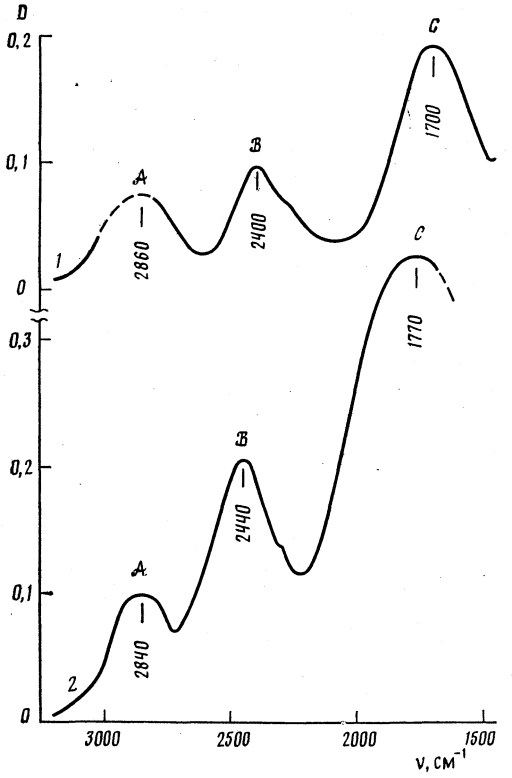
# ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ МОСТИКОВЫМИ ГИДРОКСИЛАМИ И МОЛЕКУЛАМИ НИЗКООСНОВНЫХ АДСОРБАТОВ (ЦЕОЛИТЫ С КИСЛОТНЫМИ ГИДРОКСИЛАМИ)

Исследовано взаимодействие между бренстедовыми кислотными центрами цеолита типа фожазита (Nd – X) и молекулами низкоосновных адсорбатов (диэтиловый эфир, ацетон). На основании результатов ИК-спектроскопических измерений показано, что это взаимодействие представляет собой сильную водородную связь: в области валентных ОН-колебаний наблюдаются три широкие полосы поглощения с максимумами при 2860, 2400 и 1700 $см^{-1}$, типичные для спектров кислых (неполнозамещенных) солей. Предложен механизм взаимодействия между мостиковым гидроксилом и молекулой адсорбата.

Ассоциаты  (I), в которых донором протона служит «мостиковый» гидроксил, а акцептором — молекула низкоосновного адсорбата B, исследуются с целью определения механизма кислотности мостиковых гидроксилов в цеолитах. До настоящего времени в аналогичных работах использовали большей частью основания, отрывающие протон от цеолитного каркаса (пиридин, аммиак и др.). При этом оставалась неосвещенной начальная стадия реакции, на которой между цеолитом и адсорбатом образуется сильная водородная связь.

Данная работа содержит экспериментальные результаты, дополняющие известные концепции сильной водородной связи в кристаллах [1—3]. До настоящего времени сильную водородную связь изучали по спектрам растворов органических кислот и оснований в нейтральных растворителях, а также — по спектрам кристаллов с мультимерными анионными ассоциатами. В данной работе изучаются смешанные ассоциаты (I) в цеолитах. Преимущество цеолитов по сравнению с растворами состоит в возможности одновременного применения спектроскопических и дифракционных методов. Кроме того, варьируя основание B, можно в широких пределах менять энергию водородной связи. Можно также исследовать спектры ассоциатов (I) в условиях глубокого охлаждения.

Для получения мостиковых гидроксилов использовали цеолиты типа фожазита с катионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Структуру цеолитов типа фожазита исследовали в [4, 5].




Троичные наборы полос валентных ОН-колебаний ($\mathscr{A}, \mathscr{B}, \mathscr{C}$) в системах с сильными водородными связями: *1* – ассоциаты мостиковый гидроксил – адсорбированный эфир в цеолите Nd–X; *2* – анионные ассоциаты в структуре кислого силиката $NaCaHSiO_4$. Для *1* – разностная кривая $D=D_2-D_1$: $D_1$ – обезвоженный цеолит, $D_2$ – цеолит с адсорбированным эфиром (прессованная таблетка, «плотность» $\sigma \cong 6$ мг/см²); *2* – прессованная смесь с KBr, $\sigma = 2$ мг/см²

## Экспериментальная часть

Цеолит Nd – X ($0{,}30\,Nd_2O_3 \cdot 0{,}12\,Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}34\,SiO_2 \cdot 7{,}06\,H_2O$) получали методом ионного обмена между Na-цеолитом [1] и водным раствором $NdCl_3$. Инфракрасный спектр цеолита регистрировали на образце, спрессованном из мелкодисперсного порошка под давлением $3 \cdot 10^3$ кг/см². Мелкодисперсную фракцию ($\varnothing \leqslant 2$ мкм) отбирали методом седиментации исходного Na-цеолита в дистиллированной воде. Прессованную таблетку обезвоживали в вакууме при нагревании до 375° С со скоростью $\leqslant 1$ град/мин. Конечное давление составляло $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст. Инфракрасный спектр регистрировали после охлаждения образца до комнатной температуры (спектрофотометр UR-20). После насыщения диэтиловым эфиром образец подвергали вакуумированию в течение 40 мин при комнатной температуре. Эфир сушили над $CaCl_2$ и металлическим Na и перегоняли в вакуумную кювету.

## Обсуждение результатов

Спектр поглощения цеолита Nd–X с адсорбированным $(C_2H_5)_2O$ в области валентных ОН-колебаний ассоциатов (I) показан на рисунке (кривая *1*). После элиминирования поглощения адсорбата и алюмосиликатного каркаса наблюдали три максимума поглощения ν(OH), типичные для спектров кристаллов с двухъямной потенциальной функций для протона (кислые соли с сильными водородными связями между анионами – $KH_2PO_4$, $NaCaHSiO_4$ и др.). Авторы [6] ввели для этих максимумов обозначения $\mathscr{A}$, $\mathscr{B}$ и $\mathscr{C}$.

Троичная совокупность полос $\mathscr{A}, \mathscr{B}, \mathscr{C}$ для цеолитов впервые была получена в [7]. До этого в [8, 9] наблюдали только полосы $\mathscr{A}$ и $\mathscr{B}$. Ав-

[1] Цеолит Na – X синтезирован Н. Н. Феоктистовой.

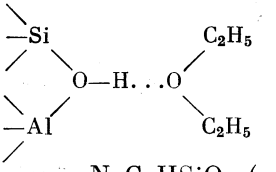
**Частоты ($см^{-1}$) валентных ОН-колебаний мостиковых гидроксилов и силанольных групп; смещения $\Delta\nu$(ОН) при взаимодействии с основаниями**

| Донор протона | $\nu$(ОН) изолир. | $C_6H_6$ | | $(CH_3)_2CO$ | | $(C_2H_5)_2O$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\nu$(ОН) | $-\Delta\nu$(ОН) | $\nu$(ОН) | $-\Delta\nu$(ОН) | $\nu$(ОН) | $-\Delta\nu$(ОН) |
| 1 [8] | 3690 | | | 3527 | 163 | | |
| 2 [8] | 3677 | 3630 | 47 | | | 3361 | 316 |
| 3 [13] | 3750 | 3624 | 126 | 3420 | 330 | 3250 | 500 |
| 4′ [8] | 3640 | 3370 | 270 | 2830<br>2430<br>* | | 2800<br>2440<br>* | |
| 4″ | | | | | | 2860<br>2400<br>1700 | >1300 |

* Третья полоса валентного ОН-колебания маскируется поглощением цеолитного каркаса; для 4″ — данные авторов.

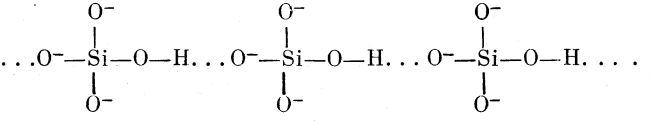
торы [9], с нашей точки зрения ошибочно, приписали полосу $\mathscr{B}$ обертону деформационного колебания $\delta$(ОН). В [8] спектр ассоциата (I) рассмотрен как спектр системы с сильной водородной связью и интерпретирован в сопоставлении со спектрами кислых солей.

На рисунке спектр ассоциата




(кривая *1*)

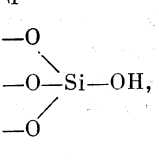
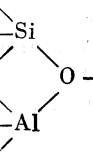
сравнивается со спектром кислого силиката $NaCaHSiO_4$ (кривая *2*). Видно, что водородные связи в ассоциатах мостиковый гидроксил — эфир изотипны водородным связям между анионами $[O_3SiOH]^{3-}$. Последние, как было показано методами колебательной спектроскопии и рентгенографии [10], образуют в структуре $NaCaHSiO_4$ бесконечные ассоциаты вида

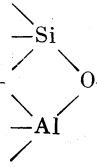



Расщепление колебания $\nu$(ОН) ь спектрах соединений с сильной водородной связью на три компонента — $\mathscr{A}$, $\mathscr{B}$, $\mathscr{C}$ — объяснено в [3] сильным взаимодействием движений протона с движениями атомов А и В в системе А — Н . . . В. В рамках данной теории (теории «сильного взаимодействия») могут быть учтены также резонанс Ферми и эффект туннелирования протонов. Согласно теории сильного взаимодействия, полоса $\mathscr{C}$ принадлежит колебанию с нулевым волновым вектором, а полосы $\mathscr{A}$ и $\mathscr{B}$ — вертикальным переходам типа переходов Франка — Кондона. В согласии с этим отнесением полоса $\mathscr{C}$ при глубоком охлаждении образца обладает очень малой шириной и высокой пиковой интенсивностью. Этим она резко отличается от полос $\mathscr{A}$ и $\mathscr{B}$, мало чувствительных к температуре. В спектрах КР монокристаллов $KH_2PO_4$ и $KD_2PO_4$ при 7 К, монодоменизированных элек-

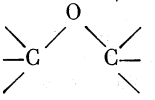
трическим полем [11], полоса $\mathscr{C}$ очень узка, и в некоторых поляризациях ее частота и интенсивность обнаруживают зависимость от волнового вектора k. Это свидетельствует о высокой чувствительности полосы $\mathscr{C}$ к дальнему порядку в кристалле. Однако такая интерпретация не может относиться к широкой полосе $\mathscr{C}$, наблюдаемой, наряду с полосами $\mathscr{A}$ и $\mathscr{B}$, в спектре расплава $KH_2PO_4$ при 10 К [12]. Аналогичное заключение справедливо, по-видимому, и в отношении полосы $\mathscr{C}$, присутствующей справедливо, по-видимому, и в отношении полосы $\mathscr{C}$, присутствующей в ИК-спектре ассоциата (I).

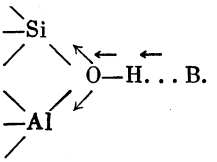
Частоты $\nu(OH)$ ассоциатов, образуемых низкоосновными адсорбатами с протонодонорными группами разных типов, сведены в таблице. Общей чертой этих групп является связь гидроксила с атомом Si. В таблице:

**1** – $(C_2H_5)_3SiOH$; 2 – $(C_6H_5)_3SiOH$; 3 –  , аэросил; 4′ –  ,

**цеолит H–Y**; 4″ –  , **цеолит Nd–X.**

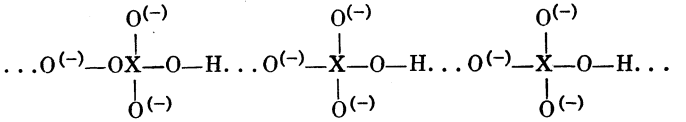
Последовательность соединений 1–2–3 характеризуется усилением смещения электронной плотности от атома Si к его лигандам ($C_2H_5$, $C_6H_5$, O) и, следовательно, увеличением формального заряда атома Si. Это обстоятельство влечет за собой повышение протонодонорной способности группы OH и увеличение смещения $\Delta\nu(OH)$ при данной основности адсорбата. Особенно большое смещение $\Delta\nu(OH)$ наблюдается при переходе от 3 к 4. В мостиковом гидроксиле (4) атом O связан не только с Si, но и с Al. Переход электронов с O на Al ($2p \rightarrow 3p$, без учета гибридизации) не требует высокой энергии активации и осуществляется легче, чем переход $2p(O) \rightarrow \rightarrow 3d(Si)$. Наличие электронного взаимодействия связей в мостиковом гидроксиле ведет к образованию сильной водородной связи в ассоциате (1) при B – $(CH_3)_2CO$ или $(C_2H_5)_2O$. Потенциальная функция, управляющая колебаниями протона, в данном случае обращается в двухъямную. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что вместо простого смещения $\Delta\nu(OH)$ наблюдается образование трех максимумов в интервале 1700–2900 $см^{-1}$. Смещение центра тяжести максимумов $\mathscr{A}$, $\mathscr{B}$, $\mathscr{C}$ относительно частоты несвязанного мостикового гидроксила превышает 1300 $см^{-1}$.

Образование сильной водородной связи между мостиковым гидроксилом и молекулой низкоосновного адсорбата можно объяснить на основе концепции [1]: сила водородной связи в системе A – H ... B повышается по мере усиления перекрывания потенциальных функций, управляющих колебаниями протона в альтернативных положениях A – H ... B $\rightleftarrows$ $A^-$ ... ... $BH^+$. Глубина потенциальной ямы при атоме B, где B – атом кислорода группировки  (эфир) или O=C (кетон), существенно меньше глубины ямы при атоме O изолированного мостикового гидроксила. Образование ассоциата (I) сопровождается смещениями электронной плотности в направлениях, указанных стрелками



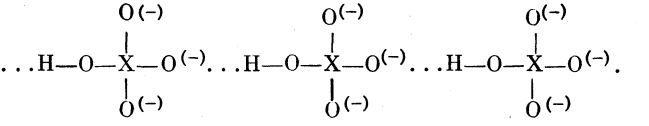

Эти смещения ведут к уменьшению глубины потенциальной ямы при атоме O, и уже в случае, когда роль акцептора протона играет молекула эфира или кетона, потенциальные ямы при атомах O и B становятся практически равноглубокими. Высокая степень перекрывания потенциальных функций приводит к выравниванию вероятностей нахождения протона в альтернативных положениях равновесия. Предполагаемые переходы протона не сопряжены с изменением энтропии системы.

Механизм превращения одноямного потенциала в двухъямный можно представить также на основе концепции [2]. Коллективный переход протонов в альтернативные положения в ассоциате вида



(X—Si, P, S и др.)

приводит к возникновению конфигурации, зеркально симметричной относительно исходной



Таким образом, коллективный переход протонов осуществляется в условиях «дрейфа» потенциальной функции вслед за перемещающимися протонами. Фактором, определяющим неконсервативность системы цеолит — низкоосновный адсорбат, является электронное взаимодействие связей O—H, O—Al и O—Si мостикового гидроксила.

### Список литературы


1. *Ubbelohde A. R., Gallacher K. J.* // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. Part 2. P. 71.
2. *Reid C.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 1. P. 182.
3. *Hofacker G. L., Marechal Y., Ratner M.* // The Hydrogen Bond. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1976. V. 1. P. 295.
4. *Смит Дж. В.* // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 11.
5. *Cheetham A. K. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1337.
6. *Braunholtz J. T. et al.* // J. Chem. Soc. (London). 1959. № 3. P. 868.
7. *Ставицкая Г. П. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 2. С. 272.
8. *Рыскин Я. И., Жданов С. П., Гессен И. В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1969. Т. 5. № 3. С. 422.
9. *Angell C. L., Howell M. V.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 8. P. 2551.
10. *Карпов С. В., Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П., Шулгин А. А.* // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 3. С. 607; 1985. Т. 58. № 3. С. 709.
11. *Давыдов В. Ю., Числер Э. В.* // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. С. 2086.
12. *Kim J.-J., Choi B.-K.* // Solid State Commun. 1984. V. 49. P. 47.
13. *Галкин Г. А., Киселев А. В., Лыгин В. И.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 1.



Академия наук СССР
Институт химии силикатов
им. Н. В. Гребенщикова
Ленинград



Поступила в редакцию
11.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 541.183

© 1991 г.

*Макаревич Н. А., Дихтиевская Л. В.*

# ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АДСОРБЦИИ

Предложена упрощенная кинетическая модель адсорбции из растворов, учитывающая нормальные и тангенциальные взаимодействия молекул в межфазном слое. Сочетание этой модели с термодинамической моделью Фаулера – Гуггенгейма позволило провести оценку латеральных взаимодействий при адсорбции фтортензидов олигомерного типа на границе жидкость – газ. Показано, что основной вклад в латеральные взаимодействия указанных поверхностно-активных веществ вносят квазихимические взаимодействия, приводящие к образованию ассоциатов в поверхностном слое.

Современное состояние теории адсорбции позволяет рассматривать парные, трехчастичные или многочастичные взаимодействия в адсорбционных слоях на однородных и неоднородных поверхностях с помощью термодинамических и кинетических моделей. В термодинамике адсорбции взаимодействия молекул адсорбата на однородных поверхностях могут быть учтены адсорбционными моделями в приближении Фаулера – Гуггенгейма, Хилла – де Бура, Фрумкина, Киселева и др. [1]. В кинетических моделях адсорбции задача учета межчастичных взаимодействий оказалась намного сложнее, в особенности на неоднородных поверхностях [2]. Для межфазовых процессов, протекающих с участием сложных молекул, в частности молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), учет межчастичных взаимодействий вообще проблематичен.

В данной работе предложено оценку термодинамики межчастичных взаимодействий в адсорбционном слое проводить на базе упрощенной кинетической модели адсорбции, в которой одновременно учитываются нормальные и тангенциальные взаимодействия молекул в межфазном слое.

В соответствии с изотермой адсорбции Ленгмюра при условии динамического адсорбционного равновесия скорость адсорбции определяется алгебраической суммой скоростей прямого и обратного процессов [3]

$$\frac{d\theta_\tau}{d\tau} = K_a(\theta_p - \theta_\tau)\nu + K_д\theta_\tau, \qquad (1)$$

где $\theta_\tau$ – степень заполнения поверхности в момент времени $\tau$; $\theta_p$ – равновесная степень заполнения поверхности; $\nu$ – доля молекул, способных закрепиться на поверхности; $k_a$ и $k_д$ – константы скорости прямого и обратного процессов. Применительно к границе раздела жидкость – газ через соответствующие величины поверхностного натяжения уравнение (1) для идеального процесса может быть представлено [4]

$$\sigma_\tau = (\sigma_0 - \sigma_p)\exp(-k_c\tau) + \sigma_p, \qquad (2)$$

где $\sigma_0$ – поверхностное натяжение растворителя, $\sigma_\tau$ и $\sigma_p$ – соответственно поверхностное натяжение раствора в момент времени $\tau$ и в условиях рав-

новесия. Константа скорости $k_c$, равная сумме скоростей прямого и обратного процессов, обратно пропорциональна времени адсорбции $k_c=t^{-1}$.

Для описания реального адсорбционного процесса на границе жидкость — газ в (2) предложено ввести степенной коэффициент $\gamma$, учитывающий отклонение от идеальности

$$\sigma_\tau=(\sigma_0-\sigma_p)\exp(-\beta\tau^\gamma)+\sigma_p, \qquad (3)$$

где $\gamma$ — безразмерная величина, а $\beta=k_c^\gamma$. И константа $k_c$, и коэффициент $\beta$ непосредственно связаны с временем жизни молекул в поверхностном слое $t$ и характеризуют теплоту адсорбции по известному уравнению Френкеля [5]

$$t=t_0\exp(q^*/RT), \qquad (4)$$

где $t_0$ — период колебаний адсорбированной молекулы перпендикулярно к поверхности, $R$ — универсальная газовая постоянная, $T$ — абсолютная температура, К, $q^*$ — теплота адсорбции. По физическому смыслу коэффициенту $\gamma$ можно поставить в соответствие коэффициент активности, учитывающий межмолекулярные взаимодействия адсорбированных молекул.

При изучении адсорбционных процессов межмолекулярные взаимодействия в основном делят на взаимодействия адсорбент — адсорбат и адсорбат — адсорбат. В водных растворах ПАВ на границе с воздухом взаимодействие по типу адсорбент — адсорбат можно представить как взаимодействие двух различающихся по составу и свойствам конденсированных фаз, одна из которых раствор ПАВ (объемная фаза), а вторая — поверхностный слой, который можно рассматривать как особую конденсированную фазу молекул ПАВ. Если взаимодействия по нормали представляют собой в реальной адсорбционной системе убывающую функцию теплоты адсорбции от заполнения слоя, то взаимодействия по типу латеральных — возрастающую функцию. При $\gamma=1$ будем иметь идеальный случай (разбавленные растворы), когда отсутствуют взаимодействия адсорбат — адсорбат. Наличие же латеральных взаимодействий в адсорбционном слое вызовет отклонение от идеальности ($\gamma<1$). Тогда разность $(1-\gamma)$ можно представить как долю энергии, приходящейся на латеральные взаимодействия, и через теплоты адсорбции

$$1-\gamma=(q^*-q)/q^*, \qquad (5)$$

где $q$ — дифференциальная теплота адсорбции, полученная по уравнению Клаузиуса — Клапейрона для идеального адсорбционного процесса [6] дифференцированием изотерм адсорбции по температуре, $q^*$ — дифференциальная теплота адсорбции, найденная из кинетической модели применительно к реальному адсорбционному процессу. Разность же $(q^*-q)$ — теплота латеральных взаимодействий.

Для определения $q^*$ используется известное выражение для константы адсорбционного равновесия $K_p$ [3]

$$K_p=C\exp(q^*/RT), \qquad (6)$$

где $C$ — частотный множитель, равный отношению предэкспоненциальных множителей прямого и обратного процессов. Определение константы $K_p$ целесообразно проводить по уравнению состояния реального двухмерного ван-дер-ваальсова газа в приближении Фаулера — Гуггенгейма, а параметр $C$ — по [7]

$$C=NSt_0/(2\pi RTM)^{1/2}, \qquad (7)$$

Рис. 1. Зависимость коэффициентов $\gamma$ от степени заполнения адсорбционного слоя молекулами додецилсульфата натрия (*1*); кривая (*2*) — по данным [9]

Рис. 2. Изменение термодинамических функций (кДж/моль) латеральных взаимодействий (свободной энергии $\Delta G$ (*а*), энтальпии $\Delta H$ (*б*), энтропийной составляющей $T\Delta S$ (*в*)) молекул ФПАВ в зависимости от степени заполнения адсорбционного слоя $\theta$: *1* — димера, *2* — тримера, *3* — тетрамера, *4* — пентамера

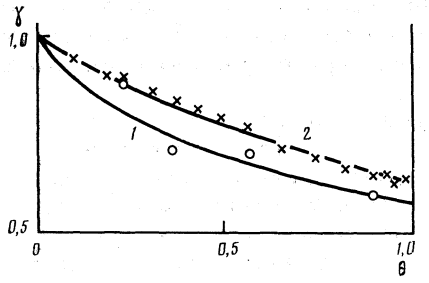



Рис. 1

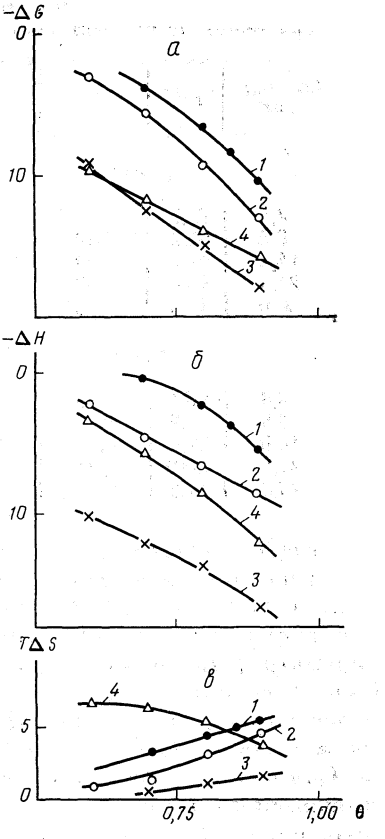



Рис. 2

где $N$ — число Авогадро; $S$ — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в адсорбционном слое; $M$ — молекулярная масса адсорбата. Возвращаясь к уравнению (6), в котором заложены все термодинамические характеристики адсорбционного процесса (свободная энергия $\Delta G$ — через фаулеровскую константу адсорбционного равновесия, энтропия $\Delta S$ — через кинетический параметр $C$), приходим к величине теплоты адсорбции $q^*$, учитывающей межмолекулярные взаимодействия в адсорбционном слое.

Схему наших рассуждений можно было бы значительно упростить, если бы был известен период молекулярных колебаний адсорбата в адсорбционном слое. Тогда через время жизни молекул в адсорбционном слое с помощью уравнения (4) нашли бы теплоту адсорбции, через $t_0$ определили бы частотный множитель $C$ (энтропийную составляющую), а следовательно, и свободную энергию адсорбционного процесса.

Предложенная схема оценки латеральных взаимодействий в кинетической адсорбционной модели реализована на водных растворах двух классов ПАВ — углеводородных и фторированных. Додецилсульфат натрия выбран как наиболее типичный и наиболее изученный представитель углеводородных ПАВ, а аммонийные соли перфторолигоэфиркарбоновых кислот с общей формулой $CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COONH_4$, где $n=0\div3$ (условные названия олигомеров: $n=0$, димер; $n=1$, тример; $n=2$, тетрамер; $n=3$, пентамер) — как представитель фтортензидов. Кинетические зависимости поверхностного натяжения водных растворов ПАВ полу-

**Зависимость коэффициентов $(\sigma_0 - \sigma_p)$, $\sigma_p$, Дж/м²; β, с$^{-1}$; γ кинетического уравнения от степени заполнения поверхности молекулами ФПАВ**

| θ | $(\sigma_0 - \sigma_p)\cdot 10^3$ | $\sigma_p \cdot 10^3$ | β | γ | $(\sigma_0 - \sigma_p)\cdot 10^3$ | $\sigma_p \cdot 10^3$ | β | γ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | димер | | | | тетрамер | | | |
| 0,10 | 2,4 | 69,0 | 0,17 | 1,0 | 2,3 | 68,8 | 0,05 | 0,9 |
| 0,25 | 6,2 | 65,2 | 0,19 | 0,9 | 6,5 | 64,5 | 0,06 | 0,8 |
| 0,50 | 14,2 | 57,2 | 0,29 | 0,9 | 14,0 | 57,1 | 0,098 | 0,6 |
| 0,75 | 21,5 | 49,9 | 0,57 | 0,8 | 21,4 | 50,1 | 0,21 | 0,5 |
| 1,0 | 30,0 | 41,4 | 0,90 | 0,7 | 29,8 | 41,5 | 0,35 | 0,4 |
| | тример | | | | пентамер | | | |
| 0,10 | 2,3 | 69,1 | 0,13 | 0,9 | 2,6 | 69,2 | $0{,}55\cdot 10^{-4}$ | 1,0 |
| 0,25 | 6,5 | 64,9 | 0,15 | 0,8 | 6,9 | 65,4 | $0{,}10\cdot 10^{-3}$ | 1,0 |
| 0,50 | 14,0 | 57,4 | 0,20 | 0,7 | 14,3 | 61,4 | $0{,}33\cdot 10^{-3}$ | 1,0 |
| 0,75 | 21,4 | 50,0 | 0,31 | 0,6 | 21,3 | 57,4 | $0{,}22\cdot 10^{-2}$ | 0,8 |
| 1,0 | 29,8 | 41,6 | 0,51 | 0,5 | 29,9 | 53,9 | $0{,}34\cdot 10^{-1}$ | 0,7 |

чены методом Вильгельми. Определение коэффициента β из экспериментальной зависимости $\sigma = f(\tau)$ проведено по уравнению (3) методом наименьших квадратов прямой минимизацией среднеквадратичного отклонения σ в диапазоне γ от 0 до 1 с шагом 0,1.

Параметр γ уравнения (3) для додецилсульфата натрия при его адсорбции на границе жидкость — газ по данным [8] показан на рис. 1. Здесь же по данным Сасаки [9] приведены значения коэффициента активности додецилсульфата натрия, полученные потенциометрическим методом. Симбатность зависимостей коэффициентов γ, полученных независимыми способами, и близость их абсолютных значений могут служить наглядным подтверждением физического смысла коэффициента γ в кинетическом уравнении (3) как коэффициента активности, являющегося одновременно и мерой нормальных межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое, а разность $(1-\gamma)$ — мерой тангенциальных взаимодействий.

На примере фторированных олигомерных ПАВ (ФПАВ) количественно прослежено изменение латеральных взаимодействий в гомологическом ряду ПАВ, для чего в соответствии с предложенной схемой на основе кинетических параметров адсорбции (таблица) выполнены расчеты термодинамических характеристик латеральных взаимодействий молекул исследуемых ФПАВ в адсорбционном слое (рис. 2). Отметим, что для определения энтропийного параметра $C$ по (7) необходимо знать период молекулярных колебаний $t_0$. Для простейших молекул значения этой величины колеблются в диапазоне $10^{-16}$—$10^{-12}$ с [1]. Порядок величины $t_0$ для молекул исследуемых в работе ФПАВ неизвестен и определен нами по (4) с использованием значений времени адсорбции $t$ из кинетических уравнений (таблица) и теплотам адсорбции, найденным по уравнению изостеры (димер — 15,0; тример — 7,0; тетрамер — 4,0, пентамер — 0,6 кДж/моль).

Латеральные взаимодействия для исследуемых фтортензидов заметно проявляются при $\theta > 0{,}5$, возрастая при переходе к более высоким гомологам. Для этого класса соединений характерно, что с заполнением адсорбционного слоя из двух термодинамических факторов преимущественный вклад в свободную энергию латеральных взаимодействий вносит теплота этих взаимодействий. Теплота латеральных взаимодействий может быть

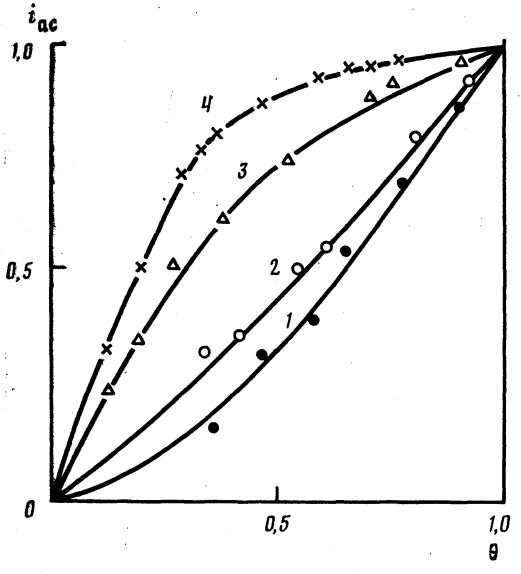



Рис. 3

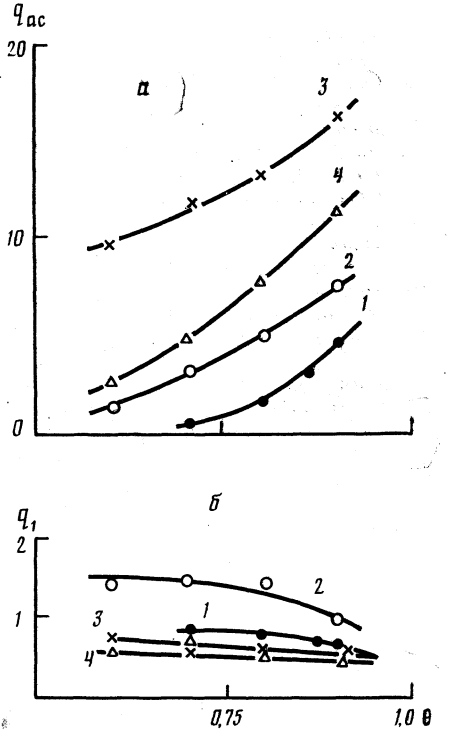



Рис. 4

**Рис. 3.** Зависимости степени ассоциации $i_{ac}$ молекул от степени заполнения адсорбционного слоя θ: *1* – димера, *2* – тримера, *3* – тетрамера, *4* – пентамера

Рис. 4. Вклады (кДж/моль) ассоциированных комплексов $q_{ac}$ (*а*) и единичных молекул $q_1$ (*б*) в теплоту латеральных взаимодействий молекул: *1* – димера, *2* – тримера, *3* – тетрамера, *4* – пентамера

обусловлена взаимодействием единичных молекул (дальнодействующие взаимодействия) и ассоциированных комплексов (короткодействующие взаимодействия), которые можно определить из модели двумерного ассоциированного ван-дер-ваальсова газа [10, 11]. С использованием значений степеней ассоциации $i_{ac}$ (рис. 3), рассчитанных по данной модели, выделены вклады в теплоту латеральных взаимодействий единичных молекул $q_1$ и ассоциированных комплексов $q_{ac}$ (рис. 4). Как видно, по мере заполнения адсорбционного слоя доля вклада единичных молекул адсорбата в латеральные взаимодействия быстро уменьшается и при высоких заполнениях становится ничтожно малой. Ассоциация же начинает проявляться уже при весьма незначительных степенях заполнения и интенсивно увеличивается по мере заполнения адсорбционного слоя от димера к тетрамеру, а для пентамера незначительно снижается. Так, для заполнения 0,7 вклад ассоциации в теплоту латеральных взаимодействий для первых двух гомологов составляет ~60%, для тетрамера и пентамера — 95%.

Таким образом, кинетическая модель адсорбции ПАВ из растворов позволяет провести и качественную, и количественную оценку межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое.

## Список литературы


1. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
2. *Товбин Ю. К.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2728.
3. *Брунауэр С., Коуплэнд Л., Кантро Д.* // Межфазовая граница: газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 77.
4. *Жигач К. Ф., Ребиндер П. А.* // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 1. С. 94.
5. *Френкель Я. И.* // Успехи физ. наук. 1938. Т. 20. № 1. С. 84.
6. *Эткинс П.* Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1. 580 с.
7. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
8. *Neumann A. W., Tanner W.* // Tenside. 1967. V. 4. P. 220.
9. *Sasaki T.* // Тр. Международного конгресса по ПАВ. М.: Внешторгиздат, 1978. Т. 2. № 1. С. 52.
10. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. С. 233.
11. *Березин Г. И., Киселев А. В.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 8. С. 1987.



Академия наук БССР
Институт общей и неорганической химии
Минск



Поступила в редакцию
20.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

УДК 532.6+541.8

© 1991 г.

*Щербаков Л. М., Самсонов В. М., Новоселов А. Р.*

# ТОЧЕЧНЫЙ КОНТАКТ И ЛИНЕЙНЫЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА КАК НЕАВТОНОМНЫЕ ФАЗЫ, ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ СМАЧИВАНИЯ И ГЕТЕРОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Показано, что не только периметр смачивания, но и точечный контакт между малой сферической каплей и поверхностью твердого тела обладают «избыточной» свободной энергией отрицательного знака (оценки для систем с дисперсионным взаимодействием). Установлено, что отрицательность свободной энергии и энтропии точечного контакта определяет протекание первичного акта смачивания, а отрицательность свободной энергии периметра смачивания указывает на возможность безбарьерной нуклеации на плоской стенке.

Микрогетерогенная система обладает некоторым «избытком» свободной энергии по сравнению со своим термодинамическим пределом (т. е. системой из соответствующих массивных фаз). Восходящее к Гиббсу представление о поверхностных избытках стало в настоящее время общепризнанным. Однако при термодинамическом описании в духе теории Гиббса ряда поверхностных явлений возникает необходимость интерпретации линейных и даже точечных (в макроскопическом смысле) границ раздела как своеобразных неавтономных фаз.

Еще в 1964 г. одним из авторов [1] было отмечено, что не только ребру кристалла, но и периметру смачивания должна отвечать некоторая удельная избыточная энергия $\varkappa$. Учет ее изменяет величину равновесного краевого угла

$$\cos\theta_p = \cos\theta_p^{(\infty)} - \varkappa(r_L^{(p)})/\sigma^{lg}r_L^{(p)}. \qquad (1)$$

Здесь $\theta_p^{(\infty)}$ — значение равновесного краевого угла, определяемое уравнением Юнга; $\sigma^{lg}$ — удельная свободная поверхностная энергия жидкости на границе с газом; $r_L^{(p)}$ — равновесный радиус разделяющей линии, к которой относится данное значение $\varkappa$.

Однако в то время указанный эффект не был оценен должным образом, поскольку предполагалось $\varkappa>0$, так что эффект сводился лишь к некоторому росту величины $\theta_p$ с уменьшением радиуса капли (компенсируемому в известной мере капиллярными эффектами II рода, т. е. уменьшением значения $\sigma^{lg}$). Позднее появился ряд данных [2—4] о возможности значений $\varkappa<0$, что приводит к ряду интересных выводов, о которых речь идет ниже.

Необходимость рассмотрения энергии точечного контакта становится понятной, если обратиться к первичному акту смачивания, т. е. к трансформации точечного (с макроскопической точки зрения) контакта между малой сферической каплей жидкости ($l$) и поверхностью твердого тела ($s$) в межфазную поверхность $sl$. Действительно, при $r_L\to 0$ понятие периметра смачивания становится физически неадекватным, так что более уместно

рассматривать энергию точечного контакта $\xi$, определив ее соотношением

$$\xi = \lim_{r_L \to 0} [\varkappa(r_L) L + \sigma^{sl} \pi r_L^2] = \lim_{r_L \to 0} 2\pi r_L \varkappa(r_L), \qquad (2)$$

где $L = 2\pi r_L$ — длина разделяющей линии.

Воспользуемся далее H-теоремой (принципом Больцмана) [5, 6] применительно к системе «малая капля нелетучей жидкости — химически инертная подложка — газ», рассматриваемой как изотермическая, закрытая и механически изолированная. При $r_L \simeq 0$ и $r_L \simeq r_\xi^{(p)}$ (т. е. для случаев, когда можно пренебречь градиентами давлений в объеме капли) получим для производства свободной энергии $F$ указанной системы [7]

$$\dot{F} = -2\pi \left( r_L \Delta\sigma - \varkappa(r_L) - r_L \frac{\partial \varkappa}{\partial r_L} \right) \frac{dr_L}{dt} \leqslant 0, \qquad (3)$$

где $\Delta\sigma = \sigma^{lg}(\cos\theta_\infty^{(p)} - \cos\theta)$ — напряжение смачивания ($\theta$ — динамический контактный угол). Для первичного акта смачивания из (3) имеем

$$\dot{F}(0) = \lim_{r_L \to 0} \left[ \varkappa(r_L) + r_L \frac{\partial \varkappa}{\partial r_L} \right] \dot{r}_L(0) < 0. \qquad (4)$$

Простейшая зависимость $\varkappa(r_L)$, удовлетворяющая как условию конечности $\xi$ (см. (2)), так и конечности предела $\varkappa_\infty = \lim_{r_L \to \infty} \varkappa(r_L)$, имеет вид

$$\varkappa(r_L) = \varkappa_\infty + \xi / 2\pi r_L. \qquad (5)$$

Из анализа соотношений (2), (4) и (5) следует, что первичный акт смачивания ($\dot{r}_L(0) > 0$) имеет место лишь при

$$\varkappa(r_L) < 0, \quad \xi < 0.$$

Для количественной оценки величины $\xi$ примем дисперсионный характер взаимодействия между каплей и подложкой. Тогда, используя термодинамическую теорию возмущений [8, 9] и потенциал стенки $U(h) = -C_3/h^3 - C_4/h^4 - \ldots$ [10], находим для $\xi$ разложение по степеням $R^{-1}$ ($R$ — радиус капли)

$$\xi = -\pi n^l \left\{ C_3 \int_0^{\pi - \theta'} \frac{\sin\theta \, d\theta}{(\cos\theta + 1)^3} + \left[ C_4 \int_0^{\pi - \theta'} \frac{\sin\theta \, d\theta}{(\cos\theta + 1)^4} \right] \frac{1}{R} + \ldots \right\}. \qquad (6)$$

Здесь $n^l = N^l / V^l$ — концентрация частиц в капле, а $\theta'$ — малая (но существенная для конечного результата) поправка, учитывающая, что расстояние $h$ нахождения молекулы жидкости от подложки не может быть меньше характерного линейного параметра $a$. В случае макроскопической капли ($R \gg a$) выражение (6) упрощается, принимая вид

$$\xi \simeq -2\pi n^l C_3 R / a. \qquad (7)$$

Для системы аргон ($l$) — кремний ($s$) величины $a = 3{,}5 \cdot 10^{-10}$ м, $C_3 = 20{,}18 \cdot 10^{-50}$ Дж·м$^3$ [10]. Полагая $R = 10^{-3}$ м, находим $\xi \simeq -10^{-14}$ Дж.

Простейшая грубая оценка величины линейной энергии $\varkappa_\infty$ может быть произведена на основе тех соображений, что точечному (с континуальной точки зрения) контакту соответствует, вообще говоря, некоторая микроскопическая площадка $A_{\text{мин}}^{sl} = \pi r_{\text{мин}}^2$, радиус которой определяется,

в свою очередь, линейным параметром $a$. Учитывая это, вместо строгого определяющего соотношения (2) для $\xi$ можно записать

$$\xi \simeq \varkappa(r_{\text{мин}}) L_{\text{мин}} + \sigma^{sl} A^{sl}_{\text{мин}}.$$

Выражая отсюда $\varkappa(r_{\text{мин}})$ и сравнивая результат с (5), находим

$$\varkappa_\infty \simeq -\sigma^{sl} r_{\text{мин}}/2.$$

Полагая, что $r_{\text{мин}}=a/2$, $\sigma^{sl}=0{,}1$ Дж/м$^2$, находим, что $\varkappa_\infty \simeq -10^{-11}$ Дж/м, что согласуется с оценками В. М. Старова и Н. В. Чураева [3, 11].

Более точную, но согласующуюся с предыдущей, оценку линейной энергии можно провести, исходя из рассмотрения избыточной свободной энергии $\psi$ капли, включающей энергию всех неавтономных фаз. Выражение для $\psi$, найденное также с привлечением термодинамической теории возмущений здесь не выписывается ввиду его громоздкости (см. [12]). Энергию точечного контакта определим соотношением

$$\xi = \lim_{\theta \to \pi} [\psi - 4\pi R^2 \sigma^{lg}], \tag{8}$$

эквивалентным (2), но отвечающим другому способу расчета величины $\xi$. После преобразований получим

$$\xi = -\frac{\pi^2 B^{sl} n^l n^s}{12a^2} 3aR \left[1 - \frac{2}{3}\frac{a}{R} \ln \frac{2R}{a} - \frac{1}{6}\frac{a}{R} + \ldots\right]. \tag{9}$$

Для макроскопической капли $a \ll R$, поэтому

$$\xi \simeq -\frac{\pi^2 B^{sl} n^l n^s}{12a^2} 3aR, \tag{10}$$

что совпадает при $C_3 = \pi B^{sl} n^s/8$ с (7).

Константу Гамакера $C_3$ (или $B^{sl}$) можно выразить через поверхностные свободные энергии:

$$\frac{\pi B^{sl} n^l n^s}{12a^2} = \sigma^{lg} + \sigma^{sg} - \sigma^{sl}.$$

Тогда выражение (10) примет вид

$$\xi \simeq -3\pi(\sigma^{lg} + \sigma^{sg} - \sigma^{sl}) Ra. \tag{11}$$

Оценка $\xi$ по формуле (11) дает тот же порядок величины, что и выражение (7).

Нетрудно показать, что энтропия точечного контакта

$$\eta = -\partial\xi/\partial T \simeq 2\pi C_3 R (\partial n^l/\partial T)/a < 0,$$

что отвечает выделению теплоты смачивания при его образовании.

Проведенное рассмотрение достаточно убедительно показывает, что точечный контакт, подобно межфазным поверхностям, может быть охарактеризован избыточными термодинамическими функциями $\xi$, $\eta$ и др., т. е. может рассматриваться как своеобразная неавтономная фаза.

Полагая в (3) поток $\dot{r}_i$ и сопряженную с ним обобщенную силу равными нулю, получим условие равновесия

$$\cos\theta^{(p)} = \cos\theta^{(p)}_\infty - \frac{\varkappa(r_L^{(p)})}{r_L^{(p)} \sigma^{lg}} - \frac{1}{\sigma^{lg}} \frac{\partial \varkappa}{\partial r_L^{(p)}}, \tag{12}$$

обобщающее (1) с учетом зависимости $\varkappa$ от $r_L$ (впервые соответствующую поправку ввел Русанов [13]).

Учет линейной энергии периметра смачивания сказывается и на работе гетерогенного зарождения $W$ на плоской подложке. Следуя [1], можно записать

$$W = -\frac{\Delta\mu}{v^l} V^l + \sigma^{lg} A^{lg} + (\sigma^{sl} - \sigma^{sg}) A^{sl} + \varkappa L \qquad (13)$$

($\Delta\mu = \mu^g - \mu^l$ – разность химических потенциалов, а $v^l$ – удельный объем капли в расчете на 1 частицу). Принимая однородность подложки, можно считать каплю осесимметричной, что позволяет записать функционал (13) в явном виде. Решая полученную вариационную задачу (см. [1]), приходим к уравнению Остроградского – Эйлера, которое после преобразований дает соотношение

$$\Delta\mu / v^l = 2\sigma^{lg} / R \qquad (14)$$

($R$ – средний радиус кривизны поверхности). Поскольку (13) варьируется при $p$, $T$=const (а следовательно, и $\Delta\mu$=const), то из (14) следует, что равновесная капля имеет форму сферического сегмента. Подстановка (14) в (13) и использование элементарных геометрических соотношений дает для работы образования равновесного или критического (индекс *) зародыша [14]

$$W^* = {}^1/_3 \pi R^{*2} \sigma^{lg} (\beta - 3\tilde{\varkappa} \sin\theta^{(p)}) / R^*. \qquad (15)$$

Здесь $\beta = 2 - 3\cos\theta^{(p)} + \cos^3\theta^{(p)}$, а $\tilde{\varkappa} = |\varkappa| / \sigma^{lg}$.

В свою очередь, условие трансверсальности приводит к уравнению (1), которое перепишем в виде

$$\cos\theta^{(p)} = \cos\theta_\infty^{(p)} - \tilde{\varkappa} / R^* \sin\theta^{(p)}. \qquad (16)$$

Из уравнения (15) следует, что для каждого значения $\theta^{(p)}$ (и соответственно – $\theta_\infty^{(p)}$) существует верхняя граница размеров зародыша

$$R_0 = 3\tilde{\varkappa} \sin\theta_0^{(p)} / \beta, \qquad (17)$$

ниже которой $W^* < 0$, что соответствует безбарьерному протеканию нуклеации (см. также [2]). При этом необходимо отметить, что безбарьерный характер процесса имеет место при конечных краевых углах. Иллюстрацией этому служат приведенные ниже значения истинных углов смачивания ($\theta_0$, град) для капель предельного размера ($R_0$, см) при безбарьерной нуклеации (принято $\tilde{\varkappa} = 10^{-7}$ м):

| $\theta_\infty$ | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| $R_0$ | $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ | $9{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| $\theta_0$ | 4,4 | 8,1 | 16,3 | 24,4 | 41,0 |

**Список литературы**


1. *Щербаков Л. М., Рязанцев П. П.* // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 26.
2. *Шелудко А., Тошев Б. В., Платиканов Д.* // Современная теория капиллярности: К 100-летию теории капиллярности Гиббса. Л.: Химия, 1980. С. 274.
3. *Старов В. М., Чураев Н. В.* // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 4. С. 703.
4. *Шелудко А.* Коллоидная химия. М.: Мир, 1984. 319 с.
5. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
6. *Стратонович Р. Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985. 480 с.

7. *Самсонов В. М.* // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: Изд-во КГУ, 1989. С. 91.
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. С. 113.
9. *Щербаков Л. М.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. С. 388.
10. *Бараш Ю. С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
11. *Дерягин В. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
12. *Новоселов А. Р.* // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: Изд-во КГУ, 1987. С. 100.
13. *Русанов А. И.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 704.
14. *Щербаков Л. М.* Введение в кинетику фазовых превращений. Калинин: Изд-во КГУ, 1981. 97 с.

Тверской государственный
университет

Поступила в редакцию
20.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ*

УДК 543.544; 547.455.632

© 1991 г.

*Купцевич Ю. Е., Горячева Н. А., Кулигина Н. В., Гулюк Н. Г., Ладур Т. А.*

# ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ВОДОРОДА НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ И ФРУКТОЗЫ НА КАТИОНИТАХ В КАЛЬЦИЕВОЙ ФОРМЕ

На основе исследования влияния ионов $H^+$ на разделение глюкозы и фруктозы на катионите в Са-форме при различных скоростях подвижной фазы и температурах предложена модель процессов, протекающих в хроматографической колонке. Показано, что с ростом примеси Н-формы эффективность хроматографической колонки, характеризуемая величиной ВЭТТ, возрастает, а селективность хроматографического процесса разделения, характеризуемая коэффициентом разделения, снижается. Установлено, что оптимальное содержание Н-формы составляет 5%.

Глюкоза и фруктоза образуют в водных растворах смесь из нескольких таутомеров. Например, при 20° С в водном растворе глюкозы присутствуют 63,8% β-D-глюкопиранозы и 36,2% α-D-глюкопиранозы, а в случае фруктозы — 76,4% β-D-фруктопиранозы, 19,5% β-D-фруктофуранозы и 4,1% α-D-фруктофуранозы [1]. Механизм хроматографического разделения глюкозы и фруктозы на катионитах в Са-форме заключается в образовании координационных связей молекулами таутомеров углеводов с катионами кальция; образующиеся при этом комплексы глюкозы менее прочны, чем комплексы фруктозы. Как показано в [2, 3], прочность комплексов таутомеров глюкозы и фруктозы с катионами кальция убывает в следующем порядке: α-D-фруктофураноза > β-D-фруктофураноза > β-D-фруктопираноза > α-D-глюкопираноза > β-D-глюкопираноза.

Наличие таутомеров при хроматографическом разделении углеводов на катионитах приводит к ряду необычных эффектов, в том числе к изменению температурной зависимости разрешения пиков глюкозы и фруктозы при изменении скорости подвижной фазы [4]. Как известно [5], ионы $H^+$ резко ускоряют мутаротацию углеводов. Аналогичное воздействие оказывает примесь триэтиламина, добавление которого приводило к сужению пиков глюкозы и фруктозы при их хроматографическом разделении на катионите [6]. В процессе адсорбции углеводов на катионитах равновесное соотношение таутомеров глюкозы и фруктозы, видимо, нарушается вследствие различий в степени прочности их комплексов с катио-

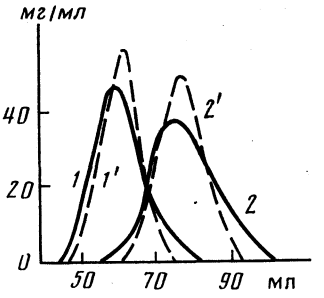



Рис. 1

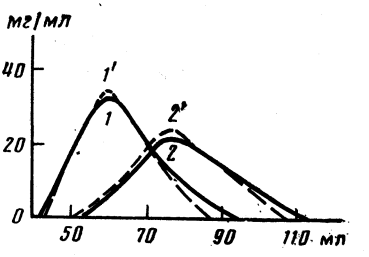



Рис. 2

Рис. 1. Хроматограммы глюкозы (*1*, *1'*) и фруктозы (*2*, *2'*) на смоле КУ-2×4 в Са-форме (*1*, *2*) и в Са-форме с 10% Н-формы (*1'*, *2'*) при 20° С и скорости подвижной фазы 0,12 см/мин. Колонка 18×2,5 см

Рис. 2. Хроматограммы глюкозы (*1*, *1'*) и фруктозы (*2*, *2'*) на смоле КУ-2×4 в Са-форме (*1*, *2*) и в Са-форме с 10% Н-формы (*1'*, *2'*) при 20° С и скорости подвижной фазы 0,84 см/мин. Колонка 18×2,5 см

нами кальция. Таким образом, наличие части смолы в водородной форме может оказать заметное влияние на результаты и эффективность хроматографического разделения углеводов.

Цель данной работы заключается в изучении влияния ионов $H^+$ на процессе хроматографического разделения глюкозы и фруктозы на катионитах в кальциевой форме и поиске оптимального содержания примеси Н-формы смолы.

## Экспериментальная часть

В работе использовали хроматографические колонки фирмы «Ватман» (Англия), катионит КУ-2×4 с зернением 0,25 – 0,35 мм. Подачу подвижной фазы (воды) осуществляли насосом «ММС» (ЧСФР). Измерение концентраций углеводов проводили с помощью рефрактометра ИРФ-23 (СССР) и поляриметра А1-ЕПО (СССР) с проточными кюветами объемом по 50 мкл, соединенными последовательно. Расчет концентраций проводили по формуле

$$c_{гл}=0{,}635c+0{,}24(S/2L), \qquad (1)$$

(где $c$ – общая концентрация по рефрактометру, г/100 мл; $S$ – показание поляриметра в градусах сахарной шкалы; $L$ – длина кюветы поляриметра в дм), полученной эмпирическим путем Э. Х. Сиймером (Таллиннский политехнический институт).

Концентрацию фруктозы определяли как разность между общей концентрацией и концентрацией глюкозы ($c_{гл}$). Расчет коэффициентов распределения, разделения и других параметров описан в [7]. Максимальная ошибка экспериментов 4%. Кальциево-водородную форму катионита получали смешиванием смолы, полностью переведенной в Са-форму, с исходным катионитом в Н-форме [8].

## Обсуждение результатов

Вначале были проведены эксперименты по исследованию влияния примеси ионов $H^+$ на хроматографическое разделение глюкозы и фруктозы при 20° С. Полученные хроматограммы представлены на рис. 1 и 2. Как видно на рис. 1, при низких скоростях подвижной фазы введение в катионит ионов $H^+$ приводит к существенному изменению хроматограммы: пики сужаются и, несмотря на снижение коэффициента разделения от 1,78 до 1,57, выход чистых глюкозы и фруктозы возрастает от 25 и 32% до 60 и 68% соответственно. При повышенных скоростях подвижной фазы примесь ионов $H^+$ мало влияла на форму пиков, что приводило лишь к небольшому увеличению выходов чистых углеводов (рис. 2). Аналогичные

**Влияние скорости подвижной фазы ($v$, см/мин) на коэффициенты распределения $K_d^г$ и $K_d^ф$ и разделения ($\alpha$) глюкозы и фруктозы**

| $v$ | $K_d^г$ | $K_d^ф$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|
| 0,12 | 0,27 | 0,39 | 1,46 |
| 0,31 | 0,26 | 0,40 | 1,55 |
| 0,61 | 0,25 | 0,41 | 1,68 |
| 0,84 | 0,24 | 0,41 | 1,73 |

*Примечание.* Параметры рассчитаны для пиков, полученных отдельно и наложенных на одну хроматограмму.

эксперименты при 65° С показали, что в этом случае указанный эффект проявляется значительно слабее (выход чистых сахаров увеличивался на 8—10%).

При наличии примеси ионов $H^+$ положение пика глюкозы заметно сдвигается (рис. 1). Коэффициент распределения ($K_d$) глюкозы при 20° С и скорости подвижной фазы 0,12 см/мин на КУ-2×4(Са) составлял 0,27, а на КУ-2×4(Са) с 10% Н-формы — 0,32. Незначительное изменение $K_d$ наблюдалось и для фруктозы: 0,48 и 0,50 соответственно. Данный эффект является ключевым в понимании процессов, происходящих в слое катионита при введении некоторой доли Н-формы.

Рассмотрим этот процесс на примере глюкозы. Мы предполагаем, что наиболее вероятна следующая картина. В слой катионита поступает исходный раствор глюкозы, содержащий равновесную смесь двух изомеров: α-D- и β-D-глюкопираноз. При прохождении раствора через колонку образуются слабые комплексы изомеров глюкозы с катионами кальция, причем α-D-глюкопираноза удерживается дольше, чем β-D-глюкопираноза. Следовательно, в фазе раствора нарушается равновесное соотношение между изомерами и немедленно начинается процесс мутаротации, который стремится восстановить нарушенное равновесие. Однако мутаротация глюкозы проходит очень медленно, в основном процесс заканчивается за 3 часа [3]. Дополнительный эффект, по-видимому, оказывают процессы адсорбции — десорбции изомеров глюкозы на сорбенте, которые приводят к возрастанию доли α-аномера.

Косвенно наличие этого процесса подтверждается сдвигом равновесия в сторону α-аномера при введении в водный раствор D-глюкозы раствора хлористого кальция [9].

Чем больше скорость подвижной фазы, тем больше в растворе содержание β-D-глюкопиранозы, которая удерживается сорбентом слабее, и соответственно суммарный пик глюкозы при высоких скоростях подвижной фазы должен появляться раньше, чем при низких скоростях подвижной фазы. Это подтверждается данными таблицы: при 0,12 см/мин для глюкозы $K_d$=0,27, а при 0,84 см/мин — 0,24 (на смоле, полностью переведенной в Са-форму). Из данных таблицы видно, что сравнительно небольшие изменения коэффициентов распределения глюкозы и фруктозы приводят к заметному изменению коэффициента разделения.

Сравнение данных таблицы и результатов, приведенных выше, показывает, что наложение пиков глюкозы и фруктозы, полученных отдельно, на одну хроматограмму дает коэффициент разделения, заметно меньший, чем в случае реального процесса разделения. Аналогичный эффект при разделении двухкомпонентной смеси наблюдался в [10] и объяснен в [11]

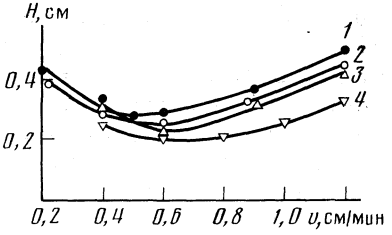



Рис. 3

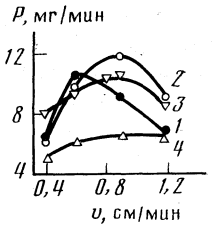



Рис. 4

Рис. 3. Зависимости ВЭТТ от скорости подвижной фазы при 65° С и различных содержаниях Н-формы в смоле: *1* – 0, *2* – 5, *3* – 10, *4* – 20%

Рис. 4. Зависимости производительности хроматографической колонки по фракции фруктозы 90%-ной чистоты (10% глюкозы) от скорости подвижной фазы на смоле КУ-2×4(Са) при 65° С; *1–4* – см. рис. 3

с помощью компьютерной модели. Этот эффект связан с конкуренцией между компонентами смеси при адсорбции на активных центрах сорбента, приводящей к вытеснению слабее удерживаемого компонента сильнее удерживаемым.

Введение в катионит ионов $H^+$ резко ускоряет мутаротацию, и нарушенное после адсорбции на сорбенте равновесие между изомерами глюкозы быстро восстанавливается. Нами получено, что на катионите в Са-форме с 10% Н-формы при 20° С коэффициент распределения глюкозы практически не зависит от скорости подвижной фазы и составляет 0,32. Таким образом, на катионите, содержащем примесь Н-формы, фактор мутаротации теряет свое значение. Коэффициент распределения глюкозы в этом случае выше, чем на катионите, полностью переведенном в Са-форму. Следовательно, в присутствии ионов $H^+$ на сорбенте доля α-аномера в суммарном пике глюкозы возрастает по сравнению с тем, что наблюдается в отсутствие ионов $H^+$, ускоряющих мутаротацию.

Аналогичные процессы происходят и в случае фруктозы, но картина должна быть сложнее, поскольку у фруктозы имеются не два, а три изомера. Однако ввиду большей скорости мутаротации [12] эти процессы влияют на результаты намного меньше.

Следует отметить, что pH среды в колонке с катионитом в Са-форме составляет ~6,3, с примесью 5% Н-формы – 4,1–4,3; 10% Н-формы – ~4,0.

Обнаруженные эффекты мы использовали для оптимизации условий препаративного хроматографического разделения глюкозы и фруктозы на катионите КУ-2×4 (колонка 50×1 см).

Эффективность хроматографической колонки характеризуется величиной ВЭТТ ($H$), а скорость подвижной фазы ($v$), при которой значение $H$ минимально, является оптимальной. При 20° С оптимальная скорость подвижной фазы для хроматографического разделения глюкозы и фруктозы на смоле КУ-2×4(Са) составляет 0,2 [13], а при 65° С (рис. 3) – 0,5 см/мин. Как видно на рис. 3, применение смолы КУ-2×4 в смешанной кальциево-водородной форме для хроматографического разделения глюкозы и фруктозы позволяет увеличить оптимальную скорость подвижной фазы, что связано в большей мере с ускорением мутаротации углеводов, причем величина оптимальной скорости возрастает с увеличением доли Н-формы в смоле, что также видно на рис. 3.

Однако увеличение доли Н-формы в смоле приводило к монотонному снижению коэффициента разделения фруктозы и глюкозы. При 20° С

с возрастанием доли Н-формы от 0 до 20% коэффициент разделения снижался от 1,89 до 1,75, а при 65° С — от 1,48 до 1,27 (при $v$=0,6 см/мин).

Таким образом, увеличение доли Н-формы в смоле приводит к увеличению эффективности хроматографической колонки и снижению селективности хроматографического разделения сахаров, характеризуемой величиной коэффициента разделения. Это означает, что должно существовать некоторое оптимальное содержание Н-формы в смоле, при котором эффективность колонки еще достаточно высока, а селективность разделения еще не слишком мала.

Наличие такого оптимума можно найти с помощью зависимости производительности колонки по определенному продукту (в данном случае высокофруктозная фракция, содержащая 90% фруктозы и 10% глюкозы) от скорости подвижной фазы при различных количествах Н-формы на катионите в Са-форме. Полученная зависимость представлена на рис. 4.

Как видно на рис. 4, при использовании катионита КУ-2×4, полностью переведенного в Са-форму, максимум производительности наблюдался при скорости подвижной фазы 0,6 см/мин, а при использовании того же катионита с примесью Н-формы он постепенно смещался с ростом доли Н-формы в сторону больших скоростей подвижной фазы. В то же время абсолютная величина максимума производительности была наибольшей при содержании 5% Н-формы.

Следовательно, оптимальное содержание Н-формы, при котором производительность колонки по продукту максимальна, составляет 5%. При 20° С производительность колонки за счет перехода от смолы, полностью переведенной в Са-форму, к смоле с 5% Н-формы возрастала в ~2 раза, а при 65° С — на 8—10%.

### Список литературы


1. *Купцевич Ю. Е., Ларионов О. Г., Стальная И. Д. и др.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 510.
2. *Купцевич Ю. Е., Пронин А. Я., Ларионов О. Г.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2499.
3. *Купцевич Ю. Е., Ларионов О. Г., Пронин А. Я.* // Там же. 1989. Т. 63. С. 2716.
4. *Купцевич Ю. Е., Ларионов О. Г., Пронин А. Я.* // Там же. 1989. Т. 63. С. 2719.
5. *Boehringer C. F.* Брит. пат. 1085696 (1967).
6. *Verhaar L. A. T., Kuster B. F. M.* // J. Chromatogr. 1981. V. 210. P. 279.
7. *Купцевич Ю. Е., Тодрес И. М., Стальная И. Д. и др.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1987. № 19. С. 66.
8. *Купцевич Ю. Е., Соседов О. Н., Стальная И. Д. и др.* А. с. 1507799 СССР // Б. И. 1989. № 34.
9. *Franks F., Hall J. K., Irish D. E., Mills K.* // Carbohydr. Res. 1986. V. 157. P. 53.
10. *Newburger J., Liebes L., Colin H., Guiochon G.* // Separation Sci. Technol. 1987. V. 22. P. 1933.
11. *Guiochon G., Ghodbane S.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 3682.
12. *Shallenberger R. S.* // Pure Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 1409.
13. *Купцевич Ю. Е.* Физико-химические аспекты хроматографического разделения глюкозы и фруктозы: Дис.... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1988. 140 с.



Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва



Поступила в редакцию
21.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## *КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ*

УДК 541.183+534.2

© 1991 г.

*Дежкунов Н. В., Корнев А. П.*

# ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

На основании экспериментальных данных по воздействию ультразвука на электродный потенциал в водных растворах проанализированы возможные механизмы эффекта и сделан вывод, что в отсутствие коррозионных процессов основным фактором изменения электродного потенциала под влиянием ультразвука является действие акустических течений и кавитации на двойной электрический слой.

Переменный потенциал, возникающий при воздействии ультразвука на поляризованные электроды в различного рода электрохимических системах, исследовался многими авторами достаточно подробно [1—3], в частности в связи с разработкой и применением электрохимических преобразователей информации [3]. В последнее время показано, что в ультразвуковом поле кроме переменного возможно также генерирование постоянного потенциала на неполяризованных электродах [4, 5]. Цель данной работы — исследование механизма и основных закономерностей этого эффекта.

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Ультразвуковые колебания на частотах 22 и 44 кГц возбуждали магнитострикционными преобразователями. Градуировку преобразователей по амплитуде колебаний выполняли с помощью лазерного интерферометра. Электроды впаивали коаксиально в стеклянные трубки, чтобы исключить влияние потенциала на границе жидкость — газ на результаты измерений, т. е. контакт с жидкостью осуществляли на торцевой поверхности диаметром 2 мм. Постоянную разность потенциалов $\Delta\varphi$, возникающую под действием ультразвука между исследуемым электродом и электродом сравнения, измеряли высокоомным вольтметром потенциостата П-5827М и записывали самописцем Н-306. Электрод сравнения изолировали от воздействия ультразвука. В качестве электродов сравнения использовали металл исследуемого электрода или хлорсеребряный электрод. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с точностью ±0,25 К.

Основные результаты, характеризующие главные закономерности воздействия ультразвука на электродный потенциал, представлены на рис. 2—4, где использованы следующие обозначения: $l$ — расстояние электрод — излучатель; $t_1$ — момент возбуждения ультразвуковых колебаний; $A$ —

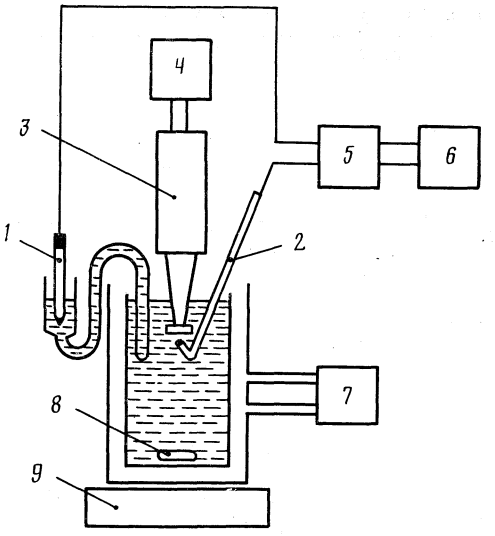



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: *1* — электрод сравнения, *2* — исследуемый электрод, *3* — магнитострикционный преобразователь, *4* — блок питания, *5* — высокоомный вольтметр, *6* — самописец, *7* — термостат, *8* и *9* — магнитная мешалка

амплитуда колебаний преобразователя; $f$ — частота ультразвука; стрелкой отмечен момент выключения ультразвука. Знак минус величины $\Delta\varphi$ означает, что потенциал электрода под действием ультразвуковых колебаний становится более отрицательным по сравнению с исходным состоянием, плюс — более положительным.

Ввиду того, что не было обнаружено отличий в характерах зависимостей $\Delta\varphi(t)$, для частот 22 и 44 кГц в данной работе приведены зависимости только для частоты 44 кГц. Из рис. 2 следует, что при одних и тех же амплитудах колебаний излучателя величина $\Delta\varphi$ может изменяться в несколько десятков раз в зависимости от материала электрода (рис. 2) и свойств раствора (рис. 3). Максимальные величины получены на алюминии в дистиллированной воде — до 0,7 В.

На характер зависимости $\Delta\varphi(t)$ (рис. 4, *а*) влияет и амплитуда колебаний излучателя. При малых амплитудах, в частности в докавитационном режиме, значение $\Delta\varphi$ плавно растет, стремясь к некоторой предельной величине (рис. 4, *а*, кривая *1*). При больших амплитудах (порядка порога кавитации и выше) $\Delta\varphi$ скачком достигает максимального значения и затем мало меняется с течением времени (рис. 4, *а*, кривые *2*, *3*). Абсолютная величина $\Delta\varphi$ по мере роста амплитуды колебаний вначале увеличивается, достигает максимума, и затем может уменьшаться (рис. 4, *а*). В зависимости от расстояния между излучателем и электродом концентрации раствора может изменяться не только характер зависимости, но и знак приращения $\Delta\varphi$ (рис. 3, 4, *б*). Увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению величины приращения потенциала $\Delta\varphi$ (рис. 3, 5).

Если электрод находится на значительном удалении от излучателя (вне кавитационной области), знак приращения потенциала под действием ультразвука $\Delta\varphi_{уз}$ совпадает со знаком приращения $\Delta\varphi_г$, возникающего за счет гидродинамического перемещения раствора с помощью магнитной мешалки. На малых же расстояниях при интенсивностях выше порога кавитации знаки приращений $\Delta\varphi_{уз}$ и $\Delta\varphi_г$ не всегда совпадают. При интенсивностях ниже порога кавитации знаки величин $\Delta\varphi_{уз}$ и $\Delta\varphi_г$ совпадают независимо от положения электрода в звуковом поле.

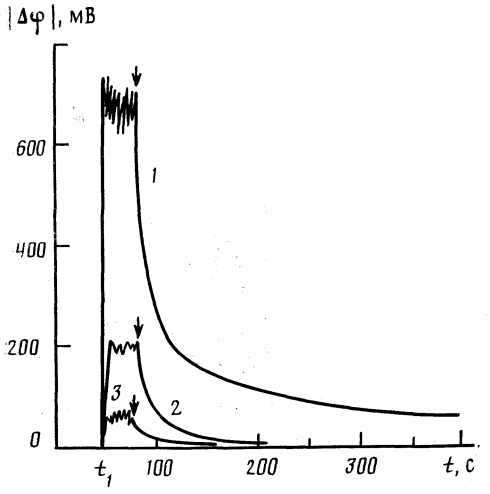



Рис. 2

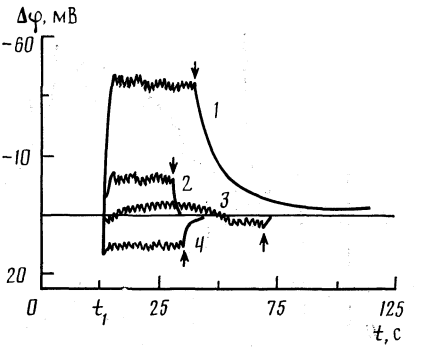



Рис. 3

Рис. 2. Зависимости приращения потенциала Δφ от времени ультразвукового воздействия для различных металлов в дистиллированной воде: *1* — алюминий, *2* — медь, *3* — цинк; $A=2$ мкм, $l=2$ мм

Рис. 3. Зависимости Δφ от времени ультразвукового воздействия для медного электрода в дистиллированной воде (*1*) и в растворах $CuSO_4$ концентрации 0,25 (*2*) и 0,5 (*3*), 1 М (*4*); $A=5$ мкм, $l=2$ мм

Анализ факторов, определяющих электродный потенциал, и эффектов, вызываемых мощными ультразвуковыми колебаниями [6—8], позволяет выделить следующие возможные механизмы ультразвукового воздействия на потенциал электрода:

1) изменение концентрации ионов в растворе;

2) изменение энергетического состояния электронов в объеме металла, выражающееся в изменении работы выхода электронов;

3) акустоэлектрический эффект — взаимодействие электронов проводимости с фононами в объеме электрода, проявляющееся в переносе электронов бегущей волной в направлении ее распространения [8];

4) влияние на скорость анодных и катодных реакций на поверхности электрода за счет ускорения естественного диффузионного процесса и частичного разрушения поверхности;

5) унос ионов из двойного электрического слоя акустическими течениями и его разрушение под действием кавитации.

Рассмотрим каждый из этих факторов более подробно. Известно, что под действием ультразвука может уменьшаться значение pH раствора, т. е. увеличиваться концентрация ионов водорода в растворе [9]. Увеличение концентрации ионов металла возможно за счет разрушающего и диспергирующего действия кавитации на поверхность электрода. Для оценки изменения концентрации ионов водорода под действием ультразвука измерялся pH растворов. Для измерения pH использовался иономер ЭВ-74. В результате установлено, что для условий, в которых проводились эксперименты, максимальные приращения pH наблюдаются в дистиллированной воде и достигают 0,07 pH. Если учесть, что изменение pH на единицу приводит к изменению потенциала на величину ~50 мВ [6], то максимум вклада за счет этого фактора в дистиллированной воде составляет

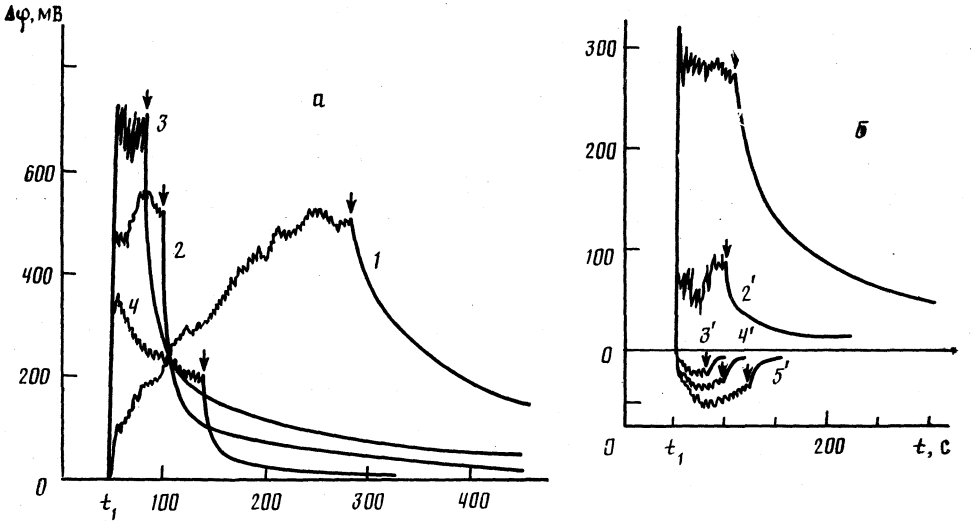



Рис. 4. Зависимости величин Δφ от времени ультразвукового воздействия для алюминиевого электрода в дистиллированной воде при различных амплитудах колебаний, $l$=2 мм (*а*) и расстояниях электрод — излучатель, $A$=5 мкм (*б*): $A$=0,5 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 5 мкм (*4*); $l$=0,2 (*1'*), 1 (*2'*), 2 (*3'*), 3 (*4'*), 4 см (*5'*)

~4 мВ, что в некоторых случаях более чем на два порядка меньше наблюдаемых экспериментально результатов.

Изменение состояния поверхности металлов (разрушение) в воде и водных растворах может наблюдаться лишь в кавитационном режиме после достаточно длительного воздействия. Инкубационный период составляет от нескольких десятков секунд до нескольких минут в зависимости от кавитационной стойкости материала [10]. Однако, во-первых, приращение потенциала Δφ возникает практически одновременно с включением ультразвуковых колебаний (рис. 2) и, кроме того, Δφ может достигать значительных величин и при весьма малых интенсивностях в докавитационном режиме (рис. 4, *а*, кривая *1*), когда исключено какое-либо разрушающее действие на поверхность электрода. Вместе с тем очевидно, что изменение потенциала электрода при многократном озвучивании за счет интенсивного воздействия кавитации на поверхность электрода, ее модификации и разрушения является реальным фактором. Для его устранения электрод зачищался непосредственно перед экспериментом.

Таким образом, на основании изложенного можно сделать вывод, что изменение концентрации ионов в ультразвуковом поле в проведенных экспериментах не может вносить сколько-нибудь существенного вклада в изменение электродного потенциала.

Изменение энергетического состояния заряженных частиц в объеме металла под действием переменных деформаций должно проявляться прежде всего в изменении работы выхода электронов $\varphi_в$. Однако результаты работы [11], в которой исследовалось изменение работы выхода электронов при деформации образцов молибдена и тантала с атомно-чистыми поверхностями, полученными в условиях ультравакуума, показали, что изменения работы выхода за счет деформаций весьма незначительны и находятся на уровне ошибки измерений. Наблюдавшиеся же в [12] изменения величин $\varphi_в$ при растяжении Mo, Al, Zn, Ni и Fe достаточно обоснованно отнесены авторами на счет изменений структуры пленки окислов

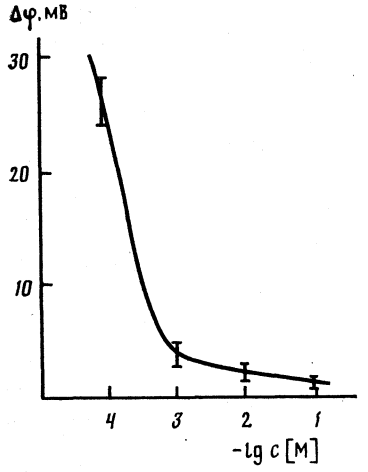



**Рис. 5.** Зависимость приращения потенциала платинового электрода под действием ультразвука от концентрации раствора $K_4[Fe(CN)_6]+K_3[Fe\cdot(CN)_6]$, $A=4$ мкм, $l=2$ мм

при их растрескивании, которые наблюдались при деформациях более 1%. В нашем случае деформации под действием ультразвука весьма незначительны (менее 0,001%) и, таким образом, этим фактором также можно пренебречь.

Акустоэлектрический эффект может иметь только в случае установления режима бегущей акустической волны [8]. В наших же экспериментах размеры использованных электродов в 25—30 раз меньше длины волны. Таким образом, условия возбуждения бегущей волны полностью исключались. Следовательно, и вклад акустоэлектрического эффекта в наших экспериментах также был исключен. Влияние ультразвука на скорость анодных и катодных реакций и на двойной электрический слой (ДЭС) следует рассматривать вместе, так как эти процессы происходят на границе металл — раствор. При введении ультразвуковых колебаний в раствор происходит дегазация раствора и его перемешивание за счет возникновения акустических течений (как крупномасштабных, так и в акустическом слое у поверхности). Изменение потенциала электрода при этом может быть в некоторой степени обусловлено изменением скоростей анодных и катодных реакций локальных коррозионных элементов за счет изменения концентрации растворенного кислорода или ионов водорода на границе металл — раствор [13]. Однако в ряде случаев коррозионные процессы полностью исключены и этот фактор не может влиять на электродный потенциал. Такой случай реализован, в частности, в исследованной нами ячейке, состоящей из платинового электрода в растворе ионов $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$ (рис. 5). При этом все упомянутые закономерности воздействия ультразвука на электродный потенциал сохраняются.

На основании изложенного можно утверждать, что основным фактором, вызывающим изменение электродного потенциала под действием ультразвука в ячейках без коррозионных процессов, является унос ионов из ДЭС акустическими течениями и разрушение ДЭС под действием кавитации.

Действительно, известно, что даже механическое перемешивание оказывает воздействие, хотя и слабое, на диффузную часть двойного слоя. В ультразвуковом поле на границе твердое тело — жидкость возникают мелкомасштабные акустические течения — акустический пограничный слой, толщина которого определяется величиной $\delta_{ак}=(2\nu/\omega)^{1/2}$, где $\nu$ — ки-

нематическая вязкость жидкости, $\omega$ — круговая частота. На частоте 40 кГц в воде значение $\delta_{ак}$=2,6 мкм, что по порядку величины близко к толщине двойного электрического слоя и намного меньше толщины пограничного гидродинамического слоя.

Из этого следует, что возможен унос ионов из двойного электрического слоя (в первую очередь из его диффузной части) акустическими течениями. В отсутствие специфической адсорбции и коррозионных процессов это должно приводить к тому, что электроды, заряженные относительно раствора положительно, в ультразвуковом поле становятся более положительными, а отрицательно заряженные электроды становятся более отрицательными. С ростом интенсивности (амплитуды) колебаний скорость акустических течений в пограничном слое также возрастает, что вызывает соответствующее увеличение сдвига потенциала электрода (рис. 4, *а*).

Характерное время установления акустических течений имеет порядок нескольких минут. Этим обусловлено медленное увеличение приращения $\Delta\varphi$ (рис. 4, *а*, кривая *1*) после включения ультразвука на малых интенсивностях. Этот же механизм, очевидно, может иметь место и в кавитационном режиме, с той разницей, что на двойной слой будут воздействовать кроме акустических течений ударные волны и кумулятивные микроструи, генерируемые кавитационными пузырьками. Поскольку время развития кавитационной области на частоте 20 кГц составляет $\approx 10^{-4}$ с [14], скачкообразное приращение $\Delta\varphi$ в кавитационном режиме (рис. 4, *а*, кривые *2*, *3*) определяется быстрым развитием кавитации. В режиме развитой кавитации возможно некоторое ослабление действия ультразвука (рис. 4, *а*, кривая *4*) из-за экранирования электрода развитым кавитационным облаком, в котором существенно возрастают потери акустической энергии [14].

С увеличением концентрации электролита толщина ДЭС уменьшается и действие акустических течений и кавитации ослабляется. Это приводит к уменьшению $\Delta\varphi$ с ростом концентрации электролита (рис. 3, 5). При амплитуде колебаний излучателя $A$ порядка $A_{пор}$ (где $A_{пор}$ — амплитуда, соответствующая порогу кавитации в данном электролите) пузырьки в кавитационной области распределены неравномерно, возникают их скопления (кластеры), которые хаотически перемещаются. В результате на электрод кавитации воздействует неравномерно, что и обеспечивает большой разброс значений $\Delta\varphi$ около среднего значения на зависимости $\Delta\varphi(t)$.

Зависимость знака величины $\Delta\varphi$ от концентрации раствора (рис. 3) объясняется следующим образом. Известно [15], что для многих систем электрод — электролит существуют концентрации электролита, при которых электрод не несет никакого заряда — так называемая точка нулевого заряда. При переходе через эту точку заряд электрода меняется на противоположный. Соответственно меняется и знак приращения $\Delta\varphi$. Перемена знака приращения потенциала при увеличении амплитуды колебаний излучателя или при изменении расстояния электрод — излучатель (рис. 4, *б*) (наблюдается не для всех электродов) может быть связана с тем, что если электрод находится вне кавитационной области, то воздействие оказывается лишь на диффузную часть ДЭС. Под действием же кавитации возможно разрушение и плотной части слоя, что может привести, при наличии специфической адсорбции, к изменению знака приращения $\Delta\varphi$, так как специфически адсорбируются ионы со знаком, противоположным знаку ионов диффузной части ДЭС [6].

При наличии коррозионных процессов воздействие ультразвука на анодные и катодные реакции также может быть причиной изменения зна-

ка величины $\Delta\varphi$ по мере изменения интенсивности или расстояния до излучателя, поскольку в этом случае на знак приращения потенциала кроме эффекта разрушения двойного слоя влияет смещение потенциала, обусловленное изменением скоростей анодных и катодных реакций на поверхности электрода.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в электрохимических ячейках без коррозионных процессов основным фактором ультразвукового воздействия на электродный потенциал является унос ионов из внешней обкладки ДЭС акустическими течениями и разрушение ДЭС под действием кавитации. В ячейках, где возможны коррозионные процессы, определенный вклад в изменение приращения $\Delta\varphi$ может вносить воздействие ультразвука на катодные и анодные реакции.

Поскольку приращение потенциала $\Delta\varphi$ обусловлено воздействием ультразвука и кавитации на границу электрод — электролит, то в определенных условиях, на основании измерения $\Delta\varphi$, может оцениваться режим работы ультразвуковых установок. В частности, по изменению характера зависимости $|\Delta\varphi(t)|$ (плавный или скачкообразный рост) достоверно различаются докавитационный и кавитационный режимы.

С другой стороны, поскольку при отсутствии специфической адсорбции знак $\Delta\varphi$ совпадает со знаком заряда электрода относительно раствора, полученные результаты могут быть положены в основу метода определения знака заряда.

### Список литературы


1. *Никитин Л. В.* // Докл. АН СССР. 1934. Т. 4. № 5–6. С. 309.
2. *Yeager E., Hovorka F. I.* // Acoust. Soc. Amer. 1953. V. 25. № 3. P. 443.
3. *Касимзаде М. С., Халилов Р. Ф., Балашов А. Н.* Электрохимические преобразователи информации. М.: Энергия, 1973. 136 с.
4. *Германов С. К., Ходанович Э. И.* // Физические и физико-химические методы воздействия на технологические процессы. М.: Металлургия, 1986. С. 122–127.
5. *Дежкунов Н. В.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 1. С. 68.
6. *Фрумкин А. Н.* Избранные труды. Электродные процессы. М.: Наука, 1987. 336 с.
7. *Зарембо Л. К.* // Мощные ультразвуковые поля/Под ред. Л. Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 88–126.
8. Ультразвук. Маленькая энциклопедия/Под ред. И. П. Голяминой. М.: Сов. энциклопедия, 1978. 400 с.
9. *Маргулис М. А.* Основы звукохимии. М.: Высш. шк., 1984. 272 с.
10. *Кнэпп Р., Дэйли Дж. Хэммит Ф.* Кавитация. М.: Мир, 1974. 687 с.
11. *Жуховицкий А. А., Андреев Л. А.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 6. С. 1319.
12. *Андреев Л. А., Жуховицкий А. А, Галаев А. А.* // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 1. С. 65.
13. *Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 423 с.
14. *Сиротюк М. Г.* // Мощные ультразвуковые поля/Под ред. Л. Д. Розенберга. М.: Наука, 1961. С. 167–220.
15. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. Изд. 2-е. М.: Наука, 1982. 260 с.



Академия наук БССР
Институт прикладной физики
Минск



Поступила в редакцию
2.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## *БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

УДК 571.1+577.1

© 1991 г.

*Гачок В. П., Гачок И. В.*

# ОПТИМИЗАЦИЯ БИОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ТИРОЗИНА

С помощью математической модели проведена оптимизация процесса синтеза тирозина из фенола, пирувата и аммония с участием клеток бактерий, иммобилизованных в макропористые гранулы геля. Описана кинетика изменения концентрации реагентов в колбе с учетом ряда факторов, регулирующих скорость процесса (диффузионный перенос субстратов через гель и мембраны клеток, модификация клеточных мембран фенолом и тирозином, изменение гидродинамических свойств гранулы кристаллическим тирозином, дополнительный расход пирувата в окислительно-восстановительных процессах). Показано, что модель позволяет учесть эти факторы для оптимизации выбора начальных концентраций фенола, пирувата, аммония и применяемых клеток бактерий.

Одним из простых и эффективных методов получения тирозина является его синтез из фенола, пирувата и аммония клетками бактерий с тирозин-фенол-лиазной активностью, иммобилизованными в макропористых гранулах геля [1—4]. Эффективность процесса синтеза тирозина регулируется многими факторами: диффузионным переносом субстратов через гель и мембраны клеток, насыщением фермента субстратами, изменением гидродинамических свойств гранулы образующимся кристаллическим тирозином, модификацией клеточных мембран фенолом и тирозином. Активность тирозин-фенол-лиазы (ТФ-лиазы) приобретает пространственную структуру в грануле, вследствие чего процесс локализуется в верхних слоях гранулы. Зависимость процесса от совместного влияния данных факторов была описана с помощью математической модели, включающей указанные регуляции [5]. Основанием для этого послужил богатый экспериментальный материал, полученный одним из авторов, по осуществлению процесса синтеза тирозина иммобилизованными клетками C. freundii в режимах, близких к биотехнологическим [1—3].

В настоящей работе, используя предложенную нами ранее модель, мы приводим интегральные характеристики процесса синтеза тирозина в колбе, которые учитывают развитие процесса в грануле, в колбе и транспортные процессы между гранулой и колбой. Проведена оптимизация процесса по начальным концентрациям субстратов и клеток.

## Экспериментальная часть

Получение и иммобилизация клеток C. freundii в макропористые носители (полиакриламидный гель, каррагинан и др.) описаны в работах [1—3].

Тирозин-фенол-лиазную активность в реакции синтеза тирозина иммобилизованными клетками определяли в условиях, описанных в [1—3]. К 30 мл реакционной смеси добавляли гранулы гелей с включенными клетками, полученные при иммобилизации 1 мл суспензии клеток. Начальные концентрации фенола, пирувата натрия и ацетата аммония были соответственно равны 0,08; 0,15 и 0,5 М. Содержание клеток в реакционной смеси составляло ~2 мг клеточного белка на 1 мл. Реакцию проводили при 30° С, pH 8,0 и непрерывном перемешивании. В отдельных экспериментах варьировали начальные концентрации субстратов (фенола и пирувата) и количество включенной биомассы. Поскольку партии клеток различаются по ТФ-лиазной активности, то для характеристики отдельных иммобилизованных образцов использовали относительные величины активности (в %).

## Теоретическая часть

Математическая модель процесса синтеза тирозина с применением иммобилизованных клеток в макропористых гранулах детально изложена в [5], поэтому в данной работе приведем лишь необходимые факты.

Предполагаем, что гранула имеет форму шара диаметром 1 мм. Без потери общности будем рассматривать элементарную колбу, в которой содержатся реакционная смесь с субстратами: аммонием (A), пируватом (S) и фенолом (P) при непрерывном перемешивании и одна макропористая гранула с начальной концентрацией ТФ-лиазы ($E^0$), соответствующей концентрации иммобилизованных клеток в грануле, причем объемы реакционной смеси и гранулы находятся в отношении 15 : 1. Безразмерность принятых величин позволит нам воспользоваться полученными результатами для масштабирования в случае колбы.

Тирозин-фенол-лиаза состоит из двух идентичных субъединиц [6], и ее насыщение субстратами происходит в последовательном присоединении двух молекул A, S и P. Соответственно принимаем фермент в четырех формах:

$$E+2\mathrm{A}\rightarrow E\cdot 2\mathrm{A}\equiv E_1,$$

$$E_1+2\mathrm{S}\rightarrow E_1\cdot 2\mathrm{S}\equiv E_2,$$

$$E_2+2\mathrm{P}\rightarrow E_2\cdot 2\mathrm{P}\equiv E_3,$$

где $E$ — свободная форма фермента; $E_1$ — фермент, насыщенный A; $E_2$ — фермент, насыщенный A и S; $E_3$ — полностью насыщенная форма. Форма $E_3$ необратимо распадается на продукт синтеза — тирозин (T) и свободную форму фермента $E$: $E_3\rightarrow 2\mathrm{T}+E$. Вследствие малой растворимости тирозин кристаллизуется в процессе синтеза, поэтому имеем тирозин в растворимой (T) и кристаллической ($\mathrm{T_к}$) формах. Предполагается, что в течение всего процесса полная концентрация ТФ-лиазы остается постоянной:

$$E+E_1+E_2+E_3=E^0=\mathrm{const}.$$

Соотношение 15 : 1 обеспечивается значением $\nu=0{,}0075$. Начальные концентрации субстратов и продукта в колбе описываются параметрами

$A^0$, $S^0$, $P^0$, $T^0$ и $T_к{}^0$, и в условиях стандартного эксперимента при непрерывном перемешивании принимаем: $A^0=4$, $S^0=3{,}2$, $P^0=2{,}0$, $E^0=2{,}0$, $[O_2]^0=0{,}7$, $T_0=0$, $T_к{}^0=0$. Все исходные значения параметров приняты согласно работе [5].

Таким образом, в модели биореактор представлен в двух частях: объемными концентрациями реакционной смеси в колбе и локальными распределениями этих концентраций внутри гранулы. Модель объединяет взаимодействие гранулы с иммобилизованными клетками и реагентами в колбе (субстраты в начальных концентрациях и продукт в конечной концентрации).

Модель состоит из двух подсистем, одна из которых описывает кинетику реакционной смеси в колбе, а другая — ферментативный процесс в грануле. Кинетика реакционной смеси описывается системой кинетических уравнений (1)—(6) работы [5], не включающих ферментативных превращений и описывающих расход $P$, $A$, $S$, $O_2$ и накопление $T$ и $T_к$. Все эти величины представляют объемные концентрации, зависящие от времени $t$ согласно уравнениям (1)—(6). Данные уравнения позволяют описать зависимость стационарной скорости процесса синтеза тирозина от начальных концентраций субстратов и фермента. В неявной форме в них учитывается кинетика процесса в грануле, ферментативная активность которой определяется начальной концентрацией фермента $E^0$, однородно иммобилизованного в грануле вместе с клетками. Ферментативный процесс в грануле описывается кинетическими уравнениями (9), (12), (13) работы [5] и законом сохранения

$$E(t, x)+E_1(t, x)+E_2(t, x)+E_3(t, x)=E^0$$

в каждой точке гранулы. Взаимодействие подсистем колбы и гранулы осуществляется транспортными процессами субстратов и продукта через пограничный слой гранулы.

## Обсуждение результатов

На экспериментальных кинетических кривых расхода фенола и накопления тирозина в процессе синтеза тирозина, катализируемого свободными и иммобилизованными клетками C. freundii, после периода индукции устанавливаются прямолинейные участки [1—3]. Прямолинейные участки были обнаружены также и на кинетических кривых накопления тирозина для иммобилизованных клеток E. intermedia [4]. Механизм образования лаг-периода раскрывается в кинетике взаимопревращения форм ТФ-лиазы при насыщении их субстратами и отражает модификацию клеточных мембран фенолом, ведущую к увеличению доступности фермента другим субстратам. На основании предложенной нами модели [5] было показано, что кинетика процессов в грануле участвует в формировании стационарной скорости процесса, наблюдаемой в эксперименте [1—4]. Кинетический механизм возникновения прямолинейных участков раскрывается возникновением стационарных распределений субстратов и продукта в грануле. Такие распределения для P и $T_к$ приведены на рис. 1.

Скорость процесса синтеза тирозина зависит от начальных концентраций субстратов. Расход фенола является удобной характеристикой для представления кинетики всего процесса. Экспериментальная зависимость скорости расхода P от начальной концентрации фенола имеет колоколообразный вид. Максимальная скорость достигается в интервале кон-

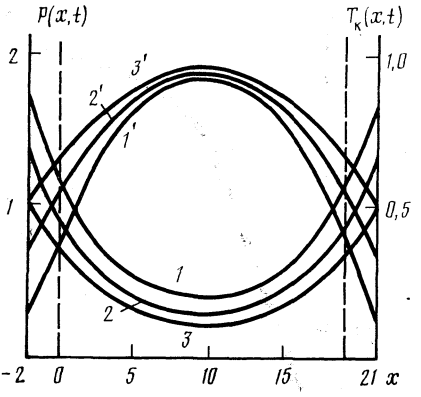



Рис. 1

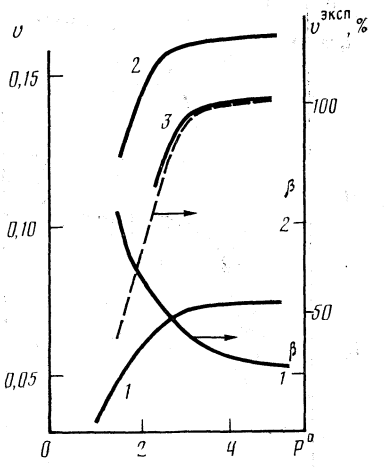



Рис. 2

Рис. 1. Кинетика образования стационарных распределений Р (*1—3*) и $Т_к$ (*1′—3′*) в грануле при $t$=200 (*1*, *1′*), 350 (*2*, *2′*) и 500 (*3*, *3′*). Точки $x$=—2 и 21 соответствуют реакционной смеси колбы

Рис. 2. Зависимости стационарной скорости процесса синтеза тирозина (*1*), расхода пирувата (*2*) и фенола (*3*) от начальной концентрации фенола; пунктир — экспериментальная кривая, полученная при различных $P^0$ в интервале 0,04—0,12 М при избыточных концентрациях $S^0$=0,15 М и $A^0$=0,5 М, $E^0$=2,0 мг/мл смеси, pH 8,0, 30° С и непрерывном перемешивании

центраций фенола 0,08—0,12 М. При концентрациях фенола выше 0,12 М наблюдаются ингибирование процесса этим субстратом и инактивация ферментативной активности, которые не включены в модель и будут рассмотрены в последующей работе. На рис. 2 результаты численного эксперимента представлены в объемных концентрациях, согласно формуле, например:

$$P(t)=\frac{1}{L}\int_0^L P(x,t)\,dt$$

и в соответствии с кинетическими уравнениями модели. При увеличении начальной концентрации $P^0$ в колбе лаг-период уменьшается, а стационарная скорость процесса возрастает до максимальной величины, достигаемой при $P^0$=3. Это отвечает экспериментальной кривой для $P(t)$, на которой начальной концентрации $P^0$=0,08 М отвечает максимальная скорость (100%) при больших начальных концентрациях других субстратов, но таких, что до концентраций $P^0$=3 (в безразмерных величинах) одновременно с $v_P$ растут и скорости $v_S$ и $v_{T_k}$, а это означает, что процесс лимитируется концентрацией $P^0$. При $P^0 \geqslant 3$ почти одновременно все скорости расхода субстратов становятся стационарными — процесс лимитируется пируватом $S$. Отождествление двух кривых для скорости $v_P$ — экспериментальной и рассчитанной — на рис. 2 устанавливает соответствие двух шкал на оси ординат — одной в безразмерных единицах и другой — в %. На оси абсцисс совмещены две шкалы — одна в безразмерных единицах и другая в М, причем точке $P^0$=3,0 соответствует 0,08 М. По-

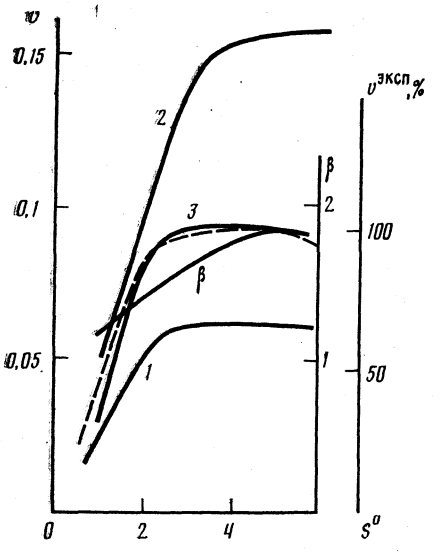



Рис. 3

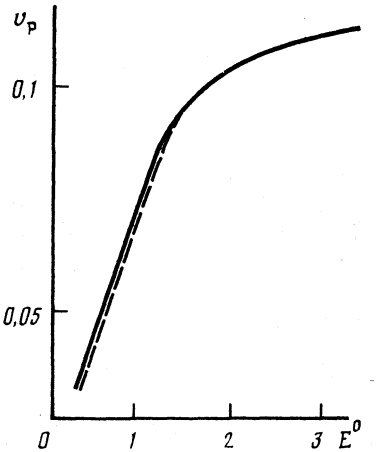



Рис. 4

Рис. 3. Зависимости стационарной скорости процесса синтеза тирозина от начальной концентрации пирувата; экспериментальная кривая получена при различных $S^0$ в интервале 0,025—0,3 М при $P^0$=0,08 М, остальные условия и обозначения см. рис. 2

Рис. 4. Зависимость стационарной скорости процесса от концентрации фермента. Пунктирный участок кривой отвечает и модели, и эксперименту. Экспериментальная кривая получена при различных $E^0$ в интервале 1—7 мг/мл при $P^0$=0,08 М, $S^0$= =0,15 М, $A^0$=0,5 М, pH 8,0, 30° С и непрерывном перемешивании

скольку этой точке отвечает максимальная скорость, то, принимая ее за 100%, получаем вторую шкалу на оси ординат.

Результаты, представленные на рис. 2, требуют обоснования применяемых начальных концентраций аммония и пирувата, которые должны обеспечить независимость выводов от их величины. С этой целью результаты, представленные на рис. 2, были получены при $S^0$=3,2 и $A^0$=4, а также с концентрацией иммобилизованных клеток, по предположению, сохраняющих свою ферментативную активность за время эксперимента, и полагаемой в модели $E^0$=2.

Эксперимент позволяет провести еще одну настройку модели: в стандартных условиях эксперимента отношение расхода пирувата к расходу фенола равно 1,4—1,6 [1—3]. Для введения этого соотношения в модель определим функцию

$$\beta \equiv [S^0 - S(t)]/[P^0 - P(t)]$$

для величин $S^0$, $S(t)$, $P^0$, $P(t)$ (представленных на рис. 1 из [5]). Из того же рисунка видно, что разности $S^0-S(t)$ и $P^0-P(t)$ определяют величину расхода пирувата и фенола в колбе соответственно. Выбор повышенной начальной концентрации пирувата ведет к слабой зависимости β от $S^0$. На рис. 2 показана зависимость β от $P^0$ при фиксированных концентрациях $S^0$=3,2 и $A^0$=4. Низкие концентрации фенола приводят к повышению неэффективного расхода пирувата на окислительно-восстановительные процессы. Повышенные концентрации $P^0$ ведут к более интенсивному использованию фенола на синтез тирозина, и функция β приближается к 1. На рис. 2 функция β вычислена для значений концентраций $S(t)$ и $P(t)$ на момент $t$=500, когда процесс находится в наиболее устойчивом

стационарном режиме. При повышенной концентрации ($P^0 \geqslant 3$) развитие процесса лимитируется недостатком пирувата, что раскрывает смысл приближения β к постоянной величине. При таких повышенных значениях $P^0$ в эксперименте наблюдается падение скорости процесса за счет необратимого ингибирования фермента фенолом [1—4]. Поскольку это ингибирование не включено в рассматриваемую модель, в стандартном эксперименте нами избран вариант с $P^0=2$.

Другой характер рассчитанной зависимости β от $S^0$ показан на рис. 3. Для фиксированных $P^0=2$, $A^0=4$ и $E^0=2$ скорости процесса образования $T_к$ и расхода субстратов лимитируются пируватом до значений $S^0 \leqslant 2{,}6$, а при значениях $S^0>2{,}6$ процесс лимитируется фенолом ($P^0$). Концентрация $A^0$ выбрана во всех экспериментах таким образом, что аммоний не лимитирует процесс. Здесь показан различный выход процесса на стационарный режим по скоростям $v_P$, $v_S$ и $v_{T_к}$ благодаря выбору концентраций $S^0=3{,}2$ и $P^0=2$ в стандартном варианте. Это смещение $v_P$ и $v_S$ означает, что стационарное значение $v_P$ достигается для значений $S^0<3{,}2$, а именно $S^0=2{,}6$. Рост функции β отражает расход пирувата в окислительно-восстановительных процессах. При увеличении $S^0$ до 2,6 величина β растет до 1,4, при дальнейшем увеличении $S^0>2{,}6$ она приближается к постоянному значению (1,8), которое обеспечивается начальной концентрацией фенола $P^0=2$ и стационарным расходом пирувата в окислительно-восстановительных процессах. Эта кинетика лимитируется концентрацией $P^0=2$, начиная от значений пирувата $S^0 \geqslant 2{,}6$. Стандартному эксперименту отвечает $S^0=0{,}15$ М, что соответствует 2,6 в безразмерных единицах.

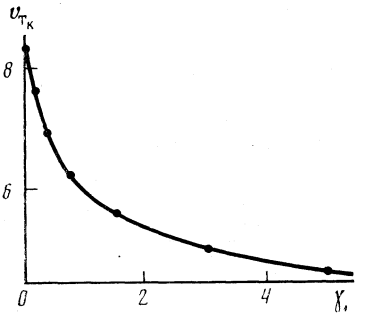



Рис. 5. Зависимость стационарной скорости процесса образования тирозина от $\gamma_1$

На численном эксперименте с помощью модели можем провести оптимизацию процесса синтеза тирозина по концентрации фермента, которая пропорциональна концентрации клеток (рис. 4). В интервале концентраций фермента $E^0=0{,}1 \div 1{,}4$ в безразмерных единицах выполняется пропорциональная зависимость скорости процесса от $E^0$, что наблюдалось и в эксперименте в интервале концентраций 1,0—3,0 мг клеточного белка на мл реакционной смеси. Аналогичная линейная зависимость от концентрации клеток E. intermedia показана в работе [4]. Стандартному эксперименту отвечает $E^0=2{,}0$ мг/мл, соответствующая 2 в безразмерных единицах. Дальнейшее увеличение $E^0$ приводит к лимитированию скорости процесса по субстратам, и в частности по $P$ на данном рисунке. Это соответствует экспериментальным данным [1—3].

На скорость процесса синтеза тирозина влияют также размеры гранул и пор, что в модели отражено параметром $\gamma_1$. Кристаллизация $T \rightarrow T_к$ ведет к заполнению гранулы кристаллами $T_к$, и поэтому величина пор в грануле проявляется при выходе $T_к$ из гранулы в колбу (рис. 1). Распределение $T_к(x, t)$ в грануле влияет на диффузию всех субстратов. С помощью модели найдена зависимость скорости процесса от параметра $\gamma_1$ (рис. 5). Сравнивая два экспериментальных режима, когда $\gamma_1=0$ и 5, видим, что скорость процесса падает в ~2 раза. Низкая растворимость $T_к$ и заполнение гранул кристаллами $T_к$ с понижением скорости процесса были

замечены в эксперименте [1—3]. Численные расчеты показывают, что увеличение концентрации $T_к$ в грануле приводит к смещению процесса в приповерхностные слои гранулы.

### Список литературы


1. *Тысячная И. В., Родригес М. Х., Яковлева В. И., Березин И. В.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1984. Т. 20. № 1. С. 79.
2. *Тысячная И. В., Юнак Е. В., Войводов К. И. и др.* // Там же. 1985. Т. 21. № 1. С. 41.
3. *Тысячная И. В., Родригес М. Х., Яковлева В. И., Березин И. В.* // Биохимия. 1986. Т. 51. № 1. С. 1768.
4. *Para G., Lucciardi P., Baratti I.* // Appl. Microbiol. Biotechn. 1985. V. 21. P. 273.
5. *Гачок В. П., Гачок И. В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1563.
6. *Fukui S., Ikeda S., Fujimura M. et al.* // Eur. J. Appl. Microbiol. 1975. V. 1. P. 25.



Академия наук УССР
Институт теоретической физики
Киев

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



Поступила в редакцию
21.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.544

© 1991 г.

*Семенов С. Н., Маслов К. И.*

# ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ В ПРОДОЛЬНОМ ПОЛЕ

Теоретически рассмотрено движение пробы в канале, вдоль которого создано стоячее или бегущее силовое поле, представляющее собой набор потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами. В случае стоячего поля частицы переносятся вдоль канала с помощью потока жидкости или постоянной силы. Исследованы условия, при которых частицы могут двигаться вдоль канала со скоростями, равными скорости потока или скорости движения поля. Показано, что в первом случае скорость потока должна быть больше, чем максимальная скорость движения частицы в яме, а во втором – скорость движения поля должна быть меньше, чем максимальная скорость движения частицы в яме. Вычислены средние скорости движения частиц, для которых эти условия не выполняются. Рассмотрены различные способы создания периодического силового поля, в частности, с помощью стоячей или бегущей акустической волны.

Проточные методы фракционирования в силовых полях – интенсивно развивающаяся область исследований. Подавляющее большинство работ посвящено изучению проточного фракционирования в поперечном поле (СПФ) [1]. В данной работе делается попытка рассмотреть движение «частиц» вдоль периодического силового поля (например, в потоке жидкости носителя) как основу для их фракционирования. Известны немногочисленные попытки такого фракционирования. В работе [2] вдоль канала, в котором движется поток с частицами, создается стоячая акустическая волна. В этой волне возникает «частокол» потенциальных ям, разделенных барьерами, обязанный своим существованием силе радиационного давления ультразвука [3]. В работе [4] наблюдалось движение сверхпроводящего образца за магнитом при медленном движении последнего, которое связано с действием на этот образец пондеромоторной магнитной силы [5] и с перемагничиванием этого образца.

Указанные явления использованы для отделения частиц сверхпроводящей фазы от нормальных частиц путем многократного прохождения постоянного магнита вдоль капилляра, в котором находился порошок, содержащий частицы различных сортов [6].

Наконец, имеются работы, в которых изучалось увлечение жидкости, содержащей ферромагнитные частицы, бегущим магнитным полем в так называемых линейных индукционных машинах [7, 8]. В этих работах считается, что все частицы движутся в поле с одинаковой скоростью, т. е.

не рассматриваются эффекты, которые могут служить основой для сепарации. Имеются сообщения об использовании линейных индукционных машин для выделения сверхпроводящей фазы [9]. Общей чертой всех перечисленных выше процессов является продольное движение частиц вдоль поля и (в экспериментах по сепарации) разделение частиц на захваченные полем, т. е. движущиеся вместе с ним или останавливающиеся в потенциальных ямах, и незахваченные, движение которых относительно слабо зависит от поля. Основные вопросы теории процесса разделения: определение параметра, по которому происходит разделение, выбор оптимальных условий, оставались, насколько известно авторам, невыясненными. В самых общих чертах попытка анализа этих вопросов предпринята в [10, 11].

Цель настоящей работы — определение условий захвата частицы полем, рассмотрение движения незахваченных частиц и полукачественное рассмотрение инерционных эффектов в периодическом продольном поле.

*Условие стационарного захвата.* В поле, движущемся со скоростью $v_0$, уравнение движения частицы имеет вид

$$m\ddot{x}=F(x-v_0t)-k\dot{x}, \tag{1}$$

где $m$ — масса частицы, $x$ — ее координата (рассмотрен одномерный случай), $F$ — сила, действующая на частицу, $t$ — время, $k$ — коэффициент гидродинамического трения. Точки над буквами обозначают дифференцирование по времени. Начальные условия к уравнению (1) имеют обычный вид

$$x=x_0, \quad \dot{x}=0 \quad \text{при} \quad t=0. \tag{2}$$

Удобно перейти в систему координат, движущуюся вместе с полем, введя новую координату $\xi=x-v_0t$. Тогда из выражений (1), (2) получим

$$m\ddot{\xi}=F(\xi)-k(\dot{\xi}+v_0), \tag{3}$$

$$\xi=x_0, \quad \dot{\xi}=-v_0, \quad \text{при} \quad t=0. \tag{4}$$

Это уравнение движения частицы, пролетающей в вязкой среде мимо периодического силового поля со скоростью $-v_0$. В движущейся системе координат условие захвата частицы полем является условием существования стационарного решения уравнения (3). Стационарные решения существуют при

$$F(\xi)\geqslant kv_0. \tag{5}$$

При этом частица следует за полем в точке с координатой $\xi^*$, определяемой уравнением

$$F(\xi^*)=kv_0. \tag{6}$$

Уравнение (6) может иметь несколько решений, их устойчивость определяется стандартными методами [12]. Физический смысл условия (5) — сила, действующая на частицу со стороны поля для захвата, должна быть больше, чем сила гидродинамического трения. Так как последняя пропорциональная скорость движения поля или частицы, то при данной скорости $v_0$ захватываются только те частицы, которые взаимодействуют с полем достаточно сильно. При медленном движении поля или частиц могут захватываться все частицы. С увеличением скорости $v_0$ часть частиц уже не захватывается. Они могут захватываться только при увеличении силы $F(\xi)$.

Таким образом, программированно изменяя скорость или силу взаимодействия, можно производить фракционирование частиц. Коэффициент гидродинамического трения зависит от динамической вязкости среды $\eta$ и диаметра частиц $d$: $k=3\pi\eta d$. Поэтому в газе, где вязкость в $\sim 50$ раз меньше, чем в жидкости, захват может происходить при существенно больших, чем в жидкости скоростях $v_0$. Это продемонстрировано в [9], где проводилось выделение частиц сверхпроводящей фазы в жидком азоте и его парах. В первом случае захвата не происходило. В работе [4] извлечение сверхпроводящего образца из жидкого азота происходило также только при медленном движении магнита. Кроме стационарного захвата возможна ситуация, когда частица захватывается полем на некоторое время — нестационарный захват.

*Нестационарный захват. Средняя скорость движения.* Рассмотрим ситуацию $v_0>v(\xi)$ в жидкости, когда инерцией частицы можно пренебречь. В этом случае уравнение движения с начальным условием имеет вид

$$\dot{\xi}=v(\xi)-v_0, \tag{7}$$

$$\xi=x_0 \quad \text{при} \quad t=0, \tag{8}$$

где $v(\xi)=F(\xi)/k$. В системе координат, где неподвижно поле, частица за время $dt$ пройдет расстояние $d\xi$:

$$dt=d\xi/v(\xi)-v_0.$$

В отсутствие поля это расстояние было бы равно $-v_0dt$.

Задержка по времени пролета с полем и без него

$$dt=d\xi\left[\frac{1}{v(\xi)-v_0}+\frac{1}{v_0}\right]=\frac{v(\xi)\,d\xi}{v_0[v(\xi)-v_0]}. \tag{9}$$

Общее запаздывание при прохождении одного пика составит

$$T=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{v(\xi)\,d\xi}{v_0[v(\xi)-v_0]}. \tag{10}$$

Пределы интегрирования в (10) взяты с учетом быстрого убывания $v(\xi)$ с ростом $|\xi|$. За время $T$ в отсутствие поля частица прошла бы расстояние

$$L=v_0T=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{v(\xi)\,d\xi}{v_0-v(\xi)}. \tag{11}$$

Расстояние $L$ представляет собой пространственную задержку частицы, пролетевшей мимо потенциальной ямы в неподвижном поле, или расстояние, которое частица пройдет вместе с потенциальной ямой в движущемся поле. Наибольший интерес представляет случай, когда $v_0-v_m\ll v_0$, где $v_m$ — наибольшее значение $v(\xi)$.

В этом случае при вычислении величины $L$ по формуле (11) можно считать, что

$$v(\xi)\approx v_m[1-(\xi-\xi_0)^2/h^2], \tag{12}$$

где $h$ — характерный пространственный масштаб изменения $v(\xi)$, а $\xi_0$ — координата, при которой $v(\xi)$ имеет максимум. Из выражений (11), (12),

считая, что в числителе (11) $v(\xi)\approx v_m$, получаем

$$L=\pi h/(1-v_m/v_0)^{1/2}. \tag{13}$$

Выражение (13) дает зависимость расстояния, пройденного частицей вслед за потенциальной ямой $L$, от отношения $v_m/v_0$ при $v_m<v_0$. Наиболее технологичным является, вероятно, использование «частокола» из потенциальных ям. Важно вычисление средней скорости не захваченных стационарно частиц в таком «частоколе». Вычисление средней скорости необходимо для оценки возможности разделения таких частиц и частиц, захваченных стационарно. Если расстояние между потенциальными ямами в «частоколе» равно $H$, то неподвижная частица оказывается в потенциальной яме через период $t_0=H/v_0$. Однако с каждой новой ямой частица сдвигается на расстояние $L$, поэтому если при $t=0$ частица сдвинулась на расстояние $L$, то при $t=(H+L)/v_0$ она сдвигается на $2L$, при $t=2(H+L)/v_0$ – на $3L$; при $t=n(H+L)/v_0$ – на $(n+1)L$ $(n=0, 1, 2, \ldots)$. Разделив величину расстояния, пройденного частицей на время, необходимое для этого, получим

$$\bar{v}_n=\frac{n+1}{n}\,\frac{v_0}{1+L/H}. \tag{14}$$

При больших $n$ получаем для средней скорости

$$\bar{v}=v_0/(1+L/H). \tag{15}$$

Подставив в (15) выражение для $L$ (13) получим

$$\bar{v}=v_0\left/\left[1+\frac{H}{\pi n}\left(1-\frac{v_m}{v_0}\right)^{1/2}\right]\right. . \tag{16}$$

Таким образом, средняя скорость частиц, которые не захватываются стационарно полем, всегда меньше скорости движения поля или скорости их движения без поля. Параметром, по которому происходит разделение, является величина $v_m/v_0$. Чувствительность средней скорости $\bar{v}$ к этому параметру наибольшая в области, где $v_m/v_0\simeq 1$. Очевидно, что процесс разделения фракций, мало отличающихся по параметрам, следует проводить именно в таком режиме. Легко заметить, что чувствительность величины $\bar{v}$ к параметру $v_m/v_0$ растет с увеличением параметра $H/h$. Это означает, что для получения высокой разрешающей способности необходима высокая «скважность», т. е. потенциальные ямы, составляющие «частокол», должны иметь крутые стены и быть достаточно широкими. При этом, однако, снижается средняя скорость фракции, что должно привести к увеличению времени, необходимого для разделения.

*Инерционный проскок частиц с $v_m>v_0$.* В предыдущих разделах пренебрегалось инерционными эффектами, возникающими при изменении скорости частицы в процессе захвата. В жидкости, как правило, это вполне допустимо. Характерное время релаксации инерционных эффектов $\tau=m/k$. В газе это время может достигать $\simeq 10^{-2}$ с для частиц размером $\simeq 10$ мкм. Характерное время установления стационарной скорости частицы $\simeq h/v_0$, оно может быть вполне сравнимо с $\tau$. Для анализа инерционных эффектов необходимо вернуться к уравнению (3). Это нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка не имеет решения в общей форме. Поэтому для анализа инерционных эффектов рассмотрим прямо-

угольное распределение силы $F(\xi)$ или $v(\xi)$:

$$\bar{v}(\xi)=\begin{cases} v_m, & -h\leqslant\xi\leqslant 0,\\ 0, & \xi>0,\ \xi<-h. \end{cases} \tag{17}$$

При таком выборе $v(\xi)$ решение уравнения (3) с начальными условиями при $t=0$, $\xi=0$, $\dot{\xi}=-v_0$ имеет вид

$$\xi(t)=v_m\tau[\exp(-t/\tau)-1]+(v_m-v_0)t. \tag{18}$$

Условие захвата можно сформулировать как условие обращения в нуль скорости частицы. Это происходит в момент времени

$$t^*=-\tau\ln(1-v_0/v_m). \tag{19}$$

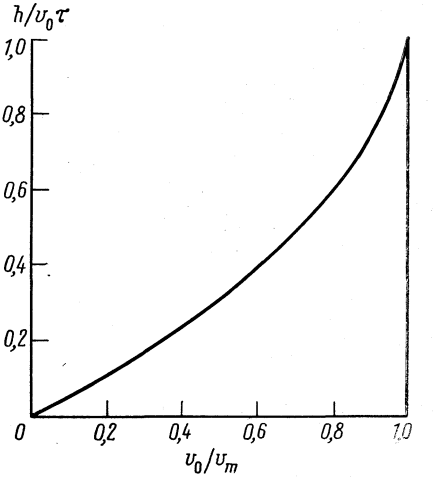
Подставив (19) в (18), получаем, что частица полностью теряет скорость при

$$\xi=v_m\tau f(y), \tag{20}$$

$$f(y)=y(1-\ln y)-1; \qquad y=1-v_0/v_m. \tag{21}$$

Очевидно, что выражения (18)–(21) имеют смысл только при $-h\leqslant\xi\leqslant 0$. Другими словами условие стационарного захвата с учетом инерции частицы можно записать как

$$h/v_0\tau\geqslant[1+y(\ln y-1)](1-y). \tag{22}$$




На рисунке показаны области значений параметров $h/v_0\tau$ и $v_0/v_m$, соответствующие стационарному захвату частицы в одной потенциальной яме и инерционному проскоку. Из рисунка, например, видно, что при $v_0=0{,}9v_m$ стационарный захват возможен только при $h>0{,}74v_0\tau$. Приведенные выше рассуждения относятся к поведению частицы в одной потенциальной яме. Очевидно, что они сохраняют силу для случая, когда расстояние между потенциальными ямами $H\gg h$ ($h$ – характерный размер изменения потенциала). В этом случае частица, не захваченная стационарно в первой яме, успеет «забыть» о ее существовании при попадании в следующую схему, и условие захвата (22) сохраняется. В рассмотренном выше примере это означает, что при $h/v_0<0{,}74\tau$ частицы с $v_m=1{,}1v_0$ захватываться не будут. При $\tau=10^{-2}$ с, $h\simeq 10^{-1}$ см получим $v_0\leqslant 10$ см/с.

*Обсуждение результатов.* Результаты данной работы позволяют понять принцип разделения в бегущем поле в жидкостях и вычислить параметр, по которому происходит разделение. Этот параметр – максимальная скорость безынерционного движения частицы в силовом поле $v_m$, которая сильно зависит от рода силы, действующей на частицу, от ее размера, физико-химических свойств и вязкости среды. Вследствие различий в вязкости скорости поля $v_0$ при разделении частиц в жидкости должны быть в десятки раз меньше, чем в газе и составят $\simeq 10^{-3}\div 10^{-1}$ см/с. В безынерционном режиме, при $h/v_0\gg\tau$ начальная проба, ширина которой

$\simeq h$, не должна существенно размываться. Поэтому минимальное время разделения составит $\simeq h/v_0$ как в дискретном режиме ввода пробы, так и в непрерывном. В жидкостях, где $h \geqslant 10^{-2}$ с, $v_0 \leqslant v_m \leqslant 10^{-2}$ см/с, это время составит 1—10 с.

При фракционировании достаточно больших (1—10 мкм) частиц в газе картина существенно меняется. Вследствие инерционных эффектов возможно сильное размытие начальной пробы: частицам требуется время и расстояние, чтобы «догнать» бегущее поле. Возможна ситуация, когда частицы, для которых условие стационарного захвата (5) выполняется, все же не будут захватываться из-за того, что время прохождения одной ямы $\ll \tau$.

Наиболее интересным инерционным эффектом в бегущем поле является, вероятно, возможность разделения частиц по их временам релаксации $\tau$. Если разделение занимает достаточно короткое время или «скважность» $H/h$ достаточно велика, слишком большие частицы не будут успевать приобрести скорость $v_0$, а слишком маленькие — не захватываются из-за того, что у них $v_m < v_0$. Это означает, что принципиально возможно выбрать такой режим разделения, при котором из начальной пробы будет «вырезаться» фракция с заданными свойствами и размерами частиц. При этом верхний предел размеров захваченных частиц может быть достаточно близок к нижнему, поскольку они по-разному зависят от величин $v_0$, $h$ и $v_m$.

В данной работе авторы только в общих чертах обсудили инерционные эффекты при разделении в бегущем или периодическом поле, но полученные результаты представляются достаточно перспективными для продолжения исследований.

### Список литературы


1. *Janča J.* // Ed. Separation methods/Ed. by Deyl N. Y.: M. Dekker, 1984.
2. *Sonntag E. L.* Pat. USA Jan 28–1981. US 4. 280 823.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1954. 796 с.
4. *Shapira J., Huang C. J. et al.* // J. Mag. Mag. Mat. 1989. V. 78. P. 19.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
6. *Barsennn M., Datten D.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. (23). P. 1954.
7. *Глазов О. А.* // Магнитная гидродинамика. 1973. № 3. С. 125.
8. *Круминь Ю. И.* Основы теории и расчета устройств с бегущим магнитным полем. Рига: Зинатне. 1983. 280 с.
9. *Кузнецов А. А., Кутуков А. А., Терентьев А. Н., Чиков В. М.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 1. С. 137.
10. *Семенов С. Н., Маслов К. И., Шандыбин А. В.* // Тез. докл. VI Дунайск. симп. по хроматографии. Варна НРБ, 1987.
11. *Шандыбин А. В.* Теоретическая модель метода проточного фракционирования в ультразвуковом и электрическом полях. Дипломная работа. М.: МФТИ. 1987.
12. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1968. 720 с.



Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва



Поступила в редакцию
19.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

# *КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ*

УДК 541:532

© 1991 г.

*Азнакаев Э. Г.*

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ПЛОТНЫХ ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

Описаны процессы переноса в плотных средах методами статистической физики. Предложен способ решения кинетического уравнения с учетом потенциальных взаимодействий частиц среды. Приведено решение кинетического уравнения. Получены аналитические выражения для коэффициентов переноса, давления. Проведено сравнение с экспериментом.

Работа посвящена важной проблеме модельного описания процессов переноса в плотных средах. Приведены полученные аналитические выражения для давления, коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости, теплопроводности в плотных газах и жидкостях.

Модель, используемая при описании процессов переноса, состоит в следующем: а) движение отдельных частиц газов и жидкостей подчиняется законам классической механики; б) частицы среды считаются бесструктурными, сферическими и одинаковыми, имеющими массу $m$ и диаметр $\sigma$; в) потенциал парного межмолекулярного взаимодействия частиц $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и дальнодействующей притягивающей части межмолекулярного потенциала $\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ [1]

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} \varphi_{\text{тс}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < \sigma, \\ \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geqslant \sigma, \end{cases} \tag{1}$$

где $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ – пространственные координаты частиц.

Представление (1) межмолекулярных взаимодействий приводит к интегралу столкновений в кинетическом уравнении в виде суммы вкладов от взаимодействий частиц с потенциалом твердых сфер $\varphi_{\text{тс}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и вкладов от взаимодействий частиц с дальнодействующей притягивающей частью межмолекулярного потенциала $\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Подобное представление интеграла столкновений рассматривалось в работе Райса – Олнетта [2] и обосновывается в работе Н. Н. Боголюбова [3]. Оно приводит к кинетическому уравнению

$$\frac{\partial F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)}{\partial \mathbf{r}_1} - \int \frac{\partial \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \times \frac{\partial F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 \, d\mathbf{p}_2 = I_{\text{тс}}, \tag{2}$$

где выражение в правой части (2) описывает взаимодействия частиц с потенциалом твердых сфер, а третье слагаемое в левой части уравнения описывает взаимодействия частиц с дальнодействующей притягивающей частью межмолекулярного потенциала. Здесь $F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ и $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)$ – одночастичная и двухчастичная функ-

ции распределения, $\mathbf{p}$ – импульс частицы, $t$ – время, $I_{\text{тс}}$ – интеграл столкновений в модели твердых сфер.

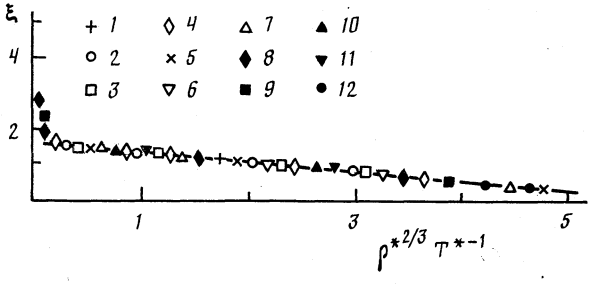
Переходя к безразмерным переменным в уравнении (2), получим

$$DF_1 = \epsilon^{-1} I_{\text{тс}},$$

где $DF_1$ обозначает левую часть уравнения (2), $\epsilon = (nr_0^2 L)^{-1} = l/L = \text{Кн}$, $\epsilon$ – параметр, определяющий степень неоднородности системы, имеющую порядок величины градиентов гидродинамических переменных. Здесь $n$ – плотность числа частиц, $r_0$ – эффективный радиус межмолекулярного взаимодействия, $L$ – характерный линейный макроскопический размер течения, $l = (nr_0^2)^{-1}$, Кн – число Кнудсена. Этот параметр практически для всех течений плотного газа и жидкости мал $\epsilon \ll 1$ и поэтому решение уравнения (2) в гидродинамическом режиме можно строить в виде разложения по малому параметру $\epsilon$

$$F_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \Gamma(\mathbf{r}, t)) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n F_1^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \Gamma(\mathbf{r}, t)),$$

где $\Gamma(\mathbf{r}, t)$ – средние значения гидродинамических переменных.




Сопоставление вычисленных (сплошная линия) и экспериментальных (точки) характеристик для аргона (*1*), ксенона (*2*), криптона (*3*), неона (*4*), метана (*5*), азота (*6*), кислорода (*7*), водорода (*8*), двуокиси углерода (*9*), фтора (*10*), воздуха (*11*), бензола (*12*); $\xi = \rho^{*-1} T^* \ln \beta^*$

В нулевом приближении по малому параметру $\epsilon$ решение уравнения (2) имеет вид

$$F_{1p}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = \bar{F}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) \exp\{-\varepsilon(\mathbf{r}_1, t)/kT(\mathbf{r}, t)\}.$$

где $\bar{F}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ – локально-равновесная функция распределения Максвелла – Больцмана, $k$ – постоянная Больцмана, $T(\mathbf{r}, t)$ – локальное значение температуры, $\varepsilon(\mathbf{r}_1, t) = n(\mathbf{r}_1, t) \int \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \, d\mathbf{r}_2$, $G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ – локально-равновесная парная корреляционная функция.

Решение уравнения (2) в первом приближении по малому параметру $\epsilon$ имеет вид

$$F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = F_{1p}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)[1 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)],$$

где неравновесная добавка определяется как

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = [(2kT)^{1/2}/16\Omega^{(2,2)} n m^{1/2}] \{15 G_0^{-1}(\sigma) I^{-1}(\mathbf{r}_1, t) + 6\pi n\sigma^3\} [5/2 - C_1^2] \mathbf{C}_1 \nabla \ln T(r, t) - [\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1 - C_1^2 U/3]$$
$$(5/4 \Omega^{(2,2)} n) \{4\pi n\sigma^3/15 + G_0^{-1}(\sigma) I^{-1}(\mathbf{r}_1, t)\} : \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, t); \quad \ln I = -\varepsilon/kT.$$

Здесь $U$ – единичный тензор, $\Omega^{(2,2)}$ – обобщенный интеграл столкновений [4], $\mathbf{C}_1(\mathbf{r}, t) = (m/2kT)^{1/2}[\mathbf{p}_1/m - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]$ – приведенная скорость, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ – локальное значение гидродинамической скорости, $G_0(\sigma)$ – значение функции $G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sigma$.

Найденная одночастичная функция распределения позволяет определить давление $P$ и коэффициенты переноса плотной среды (сдвиговую $\eta_1$ и объемную $\eta_2$ вязкость, теплопроводность $\lambda$). Расчетные формулы для определения неравновесных и равновесных свойств плотных газов и жидкостей можно записать в виде

$$\ln \beta^* = \alpha_0^* \rho^*/T^* - \alpha_1^* \rho^{*5/3}/T^{*2}, \qquad (3)$$

где $\alpha_0^*=1$, $\alpha_1^*=K/4$, $K$ – постоянная величина, близкая к единице, $\rho^*=\rho/\rho_{кр}$, $T=T/T_{кр}$, $\rho_{кр}$ – критическая плотность, $T_{кр}$ – критическая температура вещества, $\beta^*=\beta/\beta_г$, $\beta$ – равновесные и неравновесные свойства среды, $\beta_г$ – соответствующие значения для разреженных газов, определяемые по формулам кинетической теории газов [4].

Соотношение (3) использовалось для расчета давления и коэффициентов переноса плотных газов и жидкостей. Сравнение вычисленных и экспериментальных величин приведено на рисунке, из которого следует их согласование. Отличие экспериментальных данных от теоретических в области высоких температур связано с тем, что диаметр молекул вещества начинает слабо зависеть от температуры.

## Список литературы


1. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
2. Физика простых жидкостей. Статистическая теория. М.: Мир, 1971.
3. *Боголюбов Н. Н.* // Теорет. и матем. физика. 1975. Т. 24. № 2. С. 242.
4. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.



Киевский институт
инженеров гражданской авиации



Поступила в редакцию
10.IV.1989


---


УДК 541.11:546.289



© 1991 г.



*Васильев В. П., Воробьев П. Н., Дмитриева Н. Г., Яшкова В. И.*


# СТАЦИОНАРНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ


В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии растворения тетрахлорида германия в растворах соляной кислоты концентрации от 4,1 до 8,3 М. Рассчитаны энтальпии растворения тетрахлорида германия при бесконечном разведении по германию и стандартные энтальпии образования растворов тетрахлорида германия при целочисленных разведениях по кислоте.


Термодинамика водных растворов соединений германия практически не изучалась. Вызывает интерес определение энтальпии образования растворов тетрахлорида германия в концентрированной соляной кислоте. В растворах от 4 М HCl и выше германий существует в основном в виде гидроксо- и хлоридных комплексов [1–5].

*Экспериментальная часть.* Для измерения энтальпии растворения $GeCl_4$(ж) использовали калориметр с изотермической оболочкой. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения в воде хлорида калия квалификации «ос.ч.». Полученные результаты хорошо согласуются с общепринятыми в настоящее время значениями энтальпии растворения хлорида калия в воде [6–8], что свидетельствует об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра.

При измерении энтальпии растворения жидкого тетрахлорида германия в стаканчик калориметра, изготовленный из металлического тантала, вносили 40,03 мл раствора от 4,1 до 8,3 М соляной кислоты (квалификации «х.ч.»).

В запаянной стеклянной ампуле находилась навеска жидкого тетрахлорида германия квалификации «х.ч.». Заполнение ампул тетрахлоридом германия производили с помощью специальной установки [9], в которой тетрахлорид германия дополнительно очищали двойной перегонкой. Массу $GeCl_4$(ж) рассчитывали по разности между массой ампулы после и до ее заполнения. Взвешивание проводили на весах модели ВЛР-20г с погрешностью, не превышающей ±0,05 мг. Концентрации растворов устанавливали обычными аналитическими методами.

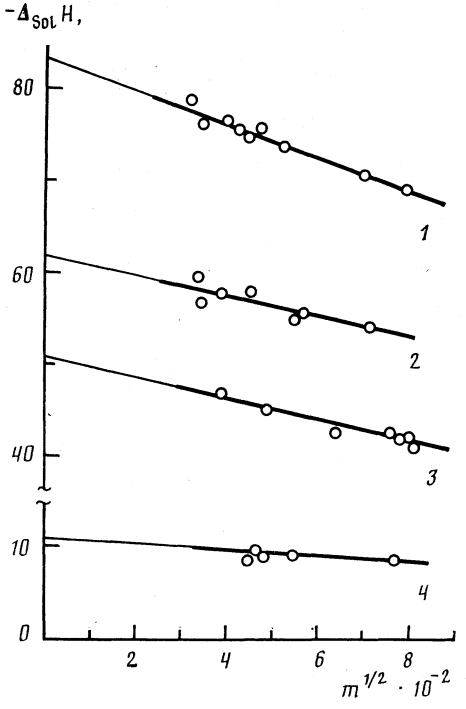



Рис. 1

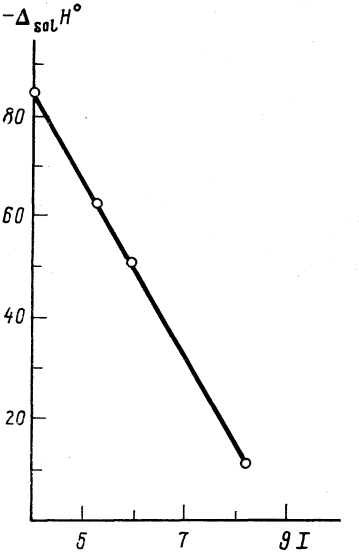



Рис. 2

Рис. 1. Энтальпии растворения тетрахлорида германия (кДж/моль) в соляной кислоте концентрации 4,1 (*1*), 5,3 (*2*), 6,0 (*3*), 8,3 М (*4*)

Рис. 2. Зависимость энтальпии растворения тетрахлорида германия при бесконечном разведении по германию (кДж/моль) от концентрации соляной кислоты

Погрешность определения энтальпии растворения тетрахлорида германия не превышала 0,8 кДж/моль. Экспериментальные данные приведены на рис. 1.

*Обсуждение результатов.* Как следует из рис. 1, зависимость энтальпии растворения тетрахлорида германия от корня квадратного из моляльности в изученном интервале концентраций в пределах погрешности измерения линейна.

При экстраполяции прямые отсекают на оси ординат отрезки, равные энтальпии растворения тетрахлорида германия при бесконечном разведении по германию и фиксированной концентрации кислоты. Полученные зависимости имеют вид

$$\Delta_{sol}H=\Delta_{sol}H°+bm^{1/2}, \qquad (1)$$

где $\Delta_{sol}H$ и $\Delta_{sol}H°$ – соответственно энтальпии растворения тетрахлорида германия при концентрации $m$ и при бесконечном разведении по германию. В таблице приведены численные значения коэффициентов уравнения (1) и их погрешности, полученные по методу наименьших квадратов.

На рис. 2 приведена зависимость энтальпии растворения тетрахлорида германия при бесконечном разведении по германию ($\Delta_{sol}H°$) от концентрации соляной кислоты. Как видно из рис. 2, точки в пределах погрешности измерений укладываются на прямую. Линейный характер зависимости может быть связан или с тем, что в исследуемой области концентраций соляной кислоты доминирует одна и та же частица, или, что менее вероятно, с тем, что энтальпийный вклад различных форм существования германия в исследуемых растворах примерно одинаков.

Стандартная энтальпия образования солянокислых растворов тетрахлорида германия может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta_fH°(298{,}15\ \text{К}, GeCl_4(\text{р-р}), n\ HCl, l\ H_2O)=\Delta_fH°(298{,}15\ \text{К}, GeCl_4(\text{ж})+\Delta_{sol}H(298{,}15\ \text{К}), \qquad (2)$$

| $GeCl_4$ : HCl : $H_2O$ | $m^{1/2} \cdot 10^{-2}$ | A | B |
|---|---|---|---|
| | | I | |
| 1 : 500 : 5950 | 8,93 | 68,4 | 608,1 |
| 1 : 1000 : 11890 | 6,31 | 72,8 | 612,5 |
| 1 : 2000 : 23780 | 4,46 | 75,9 | 615,6 |
| 1 : 5000 : 59450 | 2,82 | 78,6 | 618,3 |
| | | II | |
| 1 : 1000 : 9400 | 6,93 | 54,3 | 594,0 |
| 1 : 2000 : 18800 | 4,93 | 56,5 | 596,3 |
| 1 : 5000 : 47000 | 3,11 | 58,5 | 598,3 |
| | | III | |
| 1 : 1000 : 9360 | 6,91 | 42,9 | 582,6 |
| 1 : 2000 : 18710 | 4,88 | 45,2 | 584,9 |
| 1 : 3000 : 28070 | 3,99 | 46,2 | 585,9 |
| | | IV | |
| 1 : 1000 : 5540 | 8,57 | 8,17 | 547,9 |
| 1 : 2000 : 11070 | 6,06 | 8,97 | 548,7 |
| 1 : 5000 : 27680 | 3,83 | 9,67 | 549,4 |

*Примечание.* $A = -\Delta_{sol}H$, кДж/моль (уравнение (1), $B = -\Delta_f H^\circ$ (298,15 К, $GeCl_4$(р-р)), кДж/моль. Для I, II, III, IV: $c_{HCl} = 4{,}1$; 5,3; 6,0; 8,3 М, $\Delta_{sol}H^\circ = -83{,}30 \pm 0{,}70$; $-61{,}96 \pm 0{,}80$; $-50{,}62 \pm 0{,}78$; $-10{,}88 \pm 0{,}66$ кДж/моль, $b = 167{,}07$; 110,16; 111,79; 31,91 соответственно.

где $\Delta_{sol}H$(298,15 К) – энтальпия растворения тетрахлорида германия в растворах соляной кислоты заданной концентрации, а $\Delta_f H^\circ$(298,15 К, $GeCl_4$(ж)) = −539,736 кДж/моль – стандартная энтальпия образования жидкого тетрахлорида германия, взятая из справочника [10].

Энтальпию образования соединений в растворах обычно относят к концентрациям, выраженным величиной разведения, т. е. числом молей растворителя на моль растворенного вещества. В исследуемых системах, где растворителем являлись водные растворы соляной кислоты, величину разведения можно выразить числом молей кислоты ($n$ HCl) и числом молей воды ($l$ $H_2O$) на моль тетрахлорида германия. Стандартные энтальпии образования солянокислых растворов тетрахлорида германия рассчитывали при целочисленных разведениях по кислоте на один моль тетрахлорида германия, используя соответствующие для каждой концентрации кислоты коэффициенты уравнения (1). Полученные значения стандартной энтальпии образования солянокислых растворов тетрахлорида германия при целочисленных разведениях по кислоте приведены в таблице.

## Список литературы


1. *Everest D. A., Salmon I. E.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 2438.
2. *Андрианов А. Н., Назаренко В. А.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. С. 1527.
3. *Назаренко В. А., Флятникова Г. А.* // Там же. 1968. Т. 13. С. 1855.
4. *Вехов В. А., Денисова Л. В., Сорогин И. П., Стремилова Н. Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 236.
5. *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.* // Гидролиз ионов металлов в различных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 192.
6. *Parker V. B.* // Thermal Properties of Aqueous Uni Univalent Electrolytes. Washington: Ed. NSLDS2, 1965.
7. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* // Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 352.
8. *Kilday M. V.* // J. of Reseach of the NBS. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
9. *Васильев В. П., Воробьев П. Н.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 11. С. 2859.
10. Термические константы веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. В 10-ти т. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.



Ивановский химико-технологический институт



Поступила в редакцию
13.VI.1989

УДК 541.183

© 1991 г.

*Родзивилова И. С., Рахлевская М. Н., Рябухова Т. О.*

# РАСЧЕТ АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ЦЕОЛИТАХ CaX

На основе свойства подобия проведен априорный расчет изотермы адсорбции уксусной кислоты из бензола по базовой (пропионовая кислота+бензол). Рассчитана температурная зависимость коэффициента равновесия.

В [1, 2] показано, что наибольшие успехи при априорных расчетах адсорбционных равновесий достигнуты на основе использования свойств температурной инвариантности, подобия характеристических кривых адсорбции индивидуальных веществ и кривых взаимного вытеснения компонентов адсорбционного раствора при адсорбции бинарных смесей.

Ранее [3] нами было проведено вычисление характеристических кривых взаимного вытеснения компонентов адсорбционного раствора, температурной зависимости коэффициента равновесия в системах спирт – спирт, спирт – этилацетат.

Данная работа является продолжением исследования адсорбции карбоновых кислот из бинарных растворов [4] и посвящена априорному расчету изотермы адсорбции уксусной кислоты из бензола по базовой системе (пропионовая кислота+бензол) на основе свойства подобия; температурной зависимости термодинамических характеристик адсорбции карбоновых кислот (уксусной, пропионовой из бензола) по экспериментальным данным, полученным при одной температуре, в интервале 293–363 К.

Расчет зависимости коэффициента равновесия от мольной доли компонента в сорбционном растворе по данным для базовой системы на том же сорбенте проводился по уравнению в соответствии с [5]:

$$\ln K_{AB}=\ln\frac{\bar{N}_A}{(1-N_A)^{\beta}}+RT\ln z_{AB},$$

$$\ln z_{AB}=\ln(z_A^{\beta}/z_B),\quad z_A=x_A\gamma_A,$$

$$z_B=x_B\gamma_B,$$

где $\bar{N}_A=n_A^s/m_A^s$ – доля объема микропор, занятая компонентом А при адсорбции смеси АВ; $x_i$ и $\gamma_i$ – соответственно мольные доли и коэффициенты активности компонентов бинарного раствора; $\beta$ – коэффициент вытеснения.

Необходимые для расчета коэффициенты активности компонентов бинарных растворов (уксусная кислота+бензол, пропионовая кислота+бензол) вычисляли по данным о равновесии жидкость – пар [6], а бинарных растворов (уксусная кислота+*н*-декан, пропионовая кислота+*н*-декан, бензол+*н*-декан) рассчитывали по экспериментальным данным о давлении насыщенного пара над раствором.

Расчет коэффициентов подобия компонентов $l_i$ проводили на основе изотерм адсорбции уксусной, пропионовой кислот и бензола из одного растворителя – *н*-декана. В качестве стандартного вещества использовали бензол. На рис. 1 приведены характеристические кривые адсорбции этих систем. Отношение значения $\ln z_A$ (кривые *2*, *3*) к значениям $\ln z_A$ (кривая *1*) при постоянном значении $\bar{N}_A$ дает величину коэффициента подобия.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости $\ln K=f(\bar{N}_A)$ для системы пропионовая кислота+бензол на цеолите CaX, по которой рассчитывали аналогичную зависимость для системы уксусная кислота+бензол. Рассчитанные значения $\ln K=f(\bar{N}_A)$ для системы уксусная кислота+бензол сопоставлены с экспериментальными данными. Из рис. 2 видно, что эти значения совпадают в пределах ошибок вычислений.

На основании экспериментальных данных [4] и уравнений, полученных авторами работы [7]:

$$\ln K(T)_{\bar{N}_A}=\frac{T_1}{T}\ln K(T_1)_{\bar{N}_A}+\frac{T-T_1}{T}\ln\frac{\bar{N}_A}{(1-\bar{N}_A)^{\beta}}$$

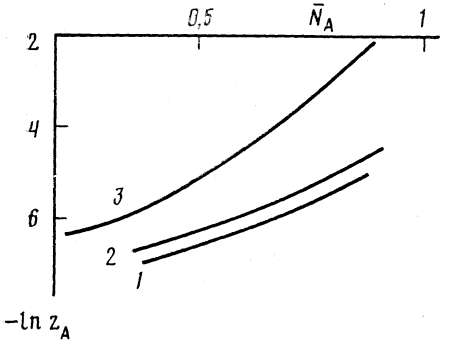



Рис. 1

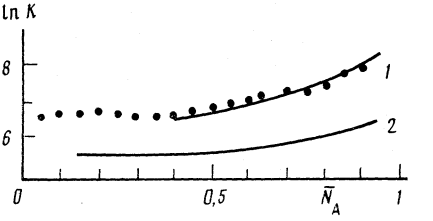



Рис. 2

**Рис. 1.** Характеристические кривые взаимного вытеснения компонентов адсорбционных растворов: *1* – уксусная кислота+*н*-декан+CaX, *2* – пропионовая кислота+*н*-декан+CaX, *3* – бензол+*н*-декан+CaX

**Рис. 2.** Сравнение рассчитанных (точки) и экспериментальных (линии) зависимостей $\ln K=f(\bar{N}_A)$ для систем: уксусная кислота+бензол+CaX (*1*), пропионовая кислота+бензол+CaX (*2*)

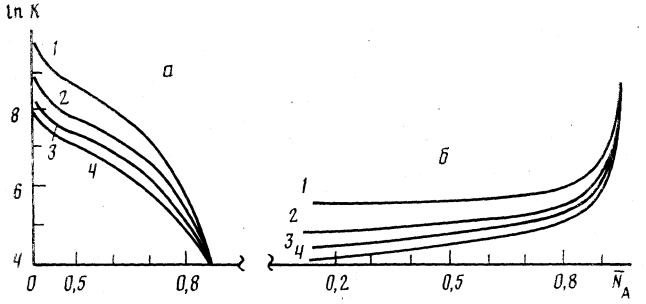



**Рис. 3.** Зависимости $\ln K=f(\bar{N}_A)$ для адсорбционных систем: *а* – уксусная кислота+бензол+CaX, *б* – пропионовая кислота+бензол+CaX при 293 (*1*), 323 (*2*), 343 (*3*) и 363 К (*4*)

нами рассчитана зависимость $\ln K=f(\bar{N}_A)$ в интервале 323–363 К (рис. 3). Приведенные результаты и данные работы [3] свидетельствуют о возможности применения метода априорного расчета адсорбционного равновесия к системам с различными межмолекулярными взаимодействиями.

Авторы выражают благодарность А. М. Толмачеву за обсуждение экспериментальных данных.

**Список литературы**

1. *Толмачев А. М.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 769.
2. *Трубников И. Б., Толмачев А. М., Артюшина Г. Г.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1739.
3. *Рахлевская М. Н., Родзивилова И. С., Рябухова Т. О.* // Там же. Т. 63. № 8. С. 2199.
4. *Рахлевская М. Н., Родзивилова И. С.* // Там же. Т. 57. № 7. С. 1825.
5. *Артюшина Г. Г., Толмачев А. М., Трубников И. Б.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 3. С. 241.
6. *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука. 1966. С. 640.
7. *Толмачев А. М., Трубников И. Б., Артюшина Г. Г.* // Журн. физ. химии. Т. 59. № 9. С. 2254.

Саратовский
политехнический институт

Поступила в редакцию
24.X.1989

УДК 621.373:536.46
© 1991 г.

*Зильберман П. Ф., Савинцев П. А.*

# СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ИНДУЦИРОВАННОГО ПОЛИМОРФНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Проведена регистрация спектров электромагнитного излучения, возникающего при полиморфных превращениях. Показано, что спектр сигнала характерен для каждого вещества и протекающих в нем превращений, а интенсивность излучения коррелирует с величинами скачка энтальпии и объема при фазовом превращении.

Экспериментально обнаружено, что фазовые и химические превращения в различных веществах могут сопровождаться возникновением импульсного электромагнитного излучения, существенная доля которого сосредоточена в диапазоне $10^4$–$10^9$ Гц [1–3]. Учитывая сложность протекаемых при этом процессов, механизм данного излучения однозначно описать в настоящее время сложно. Можно выделить два основных объяснения: 1) свой вклад в интенсивность сигнала могут вносить процессы, связанные с электризацией и образованием микротрещин в кристалле; 2) излучение может быть обусловлено перемещением групп ионов из одного устойчивого положения в другое. Вторая точка зрения на процесс возникновения сигнала может быть проверена для полиморфных превращений. При этом по спектру сигнала, по-видимому, можно будет оценить характерные размеры групп ионов, а также соответствующие времена переходов.

Регистрацию спектров сигнала, возникающего при фазовых превращениях, осуществили на сегнетоэлектриках [4]. Было показано, что для различных веществ и при различных фазовых переходах спектры сигнала различны и характеризуют переходы в спонтанно поляризованное состояние. Однако существенный вклад в этом случае вносили процессы, связанные с электризацией и ростом доменов. Возможность наблюдения электромагнитного излучения при полиморфных превращениях описана в [4], при этом получены сведения только по его интенсивности. Для изучения спектров возникающего излучения были выбраны сульфатные и нитратные системы, характеризующиеся тем, что при полиморфном превращении в них наблюдаются переходы от собственной разупорядоченности в состояние со структурной разупорядоченностью катионной подрешетки (сульфат лития) или в состояние с частичной разупорядоченностью (сульфаты натрия, калия, рубидия, цезия), при этом указанные переходы сопровождаются резким изменением всех физико-химических свойств. Такое же изменение наблюдается и для большинства нитратов щелочных металлов при полиморфном превращении [5, 6].

Для регистрации спектров данного излучения нами использована методика [7], исследования проводили на веществах $Li_2SO_4$, $Na_2SO_4$ и $NaNO_3$. Измерение интегральной интенсивности излучения осуществляли в диапазоне частот 0,1–100 МГц с использованием анализатора импульсов УР 5-2 с блоком предварительного усиления.

Проведенные нами исследования показали, что при температуре, соответствующей полиморфному превращению сульфата лития, регистрируется импульсное электромагнитное излучение. Характер спектра наблюдаемого излучения меняется со временем. Для начального перехода характерен линейчатый спектр, затем наблюдается постепенный переход его в полосатый. Можно отметить полосы 18–22 и 30–40 МГц. В дальнейшем характер спектра изменяется в сторону сплошного, при этом интенсивность излучения достигает максимального значения, а величина электропроводности меняется скачком. Окончание процесса характеризуется возвратом к линейчатому характеру спектра.

Резко отличается характер спектра и его динамика в сульфате натрия и нитрате натрия, хотя различие в интенсивностях возникающего при полиморфном превращении излучения не столь велико. Для сульфата натрия при атмосферном давлении имеется пять модификаций. Каждая из модификаций переходит в другую в строго определенном интервале температур. При этом каждый из переходов резко отличается величинами скачка энтальпии и свободного объема. Такая особенность сульфата натрия позволяет выявить связь интенсивности излучения и его спектра от этих параметров превращения. Так, при 170° С происходит переход V–IV, который характеризуется скачком объема, равным $\Delta V$=0,0142 см³/моль. При этой температуре спектр излучения имеет крайне малую интенсивность, а максимумы зарегистрирова-

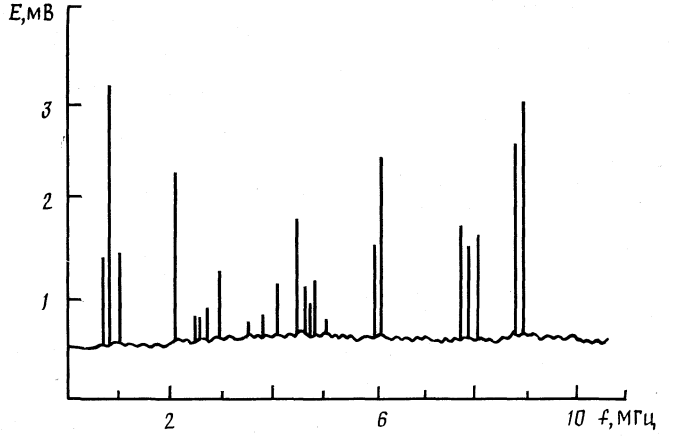



Рис. 1. Спектр электромагнитного излучения сульфата натрия при 514 К

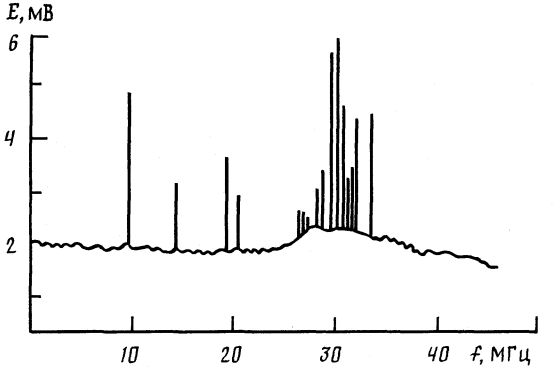



Рис. 2. Спектр электромагнитного излучения нитрата натрия при 583 К

ны только на частотах 3,5 и 9 МГц. Интенсивность 1–10 имп/с. При 458 К происходит переход IV–III. Изменение скачка объема при этом составило $\Delta V$=0,48 см$^3$/моль. Спектр излучения в данном случае уже иной и имеет максимумы на частотах 4,7; 7; 7,6; 9 и 10,3 МГц. Возросла при этом и интенсивность излучения, достигая величин 100 имп/с. При 514 К в сульфате натрия наблюдается переход III–I, который характеризуется скачком объема $\Delta V$=1 см$^3$/моль и скачком энтальпии $\Delta H$=7,5 кДж/моль. Интенсивность излучения при этом переходе уже составляла $I$=250 имп/с, что по отношению к предыдущему превращению в 2,5 раза больше. Сравнивая при этих же превращениях скачки энтальпии и скачки объема ($\Delta V_{III-I}/\Delta V_{IV-III}$=2,5), можно отметить достаточно хорошую корреляцию этих параметров с ростом интенсивности излучения. Спектр наблюдаемого для последнего превращения излучения также значительно шире. В начальный момент времени в нем присутствуют максимумы на частотах 1,9; 3; 4; 5,5; 7; 9; 9,8; 26,5; 27,8 МГц. Затем число этих максимумов увеличивается, но характер спектра так и остается линейчатым. На рис. 1 приведен участок спектра, соответствующий этому переходу.

Аналогичный характер спектра наблюдается и при полиморфном превращении нитрата натрия (рис. 2). Протекает это превращение при 548 К с $\Delta H$=3,95 кДж/моль. Интенсивность излучения в этом случае наибольшая, хотя сравнить с интенсивностью излучения для сульфата натрия сложно за счет различного поглощения в веществах. В спектре присутствуют максимумы на частотах 7; 10 13; 17; 20 и 29 МГц. Отметим, что спектр сигнала также линейчатый, а сплошной характер спектра наблюдается только при плавлении нитрата натрия. В диапазоне частот 29–35 МГц присутствует

в этом случае широкая полоса. Такое различие в спектрах для нитрата натрия можно связать только с различием в концентрациях ионов, участвующих в этих превращениях, а также различным характером переходов.

Если допустить, что интенсивность излучения определяется концентрацией участвующих в превращении ионов, а частотные максимумы связаны с временем релаксации или перемещением данных ионов от одного устойчивого состояния к другому, то используя значения частотных максимумов из наблюдаемых в опыте спектров излучения и соотношения для времени релаксации при тепловой ионной поляризации [8], допуская при этом, что слабосвязанные ионы могут колебаться с частотами, меньшими частоты колебаний закрепленных ионов $10^{13}$ Гц, можно получить для сульфата натрия при 514 К величину энергии активации $\sim 10^{-19}$ Дж. Такая энергия характерна для слабосвязанных ионов. Следовательно, возникновение импульсного сигнала может быть обусловлено перемещением группировок слабосвязанных ионов. Величина коэффициента диффузии в этом случае будет иметь порядок $10^{-8}$–$10^{-10}$ см$^2$/с, что характерно для процесса диффузии в твердом теле.

Описанные смещения групп ионов будут сопровождаться распространением уединенной волны в кристалле, наличие которой вытекает из решения для поля смещения ионов [9]. Учитывая, что для деформационных процессов, также сопровождающих полиморфные превращения, спектр сигнала будет иметь максимумы в гораздо более низкочастотном диапазоне, можно считать, что основной вклад в интенсивность сигнала и его вид будут вносить миграционные процессы. Различие же спектров и их динамики для каждого из веществ связано с различной величиной смещения для разных групп ионов.

**Список литературы**


1. *Зильберман П. Ф., Савинцев П. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 1. С. 157.
2. *Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Сальников В. Н.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 1. С. 82.
3. *Зильберман П. Ф., Савинцев П. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 485.
4. *Зильберман П. Ф., Савинцев П. А.* // Тез. докл. 9 Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. Т. 1. С. 81–82.
5. *Эльмесов Р. М., Каров Б. Г.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1389.
6. *Коломин Л. Г., Проценко П. И.* // Изв. вузов. Физика. 1968. № 10. С. 119.
7. *Зильберман П. Ф., Савинцев П. А., Белинский А. Л.* // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1495.
8. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков. М.: Гостехиздат, 1959. С. 500.
9. *Бетгер Х.* Принципы динамической теории решеток. М.: Мир, 1986. С. 382.



Кабардино-Балкарский агромелиоративный институт
Нальчик



Поступила в редакцию
17.I.1990


---


УДК 532.711:66.066:541.135.2



© 1991 г.



***Кочаров Р. Г., Захаров С. Л., Дракин С. И.***


## ОБРАТНЫЙ ОСМОС РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ


Исследована зависимость удельной производительности и селективности мембран при обратном осмосе (ОБО) от природы и концентрации раствора электролита. Выявлено существование в растворе двух форм воды – лабильной (подвижной) и связанной (с ионами). Установлено, что ОБО прекращается при отсутствии в растворе подвижной воды – при концентрации воды, близкой к границе полной гидратации согласно К. П. Мищенко. Введено представление о границе лабильной гидратации.


При разделении водных растворов электролитов обратным осмосом (ОБО) обнаружена взаимосвязь между характеристиками ОБО и гидратации ионов [1–4]. Ряды расположения ионов по убыванию селективности (степени их задержания мембра-

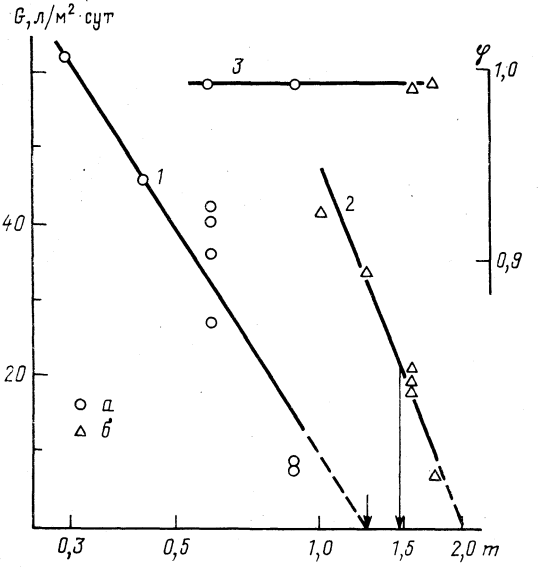



Рис. 1. Зависимости удельной производительности (*1*, *2*) и селективности (*3*) мембраны от концентрации соли: *а* – $Na_2SO_4$, *б* – $MgSO_4$

ной) совпадают с рядом убывания энтальпии гидратации ионов [1], что дает способ параметрического расчета селективности [3]. Желательно дальнейшее выяснение связи ОБО с гидратацией. Поскольку ОБО широко применяют для очистки сточных вод, опреснения морской воды и т. п., целесообразно изучение ОБО растворов сульфатов и нитратов, чему посвящена данная работа.

*Экспериментальная часть.* Эксперименты выполняли при 20° С на лабораторной ячейке с мешалкой; ячейка аналогична описанной в [5]. Использовали ацетатцеллюлозную мембрану серии МГА производства НПО «Полимерсинтез» (г. Владимир) – анизотропную полимерную пленку с тонким активным слоем (обращенным к разделяемому раствору) с микропорами размером ~20 Å и с толстым макропористым подслоем, обеспечивающим механическую прочность мембраны. Раствор определенной концентрации заливали в ячейку, после чего в ее корпус подавали сжатый азот из баллона, с помощью которого создавали рабочее давление (5 МПа). Количество прошедшей через мембрану жидкости – пермеата – измеряли бюреткой, а в случае очень малых количеств – подсчетом числа капель (за единицу времени). Среднюю массу капли определяли в отдельном опыте. Растворы готовили из солей квалификации «ч.д.а.» и дистиллированной воды, концентрацию соли в исходном растворе находили по взятым навескам соли и воды, в пермеате – рефрактометрически.

*Обсуждение результатов.* Результаты опытов с растворами $Na_2SO_4$, $MgSO_4$, $NaNO_3$, $KNO_3$ представлены на рис. 1, 2 в виде зависимостей удельной производительности $G$ мембраны и селективности φ от моляльной концентрации $m$ соли в разделяемом растворе ($m$ – в логарифмическом масштабе). Селективность определяли по формуле

$$\varphi = (m_1 - m_2)/m_1,$$

где $m_1$ и $m_2$ – соответственно концентрации соли в разделяемом растворе и в пермеате. Видно, что зависимость $G=f(m)$ уверенно экстраполируется к нулевым значениям $G$, которым отвечает концентрация соли $m_0$. Таким образом, ОБО прекращается при определенном содержании соли. Для $NaNO_3$ и $KNO_3$ (рис. 2) той же концентрации соли $m_0$ отвечает также и $\varphi=0$ (отсутствие разделения).

Ранее для NaCl и других хлоридов была найдена аналогичная зависимость $G=f(m)$ [2], причем значения $m_0$ оказались очень близкими к границе полной гидратации (ГПГ), согласно К. П. Мищенко [6], отвечающей содержанию воды в первичных гидратных оболочках ионов. Близкие значения ГПГ, найденные в работе [2], позволили сделать вывод о возможности определения координационных чисел (КЧ) ионов в растворах электролитов [4], что трудно осуществить другими методами.

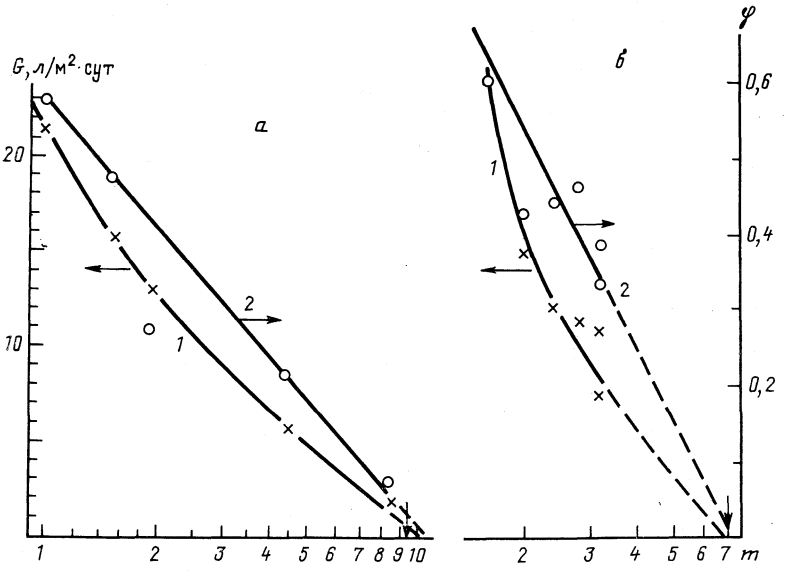



Рис. 2. Зависимости удельной производительности (*1*) и селективности (*2*) мембраны от концентрации $NaNO_3$ (*а*) и $KNO_3$ (*б*)

В данной работе значения $m_0$ не точно совпадают с ГПГ. Точное совпадение во всех случаях, видимо, невозможно в принципе, так как раствор в точке ГПГ не может состоять из жестких сфер ионов, окруженных молекулами $H_2O$.

Принимая, согласно данным [6, 7], КЧ ионов $Na^+$, $K^+$ и $Mg^{2+}$, равными соответственно 6, 8 и 6, а КЧ иона $SO_4^{2-}$, равным 8+3·8=32 (считаем, что двухзарядный анион удерживает две гидратные оболочки) и полагая, что ион $NO_3^-$ вследствие малого заряда и большого радиуса не удерживает прочно молекулы $H_2O$, получаем моляльные концентрации $m_n$ соли, соответствующие $\Sigma n$ – сумме удерживаемых ионами молекул воды, отмеченные на рис. 1, 2 стрелкой, опущенной вниз (для $Na_2SO_4$, $MgSO_4$, $NaNO_3$, $KNO_3$ значения $m_n$ равны соответственно 1,26; 1,46; 9,25; 6,94). Для изученных солей (кроме $MgSO_4$ см. ниже) значения $m_n$ очень близки к $m_0$.

Полученные результаты можно объяснить, введя представление о существовании в растворе электролита двух форм воды – подвижной (лабильной) и связанной (ионами). Через мембрану может проходить только подвижная вода. Состояние раствора при $m=m_0$ можно назвать *границей лабильной гидратации* (ГЛГ). Сравнительно просто выполняемое определение ГЛГ может дать полезные сведения о гидратации ионов. Заметим, что методов надежного экспериментального определения ГПГ пока нет.

ГЛГ можно определить с помощью ОБО даже визуально: увеличивать концентрацию соли в разделяемом растворе и наблюдать за выходом пермеата. Как только пермеат перестает капать с мембраны, концентрация разделяемого раствора достигает ГЛГ (концентрацию можно отметить по показаниям помещенного в ячейку датчика концентрации). Существенно, что подобное явление сохраняется при изменении рабочего давления над мембраной в широком диапазоне (в экспериментах – от 5 до 10 МПа).

Характер получаемых зависимостей $G$ и $\varphi$ мы объясняем тем, что условием протекания ОБО является поглощение мембраной воды из раствора – набухание мембраны. При отсутствии лабильной воды ОБО на изученных мембранах (ацетат целлюлозы) прекращается. Данное условие подтверждается также наблюдавшимся нами фактом: ацетатцеллюлозные мембраны, представляющие собой набухший в воде полимер (мембраны хранят под слоем воды), при помещении в раствор NaCl с концентрацией, превышающей ГЛГ, через некоторое время «высыхают» – необратимо обезвоживаются и теряют полупроницаемость, подобно тому как это происходит при помещении мембран на воздух. В концентрированном растворе соли лабильная вода из полимера связывается ионами, доукомплектовывая их первичные гидратные оболочки.

Различие значений $m_0$ и $m_n$ для $MgSO_4$, вероятно, обусловлено ассоциацией $MgSO_4$ в растворе. Имеется ряд работ по константам ассоциации $K_A$ для $MgSO_4$ в водном растворе [8–10]; приводятся значения $K_A$, лежащие в пределах от ~100 до ~300. По формуле работы [8]

$$\alpha_A = K_A m \gamma_\pm^2,$$

где $\alpha_A$ – степень ассоциации, $\gamma_\pm$ – коэффициент активности, используя среднее из имеющихся в литературе значение $K_A \approx 150$ и $\gamma_\pm = 0{,}0417$ [11], для $m_0 = 2{,}0$ получаем значение $\alpha_A$, равное 52%. Таким образом, в точке ГЛГ приблизительно половина $MgSO_4$ находится в виде ассоциатов – слабо гидратированных нейтральных частиц, что объясняет наблюдаемое расхождение вычисленного $m_n$ и определенного экспериментально $m_0$. Измерение ГЛГ растворов электролитов может дать сведения об ассоциации ионов в растворах.

**Список литературы**


1. *Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., До Ван Дай* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. М., 1973. С. 28.
2. *Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., До Ван Дай* // Теор. осн. хим. технол. 1975. Т. 9. № 1. С. 26.
3. *Кочаров Р. Г.* // Тр. МИТИ им. Д. И. Менделеева. 1982. Вып. 122. С. 39.
4. *Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Моргунова Е. П.* // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по электрохимии. М.: 1974. Т. 2. С. 324.
5. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
6. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976.
7. *Дракин С. И., Шпакова С. Г., Дель Пино Х.* // Физика молекул. Киев: Наук. думка, 1976. Вып. 2. С. 75.
8. *Wooley E. A., Helper L. G.* // Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 158.
9. *Larson J. W.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 14. № 18. P. 3392.
10. *Leung W. H., Millero P. J.* // J. Solution Chem. 1975. V. 4. № 2. P. 145.
11. Вопросы физической химии растворов электролитов/Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 187.



Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева



Поступила в редакцию
23.II.1990


---


УДК 541.183.02



© 1991 г.



***Губайдуллин В. И., Дрозд В. Е., Алесковский В. Б.***


## МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ


С помощью пьезорезонансных кварцевых весов исследовали помонослойный рост тонких пленок селенида кадмия, полученных методом химической сборки на поверхности твердых тел при комнатной температуре. Из определенного соотношения изменения частоты, прямо пропорционального изменению массы, найдено изменение массы промежуточного соединения, образующегося после первой стадии химической сборки. Из сопоставления прироста массы на стадии адсорбции катионсодержащего реагента к суммарному изменению массы за один цикл химической сборки выявлен предполагаемый механизм химической сборки.


Метод химической сборки позволяет получать тонкие пленки бинарных полупроводников, в частности пленки селенида кадмия. С использованием этого метода появляется возможность получения однородных, равномерных по толщине покрытий на подложках любой формы. Толщину твердотельного покрытия можно регулировать

с точностью до одного монослоя. Температурный режим может меняться в широких пределах, включая интервал комнатных температур [1].

Принципиальным требованием метода является необратимость реакций на подложке и восстановление на ней то одних, то других функциональных групп, обеспечивающее многократное воспроизведение циклов химической сборки. Последовательное проведение двух соответствующих хемосорбций на подложке приводит к получению одного монослоя твердого вещества. Интенсивное развитие в нашей стране и за рубежом элементоорганической химии в последние десятилетия позволяет существенно расширить круг реагентов, используемых для адсорбционных взаимодействий в процессе химической сборки. Преимуществами элементоорганических соединений в качестве исходных реагентов являются их высокая химическая активность, широкий выбор лигандов, высокая летучесть, что в сочетании с разработанными методами прецизионной очистки делает их незаменимыми компонентами в процессе химической сборки.

В качестве исходных реагентов нами использованы алкильные соединения кадмия и селенистый водород высокой степени очистки. В результате чередования таких операций на поверхности подложек из монокристаллического кремния и кварца были получены тонкие пленки вещества, элементный состав которого был установлен с помощью оже-электронной спектрометрии в сочетании с ионным травлением, позволяющим проводить исследование состава по толщине адсорбционного покрытия [2].

Учитывая, что наиболее достоверное подтверждение предполагаемого механизма химической сборки может дать гравиметрический метод, мы провели измерения массы синтезированного вещества на поверхности подложки с помощью пьезорезонансных весов, имеющих высокую чувствительность и позволяющих надежно фиксировать изменение массы с точностью до $10^{-8}$ г/см$^2$. Измерения проводили в реакторе при комнатной температуре непосредственно во время синтеза, что позволяло наблюдать кинетическую зависимость процесса взаимодействия [3].

Определение массы адсорбционных покрытий с помощью кварцевых резонансных весов основано на измерении отклонений резонансной частоты кварцевого, кристаллического, работающего в определенном колебательном режиме генератора, обусловленных изменением массы кварцевой пластины. Так как метод кварцевых весов в действительности измеряет поверхностную плотность, а не массу, автор работы [4] предложил условия, которые должны выполняться для определения массы адсорбционного слоя: а) масса адсорбционного слоя однородно распределена на поверхности кварцевой пластины; б) активная поверхность резонатора полностью покрыта; в) напыленный материал прочно связан с кварцевой пластиной; г) площадь кварцевой пластины точно известна.

Таким образом, массу покрытия можно определить из уравнения, приведенного в работе [5]

$$\Delta m = -\Delta f A / C_f, \tag{1}$$

где $\Delta m$ – изменение массы; $\Delta f$ – изменение частоты кварцевого резонатора вследствие нанесения покрытия на его поверхность площадью $A$; $C_f$ – константа, которая характеризует данный кристалл и называется массовой чувствительностью (по определению она охватывает все параметры, от которых зависят колебательные свойства конкретного кристалла). Знак минус в правой части уравнения (1) свидетельствует о том, что увеличение массы сопровождается уменьшением резонансной частоты. Согласно уравнению (1), прирост массы подложки прямо пропорционален изменению частоты измерительного генератора и равен постоянной величине для конкретного кристалла, т. е.

$$\Delta m/\Delta f = -A/C_f = \text{const}. \tag{2}$$

Таким образом, будут верны соотношения

$$\Delta m/\Delta f = \Delta m_1/\Delta f_1 = \text{const}, \tag{3}$$

$$\Delta m/\Delta m_1 = \Delta f/\Delta f_1 = \text{const}, \tag{4}$$

где $\Delta f_1$ – изменение частоты, а $\Delta m_1$ – изменение массы, в нашем случае промежуточного соединения, образующегося после напуска диметилкадмия и откачки его избытка вместе с газообразным продуктом реакции. Соотношение (4) легко проверить на примере образования пленки селенида кадмия: $\Delta f/\Delta f_1 = 1{,}7$, где девиация частоты равна $\pm 0{,}055$.

В таблице приведены значения частоты измерительного генератора по циклам химической сборки при образовании пленки селенида кадмия на поверхности кварцевого резонатора с собственной частотой колебаний 8 мГц. В таблице $\Delta f$ – изменение частоты, соответствующее приросту массы одного монослоя пленки CdSe, образо-

**Изменение частоты измерительного генератора по циклам химической сборки образования пленки селенида кадмия на поверхности кварцевого резонатора**

| $N$ | $\Delta f$ | $\Delta f_1$ | $\Delta m_1$ | $N$ | $\Delta f$ | $\Delta f_1$ | $\Delta m_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 50 | 27 | 103 | 11 | 47 | 28 | 114 |
| 2 | 45 | 26 | 110 | 12 | 45 | 26 | 111 |
| 3 | 46 | 27 | 112 | 13 | 46 | 27 | 112 |
| 4 | 46 | 27 | 112 | 14 | 48 | 28 | 112 |
| 5 | 45 | 27 | 115 | 15 | 46 | 28 | 116 |
| 6 | 45 | 27 | 115 | 16 | 43 | 25 | 111 |
| 7 | 46 | 27 | 112 | 17 | 44 | 25 | 109 |
| 8 | 44 | 26 | 113 | 18 | 42 | 25 | 114 |
| 9 | 44 | 25 | 109 | 19 | 41 | 25 | 117 |
| 10 | 45 | 27 | 115 | 20 | 42 | 24 | 109 |

вавшегося за один цикл химической сборки $N$. Методом оже-электронной спектрометрии был доказан состав синтезируемых пленок, а также отсутствие кислорода и углерода в объеме пленки, что свидетельствует об образовании CdSe без органических включений и окисленных состояний. Если значение $\Delta m$ принять равным молекулярной массе селенида кадмия, то из соотношения (4) мы найдем значения $\Delta m_1$, приведенные в таблице. Средние значения и доверительные интервалы указанных величин следующие: $\Delta f=44{,}9(+2{,}134)$, $\Delta f_1=26{,}4(+1{,}182)$, $\Delta m_1=112{,}5(+3{,}589)$

Сопоставляя отношение прироста массы на стадии адсорбции катионсодержащего реагента $\Delta m_1$ к суммарному изменению массы за один цикл химической сборки $\Delta m$, можно прийти к следующей возможной схеме химического взаимодействия, протекающего на поверхности подложки при синтезе слоев селенида кадмия:

$$\ldots\vdash SeH_2+Cd(CH_3)_2\rightarrow\vdash SeCd+2CH_4\uparrow, \quad (5)$$

$$\vdash SeCd+H_2Se\rightarrow\vdash SeCdSeH_2\ldots. \quad (6)$$

Эта схема отражает реакции, протекающие за один цикл химической сборки на стадиях напуска диметилкадмия и откачки его избытка вместе с газообразными продуктами реакции (5) и напуска селенистого водорода с откачкой его избытка до исходного давления перед напуском (6). С целью получения пленки селенида кадмия необходимой толщины проводится необходимое количество таких циклов и, таким образом, происходит монослойный рост твердого вещества.

## Список литературы


1. *Алесковский В. Б., Дрозд В. Е., Губайдуллин В. И., Романычев А. И.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 136.
2. *Адамчук В. К., Алесковский В. Б., Дрозд В. Е. и др.* // Там же. 1988. Т. 303. № 6. С. 1390.
3. *Губайдуллин В. И., Дрозд В. Е.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 798.
4. *Lu C.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 4385.
5. *Штеккельмахер В.* // Пленочная микроэлектроника. М.: Наука, 1968. С. 258–329.



Ленинградский государственный университет



Поступила в редакцию
12.III.1990

УДК 541.135
© 1991 г.

*Тищенко П. Я., Бунин В. М.*

# ВКЛАД ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ЧЛЕНОВ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА В МЕТОДЕ ПИТЦЕРА

Для описания методом Питцера несимметричных смесей электролитов предложен отсчет электростатических членов высшего порядка (ЭЧВП) от «расширенного» варианта модели Дебая – Хюккеля. На основании численного анализа показано, что вклады от ЭЧВП несущественны для практических расчетов. Отклонения между методом Питцера и экспериментом для несимметричных смесей электролитв объяснены не проявлением ЭЧВП, а функциональной зависимостью параметра $\theta_{MN}$ от ионной силы.

При строгом описании неидеальных свойств несимметричных смесей электролитов в рамках метода Питцера необходим учет дальнодействующих сил от электростатических членов высшего порядка (ЭЧВП), вклад которых для симметричных смесей равен нулю. Однако методика расчета ЭЧВП, предложенная Питцером [1–3], на наш взгляд, нуждается в пересмотре. Основные причины пересмотра следующие.

1) С учетом ЭЧВП согласие между методом Питцера и экспериментом для системы $NaCl - MgCl_2 - H_2O$ ухудшается [4].

2) Отсчет ЭЧВП ведется от предельного закона Дебая – Хюккеля, в то время как в методе Питцера используются уравнения «расширенной» модели Дебая – Хюккеля.

В данной работе раскрываются и устраняются неточности, связанные с вычислениями вкладов ЭЧВП в методе Питцера. Основываясь на результатах кластерной теории Фридмана [5], Питцер записал выражение для избыточной энергии Гиббса

$$\frac{G^E}{n_W RT} = -4A^{\Phi} I^{3/2} + \sum_i \sum_j m_i m_j \left( \frac{z_i z_j}{4I} \right) J_{ij}, \tag{1}$$

где

$$J_{ij} = \frac{\varkappa D k T}{z_i z_j e^2} \int_0^{\infty} \left[ 1 + q_{ij} + \frac{1}{2} q_{ij}^2 - \exp(q_{ij}) \right] r^2 \, dr \tag{2}$$

и

$$q_{ij} = - \frac{z_i z_j e^2}{DkT} \frac{\exp(-\varkappa r)}{r}. \tag{3}$$

Здесь $A^{\Phi}$ – предельный угол наклона Дебая – Хюккеля; $I$ – ионная сила; $m_i$ – моляльность иона $i$; $n_W$ – масса (кг) растворителя (воды); $R$ – газовая постоянная; $T$ – абсолютная температура; $\varkappa$ – параметр Дебая – Хюккеля; $D$ – диэлектрическая постоянная; $k$ – константа Больцмана; $e$ – элементарный заряд; $z_i$ – валентность иона $i$; $r$ – расстояние от иона. В то же время метод Питцера без учета тройного взаимодействия дает следующие уравнения:

$$\frac{G^E}{n_W RT} = f + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I), \tag{4}$$

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + |z_X / 2 z_M| \lambda_{MM} + |z_M / 2 z_X| \lambda_{XX}, \tag{5}$$

$$\theta_{MN} = \lambda_{MN} - (z_N / 2 z_M) \lambda_{MM} - (z_M / 2 z_N) \lambda_{XX}, \tag{6}$$

где $\lambda_{ij}$ – второй вириальный коэффициент взаимодействия ионов $i$, $j$; $B_{MX}$, $\theta_{MN}$ – параметры парного взаимодействия ионов M, X и M, N соответственно. Используя метод аналогий применительно к уравнениям (1) и (4) и вводя предположение об аддитивности вклада короткодействующих сил ($^s\theta_{MN}$) и электростатических сил

(${}^{E}\theta_{MN}$) в парное взаимодействие одноименно заряженных ионов

$$\theta_{MN}={}^{s}\theta_{MN}+{}^{E}\theta_{M-N}, \tag{7}$$

Питцер получил выражение для ЭЧВП в своем методе

$$E_{\theta MN}=\frac{z_M z_N}{4I}\left[J_{MN}-\frac{1}{2}J_{MM}-\frac{1}{2}J_{NN}\right]. \tag{8}$$

Вводя обозначения

$$y=\varkappa r \tag{9}$$

и

$$x_{ij}=6z_i z_j A^{\Phi} I^{1/2}, \tag{10}$$

Питцер пришел к рабочим уравнениям

$$J(x)=\frac{x}{4}-1+x^{-1}\int_0^{\infty}[1-\exp(q)]y^2\,dy, \tag{11}$$

$$J'(x)=dJ(x)/dx=\frac{1}{4}-x^{-2}\int_0^{\infty}[1-\exp(q)]y^2\,dy+x^{-1}\int_0^{\infty}[\exp(q+y)]y\,dy, \tag{12}$$

для которых проводилось численное интегрирование в зависимости от $x$.

В этом выводе допущена неточность. В уравнении (1) кулоновское взаимодействие учитывается предельным законом Дебая – Хюккеля, а в методе Питцера (уравнение (4)), выражением [6]

$$f=-A^{\Phi}(4I/b)\ln(1+bI^{1/2}), \tag{13}$$

где $b=a\varkappa I^{1/2}$ и $a$ – расстояние наибольшего сближения ионов. Уравнение (13) получено с использованием функции

$$Q_{ij}=-\frac{e^2 z_i z_j \exp(\varkappa a)}{DkT(1+\varkappa a)}\frac{\exp(-\varkappa r)}{r}. \tag{14}$$

Поскольку в методе Питцера кулоновское взаимодействие учитывается с применением уравнения (13), то относительно этого уровня должны рассчитываться ЭЧВП. Поэтому необходимо применять уравнение (14) при нахождении интегралов $J$ и $J'$, а также нижний предел интегрирования в уравнении (2) должен начинаться с расстояния наибольшего сближения ионов $a$. Подстановка (14) в (2), с учетом (9), (10) приводит к выражениям

$$J(x)=\frac{x}{4(1+bI^{1/2})^2}-1+x^{-1}\int_{bI^{1/2}}^{\infty}[1-\exp(Q)]\,y^2\,dy, \tag{15}$$

$$J'(x)=\frac{1-bI^{1/2}}{4(1+bI^{1/2})^3}-x^{-2}\int_{bI^{1/2}}^{\infty}[1-\exp(Q)]\,y^2\,dy+$$
$$+\frac{\exp(bI^{1/2})}{x(1+bI^{1/2})}\left[1+\frac{b^2 I}{(1+bI^{1/2})}\right]\int_{bI^{1/2}}^{\infty}\left[\exp(Q-y)\right]y\,dy+$$
$$+\frac{(bI^{1/2})^3}{x^2}\left\{\exp\left[-\frac{x}{bI^{1/2}(1+bI^{1/2})}\right]-1\right\}. \tag{16}$$

Методом Гаусса проведено численное интегрирование уравнений (11), (12) и (15), (16) для $b=1{,}2$ (значение, принятое Питцером). На рис. 1 результаты расчетов при разных ионных силах сопоставлены между собой. Также нами были получены значения параметра ${}^{E}\theta_{MN}$ и его производные по ионной ${}^{E}\theta_{MN'}$ для смесей электролитов вида 1–1 : 1–2 или 1–1 : 2–1 (рис. 2). Рисунки 1 и 2 показывают сущест-

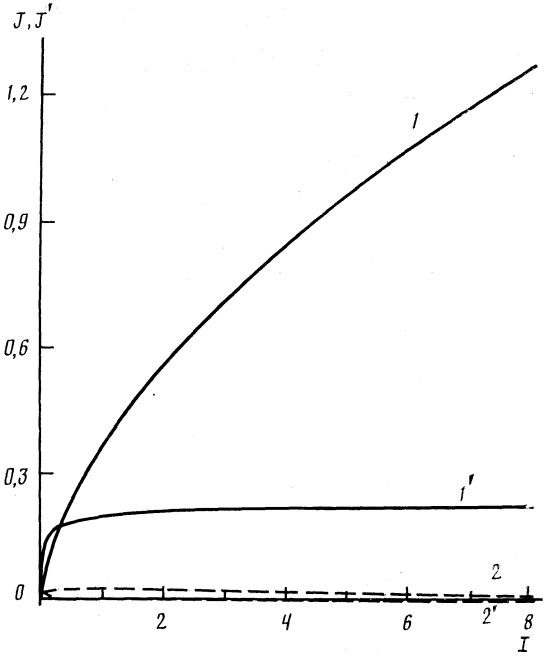



Рис. 1. Зависимости интегралов $J$ (*1*, *2*) и $J'$ (*1'*, *2'*) от ионной силы для 25° С, $Z_i=Z_j=1$. Расчет проведен на основе уравнений (3) и (14) — сплошные и пунктирные линии соответственно

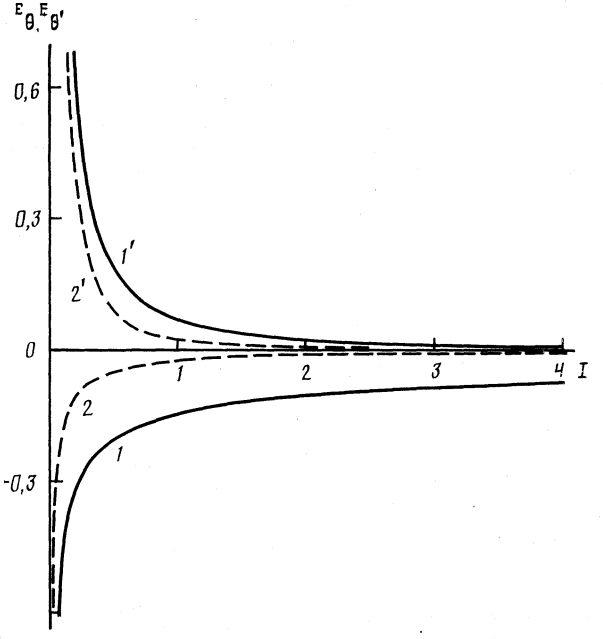



Рис. 2. Зависимости $^E\theta_{MN}$ (*1*, *2*) и $^E\theta_{MN}'$ (*1'*, *2'*) от ионной силы для смеси электролитов типа 1–1 : 2–1 для 25° С. Расчет проведен на основе уравнений (3) и (14) — сплошные и пунктирные линии соответственно

венно меньший вклад ЭЧВП, когда в расчетах используется уравнение (14). Мы применили эту методику расчета вкладов ЭЧВП к ранее изученной системе $NaCl - CaCl_2 - H_2O$ [7] и получили для 25° С значения параметров ${}^s\theta_{Na,Ca}=-0{,}0432$ и $\Psi_{Na,Ca,Cl}=0{,}0145$, которые мало отличаются от параметров, найденных без учета ЭЧВП (${}^s\theta_{Na,Ca}=-0{,}0527$, $\Psi_{Na,Ca,Cl}=0{,}0202$). Существующая методика вычислений ЭЧВП дает значения ${}^s\theta_{Na,Ca}=0{,}0716$, $\Psi_{Na,Ca,Cl}=-0{,}0101$. Вклады от ЭЧВП, найденные по нашему варианту, незначительны и поэтому заметно не улучшают согласие между экспериментом и методом Питцера для системы $NaCl - CaCl_2 - H_2O$, но и не ухудшают для системы $NaCl - MgCl_2 - H_2O$.

Отклонения между методом Питцера и экспериментом, обнаруженные для несимметричных смесей электролитов [1], на наш взгляд, обусловлены не проявлением ЭЧВП, а неверным предположением, сделанным в работе Питцера, Ким [8], что

$$\theta_{MN}=\text{const}. \tag{17}$$

Постулат (17) является излишним, так как из важнейшего уравнения метода Питцера [6]

$$B^{\Phi}_{MX}=\beta^{(0)}_{MX}+\beta^{(1)}_{MX}\exp(-2I^{1/2}) \tag{18}$$

и уравнений (5), (6) можно прийти к аналитической зависимости величины $\theta_{MX}$ от ионной силы

$$\theta_{MX}=\theta^{(0)}_{MN}\,[1-(1+2I^{1/2})\exp(-2I^{1/2})]/(2I). \tag{19}$$

Здесь $\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$, $\theta^{(0)}_{MN}$, $\theta^{(1)}_{MN}$ – – эмпирические константы; $B_{MX}{}^{\Phi}$ – параметр, учитывающий парное взаимодействие ионов M, X в уравнении для осмотического коэффициента. Уравнение (19), хотя и упоминалось в [1], однако лишь в последнее время стало применяться при анализе предельного закона высшего порядка для симметричных смесей электролитов [9, 10]. В работе [4] было показано, что с использованием уравнения (19) без какого-либо учета ЭЧВП метод Питцера наилучшим образом согласуется с экспериментом для систем $NaCl - Na_2SO_4 - H_2O$, $NaCl - CaCl_2 - H_2O$, $NaCl - MgCl_2 - H_2O$ и $NaCl - MgSO_4 - H_2O$. Поэтому мы считаем, что на практике следует применять уравнение (19), не прибегая к постулату (17) и неудобным расчетам ЭЧВП.

## Список литературы


1. *Pitzer K. S.* // J. Soln. Chem. 1975. V. 4. N 3. P. 249.
2. *Pitzer K. S.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 13. P. 2360.
3. *Pitzer K. S.* // Rev. Miner. 1987. N 17. P. 97.
4. *Тищенко П. Я.* Коэффициенты активности макрокомпонентов морской воды в модельных системах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: Институт химии АН СССР, 1989. 16 с.
5. *Friedman H. L.* // Ionic solution theory. N. Y.; L.: Intersci. Publ., 1962. 265 p.
6. *Pitzer K. S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N 2. P. 268.
7. *Тищенко П. Я.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2352.
8. *Pitzer K. S., Kim J. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. N 18. P. 5701.
9. *Phutela R. C., Pitzer K. S.* // J. Soln. Chem. 1986. V. 15. N 8. P. 649.
10. *Yang J., Pitzer K. S.* // Ibid. 1983. V. 17. N 10. P. 909.



Академия наук СССР
Дальневосточное отделение
Тихоокеанский окоанологический институт
Владивосток



Поступила в редакцию
12.III.1990

УДК 541.128
© 1991 г.

*Вигдорович М. В., Вигдорович В. И.*

# КАЖУЩИЕСЯ ПОРЯДКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОВОКУПНОСТЬЮ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Получены зависимости, характеризующие связь кажущихся порядков процессов, кинетика которых определяется протеканием параллельных реакций с различными порядками по одному веществу. Обсуждены факторы, влияющие на концентрационные интервалы, в которых кажущийся порядок процесса остается постоянным в пределах заданной погрешности.

Дробные положительные порядки реакции (ПР) по веществу в кинетике гетерогенных химических (ГХ) и электрохимических (ЭХ) процессов обычно связывают с энергетической неоднородностью поверхности или параллельным протеканием взаимодействий с различными ПР по реагенту [1, 2].

Рассмотрим возможность оценки с заданной точностью кажущегося ПР по веществу (частице) А, участвующему в параллельно протекающих реакциях. Предварительно покажем, что для ГХ и ГЭХ (при постоянном потенциале электрода) характерны идентичные зависимости. Пусть на различных участках поверхности металла реализуются суммарные реакции

$$\mathrm{Me}+m\mathrm{A}\rightarrow[\mathrm{MeA}_m]^{k+}+k\mathrm{e}, \tag{1}$$

$$\mathrm{Me}+n\mathrm{A}\rightarrow[\mathrm{MeA}_n]^{k+}+k\mathrm{e}. \tag{2}$$

Если А – анион, то соответственно изменяется заряд комплексного иона. Кинетические уравнения (1) и (2) имеют вид

$$j_1=k_1c_\mathrm{A}^m\exp[k\beta_1(E-\psi')F/RT], \tag{1a}$$

$$j_2=k_2c_\mathrm{A}^n\exp[k\beta_2(E-\psi')F/RT], \tag{2a}$$

где $E$ – потенциал электрода, $\psi'$ – потенциал диффузной части двойного электрического слоя, $\beta_1$ и $\beta_2$ – кажущиеся (для многостадийных процессов) или истинные коэффициенты переноса. Остальные обозначения общепринятые. Экспонента в (1а) и (2а) при $T$=const и $E$=const в неизменном составе раствора постоянна и ее целесообразно ввести в константу. Тогда суммарная скорость ионизации металла определяется выражением

$$y=k_1c_\mathrm{A}^m+k_2c_\mathrm{A}^n.$$

Уравнение (3) действительно и при параллельном протекании химических процессов (М – твердая фаза)

М+$m$А→продукты реакции (1б), М+$n$А→продукты реакции (2а). В общем случае коэффициенты $m$ и $n$ уравнения (3) могут принимать и отрицательные значения, что, в частности, объясняется вытеснением с части поверхности адсорбента реакционно-активных веществ дополнительно вводимым адсорбатом. Последний либо сам инициирует образование тех же продуктов реакции, но с меньшей скоростью, либо вообще не принимает в ней участия.

Рассмотрим возможные случаи

1) если $m=n$, тогда $y=(k_1+k_2)c_\mathrm{A}^m=k_{\text{общ}}c_\mathrm{A}^m$.

2) $m\neq n$. Положим $m>n$. Принятое допущение не нарушает общности задачи. Выразим суммарный кажущийся порядок процесса ($W$) по веществу $A$ уравнением

$$W=\frac{d\ln y}{d\ln c_\mathrm{A}}=\frac{d\ln y}{dc_\mathrm{A}}\frac{dc_\mathrm{A}}{d\ln c_\mathrm{A}}. \tag{4}$$

Правомочность использования полных производных основана на том, что параметры $m$ и $n$ неизменны при протекании процесса, и, следовательно, их вклад в диффе-

ренциал $d \ln y$ равен нулю. Тогда

$$\frac{d \ln y}{dc_A} = (\{\ln k_1 c_A^m + k_2 c_A^n\})' = \frac{m k_1 c_A^{m-1} + n k_2 c_A^{n-1}}{k_1 c_A^m + k_2 c_A^n}, \quad (5)$$

$$\frac{dc_A}{d \ln c_A} = \frac{1}{d \ln c_A / dc_A} = c_A. \quad (6)$$

Сочетая (5) и (6) с (4), получим

$$W = \frac{m (k_1/k_2) c_A^{m-n} + n}{(k_1/k_2) c_A^{m-n} + 1}.$$

Приняв $k_2/k_1 = \gamma$, имеем

$$W = \frac{(m/\gamma) c_A^{m-n} + n}{(1/\gamma) c_A^{m-n} + 1}. \quad (7)$$

Решение (7) относительно $c_A$ дает

$$\frac{1}{\gamma} c_A^{m-n} (W - m) = n - W. \quad (8)$$

Знаменатель уравнения (7) не должен обращаться в нуль, исходя из области определения $c_A$. Рассмотрим предельные возможности, что позволит упростить дальнейшее обсуждение.

2а) При $\begin{cases} \gamma \to 0 \\ W \neq n \end{cases}$ реализуется вариант $\lim\limits_{\gamma \to 0} W = m$.

2б) Пусть $\begin{cases} \gamma \to +\infty \\ W = n \end{cases}$. Из (6) следует $\lim\limits_{\gamma \to +\infty} W = n$.

2в) В интервале $0 < \gamma < +\infty$ при рассмотрении только прямых реакций ($n < W < m$) уравнение (6) дает

$$c_A = \left( \gamma \frac{n - W}{W - n} \right)^{1/(m-n)}, \quad (9)$$

причем подкоренное выражение всегда больше нуля. Для $W = f(c_A)$ найдем области убывания и возрастания как функции $m$ и $n$. Из уравнения (7) следует

$$\frac{dW}{dc_A} = \frac{\gamma (m - n)^2 c_A^{m-n-1}}{(c_A^{m-n} + \gamma)^2} > 0$$

(условие $c_A = 0$ приводит к потере задачей химического смысла).

Представляет интерес наличие выпуклостей и вогнутостей зависимости $W = f(c_A)$, вид которой приведен на рис. 1.

Выделим концентрационный интервал $c_A^{I}$, $c_A^{II}$, в котором кажущийся порядок реакции $W$ с точностью до константы $\Delta W$ можно принять постоянным, и, следовательно, экспериментально наблюдаемая зависимость $y = \rho(c_A)$ в логарифмических координатах аппроксимируется уравнением прямой линии, а $d \ln y / d \ln c_A = W \pm \Delta W$. Тогда

$$\Delta c_A = c_A^{II} - c_A^{I}, \quad W' = W - \Delta W, \quad W'' = W + \Delta W.$$

Сочетая три последних уравнения с (9), получим

$$\Delta c_A = \gamma^{\frac{1}{m-n}} \left[ \left( \frac{n - W - \Delta W}{W + \Delta - m} \right)^{\frac{1}{m-n}} \left( \frac{n - W + \Delta W}{W - \Delta W - m} \right)^{\frac{1}{m-n}} \right]. \quad (10)$$

С учетом уравнения (7) рассмотрим зависимость $W = \sigma(m, n)$. Качественно ее вид позволяет отразить исследование частных производных по $m$ и $n$ первого и вто-

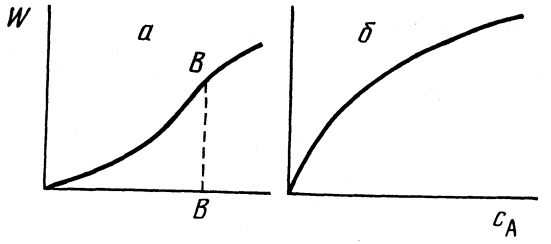



Рис. 1. Возможные виды зависимости $W=f(c_A)$. Точка перегиба кривой находится: *а* — в области действительных величин (при $m>n+1$); *б* — в области комплексных величин (при $n<m<n+1$)

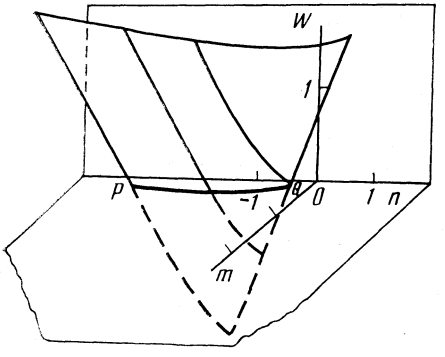



Рис. 2

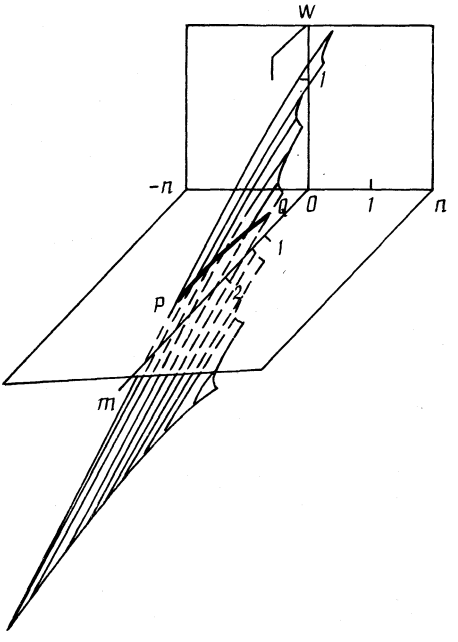



Рис. 3

Рис. 2. Зависимость величины $W$ от параметров $m$ и $n$ по данным численного расчета при $c_A=2$ моль/л

Рис. 3. Численный расчет зависимости величины $W$ от параметров $m$ и $n$ при $c_A=0{,}5$ моль/л по уравнению (7)

рого порядков. Оно показывает, что $W$ является возрастающей функцией по аргументу $n$ и имеет условный экстремум по $m$. Рис. 2 демонстрирует некоторую поверхность, выражающую зависимость от $m$ и $n$ при $\gamma=1$ (моль/л)$^{m-n}$ и $c_A=2$ моль/л. Кривая $PQ$, отвечающая $W=0$, представляет собой линию пересечения с плоскостью $L$, образованной осями $m$ и $n$. В общем случае при $c_A>1$ зависимость будет иметь качественно подобный вид. В обратном случае ($c_A>1$) связь величины $W$ с порядками параллельных реакций будет иметь вид, качественно подобный изображенному на рис. 3 ($c_A=0{,}5$ моль/л, $\gamma=1$ (моль/л)$^{m-n}$). Линия $PQ$ имеет тот же смысл. Для $c_A=1$ моль/л и $\gamma=1$ (моль/л)$^{m-n}$ уравнение (7) существенно упрощается

$$W=(m+n)/2. \qquad (7а)$$

По уравнению (10) проведен численный расчет $\Delta c_A$ для следующих условий: $\Delta W$ равно 0,05 и 0,1, что соответствует экспериментально получаемой точности ка-

жущегося порядка реакции. Для $\gamma$ были использованы значения $10^{-2}$, $10^{-1}$, $10^{0}$, $10^{1}$, $10^{2}$ (моль/л)$^{m-n}$. Изменение $\gamma$ в пределах четырех порядков позволило оценить влияние этой величины на $\Delta c_A$. Учитывая, что имеет место связь между $\Delta c_A$ и $W_i$, значения $\Delta c_A$ получены для величин $W_1=(n+m)/3$, $W_2=(n+m)/2$, $W_3={}^2/_3(n+m)$. Очевидно, что в принципе подобный расчет можно провести для любых значений $W$ в пределах от $n$ до $m$. Оценка $\Delta c_A$ проводилась в интервалах $-2{,}5\leqslant m\leqslant 3$ и $-3\leqslant n\leqslant 2{,}5$ с шагом изменения этих величин, равным 0,5. Для расчетов использована ЭВМ ЕС-1061.

Из данных расчетов следует, что имеются широкие интервалы концентраций $c_A$, в которых порядок $W$ в пределах (0,05–0,10) $W$ аппроксимируется линейной зависимостью. Протяженность такого интервала возрастает в направлении $(m+n)/3\rightarrow{}^2/_3(m+n)$, увеличивается с ростом $\gamma$ и может как расширяться, так и сужаться в зависимости от величины $n$ (при изменении $W$). Причем подобная зависимость имеет экстремум, что подтверждается и величинами частных производных. Величина $\Delta c_A$ изменяется симбатно $\Delta W$ и антибатно $m$.

Величина кажущегося порядка реакции $(m+n)/a$ является постоянной в пределах заданного $\Delta W$ в определенном концентрационном интервале $\Delta c_A{}^{I}(c_{A,1}-c_{A,2})$ и принимает иное значение $(m+n)/b$ в $\Delta c_A{}^{II}(c_{A,3}-c_{A,4})$ (принято $a$ и $b$ – постоянные). Следовательно, $W$ является функцией не только природы протекающих параллельных реакций, но и величин $c_A$, в пределах которых рассматривается процесс.

Следует отметить, что при определенных значениях $m$ и $n$ параметр $\Delta c_A$ является комплексной величиной и, следовательно, не имеет физического смысла. Это, как правило, наблюдается при порядках параллельных процессов, относительно близких к предельным. Важно, что комплексные величины $\Delta c_A$ наблюдаются лишь при рассмотренных $W$, равных $(m+n)/3$ и ${}^2/_3(m+n)$, что определяется сужением области определения значений $\Delta c_A$.

**Список литературы**


1. *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 572 с.
2. *Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е.* // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 9. С. 1430.



Поступила в редакцию
20.IV.1990


---


УДК 541.183



© 1991 г.



***Медведевских Ю. Г., Берлин Ар. А.***


## ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ГАЗОВ НА ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНО НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ


В первом и втором приближениях получены уравнения изотерм полимолекулярной адсорбции смеси газов на неоднородной поверхности адсорбента с использованием симметричной экспоненциальной функции распределения Лапласа. Сопоставлены различные варианты адсорбции двухкомпонентной газовой смеси. Показано, что изотермы адсорбции второго приближения могут описывать эффекты антагонизма и синергизма; неоднородность поверхности адсорбента наиболее резко проявляется в области малых степеней заполнения.


Уравнения, описывающие полимолекулярную адсорбцию смеси газов, получены для однородной [1] и неоднородной [2] поверхностей с использованием несимметричной экспоненциальной функции распределения центров по параметру $\lambda$, отражающему их энергетическую неоднородность: $\varphi(\lambda)=A\exp(-\sigma\lambda)$. В этом случае на значения показателя распределения накладывается ограничение $0<\sigma<1$, физически не ясное, а полученные уравнения справедливы лишь в узкой области монослойных покрытий. В данной работе для характеристики энергетической неоднородности

центров адсорбента используется симметричная экспоненциальная функция распределения Лапласа

$$\varphi(\lambda)=\frac{\sigma}{2}\exp(-\sigma|\lambda|),\quad \sigma>0. \tag{1}$$

Она удобна тем, что, с одной стороны, при $\sigma\to 0$ переходит в равномерную функцию распределения, если ограничить пределы изменения $\lambda$ от $\lambda_{мин}$ до $\lambda_{макс}$; с другой стороны, при $\sigma\to\infty$ функция $\varphi(\lambda)$ принимает практически ненулевые значения лишь в узкой области изменения $\lambda$ вблизи $\lambda=0$, что соответствует переходу от экспоненциально неоднородной поверхности к однородной.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции смеси газов на однородной поверхности в первом приближении, т. е. при допущении, что адсорбционный фактор компонента газовой фазы при адсорбции в $n$-м слое, начиная со второго, зависит только от индекса компонента, но не центра, на котором происходит адсорбция, имеет вид [1]:

$$\theta_j=H_1^{(j)}\Big/\Big(1-\sum_i H^{(i)}\Big)\Big(1-\sum_i H^{(i)}+\sum_i H_1^{(i)}\Big). \tag{2}$$

Здесь, согласно основным постулатам БЭТ [3], можно принять: $H_1^{(i)}=c_i p_i/p_{is}$, $H^{(i)}=p_i/p_{is}$, где $c_i$ и $p_i/p_{is}$ – константа БЭТ и равновесное относительное давление $i$-го адсорбата соответственно.

Из этих допущений следует, что на неоднородной поверхности функцией параметра распределения $\lambda$ выступает только $H_1^{(i)}$, причем в той же форме, что и при мономолекулярной адсорбции [4]:

$$H_1^{(i)}(\lambda)=H_1^{(i)}\exp(-\lambda). \tag{3}$$

В (3) $H_1^{(i)}$ уже не зависит от $\lambda$. Подставляя далее (3) в (2) и объявляя $\theta_j$ функцией параметра $\lambda$, для центров, имеющих $\lambda$ в пределах $\lambda\div\lambda+d\lambda$, получим

$$\theta_j(\lambda)=H_1^{(j)}e^{-\lambda}\Big/\Big(1-\sum_i H^{(i)}\Big)^2(1+He^{-\lambda}), \tag{4}$$

$$H=\sum_i H_1^{(i)}\Big/\Big(1-\sum_i H^{(i)}\Big). \tag{5}$$

Для всей неоднородной поверхности интегральным преобразованием найдем

$$\theta_j=\frac{\sigma}{2}\,\frac{H_1^{(j)}}{\Big(1-\sum_i H^{(i)}\Big)^2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda}e^{-\sigma|\lambda|}\,d\lambda/(1+He^{-\lambda}). \tag{6}$$

Ранее установлено [4], что численные значения интеграла в (6) в широком интервале изменения $H(10^{-7}\div 10^{7})$ удовлетворительно аппроксимируются функцией

$$I=1/H^{1-\gamma}(1+H^{\gamma}), \tag{7}$$

в которой $0<\gamma<1$, причем $\gamma$ является функцией только $\sigma$ (рис. 1). Поэтому, заменяя в (6) интеграл, умноженный на $\sigma/2$, аппроксимирующей функцией (7), для экспоненциально неоднородной поверхности получим

$$\theta_j=H_1^{(j)}\Big/\Big(1-\sum_i H^{(i)}\Big)^2 H^{1-\gamma}(1+H^{\gamma}). \tag{8}$$

При адсорбции одного компонента (8) преобразуется к виду

$$\theta=h_1^{\gamma}/(1-h)[(1-h)^{\gamma}+h_1^{\gamma}], \tag{9}$$

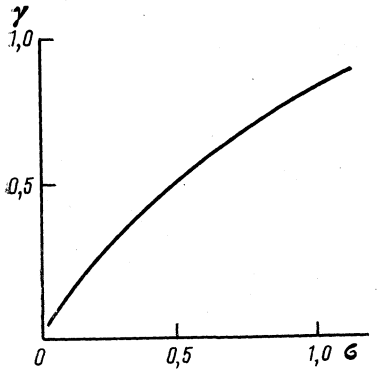



Рис. 1

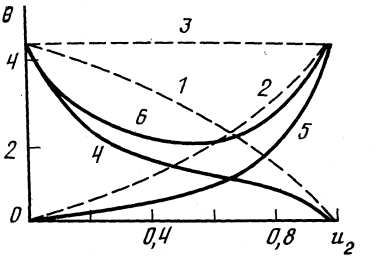



Рис. 2

Рис. 1. Зависимость подобранных значений $\gamma$ в аппроксимирующей функции (7) от показателя $\sigma$ функции распределения Лапласа

Рис. 2. Изотермы адсорбции двухкомпонентной смеси газов при $H_0=\exp(-0{,}1)$, $\gamma=0{,}5$; *1–3* – расчеты по уравнениям (8) и (15) в варианте $c_2^{(1)}c_1^{(2)}=1$ ($c_2^{(1)}=1{,}25$, $c_1^{(2)}=0{,}8$); *4–6* – по уравнению (15) в варианте $c_2^{(1)}c_1^{(2)}<1$ ($c_2^{(1)}=1{,}5$, $c_1^{(2)}=0{,}4$)

где $h_1=cp/p_s$, $h=p/p_s$. Только в области низких относительных давлений ($h_1\ll 1-h$) из (9) следует уравнение, предложенное в [5] с использованием несимметричной функции распределения:

$$\theta=h_1/(1-h)^{1+\gamma}. \tag{10}$$

Как отмечено (см. рис. 1), при $\sigma\to\infty$ имеет место тенденция $\gamma\to 1$. Значение $\gamma=1$ переводит (9) в уравнение БЭТ. В области высоких относительных давлений, т. е. при $1-h\ll h_1$, из (9) так же, как из уравнения БЭТ, следует $\theta=1(1-h)$. Перечисленными особенностями уравнение (10) не обладает.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции смеси газов на однородной поверхности адсорбента во втором приближении получено в предположении, что адсорбционный фактор $i$-го компонента газовой фазы при адсорбции в $n$-м слое, начиная со второго, зависит как от индекса компонента, который адсорбируется, так и индекса компонента, на котором происходит адсорбция, но не зависит от номера слоя [1]:

$$\theta_j=\left[\left(1+\sum_{i,j}H^{(ij)}\right)H_1^{(j)}+2H^{((i)j)}\sum_i H_1^{(i)}\right]\Big/\left(1-\right.$$

$$\left.-\sum_{i,j}H^{(ij)}\right)\left(1-\sum_{i,j}H^{(ij)}+\sum_i H_1^{(i)}+\sum_i H_1^{(i)}\sum_j H^{((i)j)}\right), \tag{11}$$

$$H_1^{(i)}=c_i p_i/p_{is},\quad H^{((i)j)}=c_j^{(i)}\,p_j/p_{js},\quad H^{(ij)}=c_i^{(j)}\,c_j^{(i)}\,p_ip_j/p_{is}p_{js}, \tag{12}$$

где $c_i$ и $c_i^{(j)}$ – константы БЭТ, характеризующие адсорбцию $i$-го компонента на свободном центре адсорбента в первом слое и $j$-м компоненте во втором и последующих слоях соответственно. При условии $c_i^{(j)}=1$ для всех $i,j=\overline{1,s}$ из (11) следует (2).

Снова объявляя только $H_1^{(i)}$ функцией $\lambda$ по (3), для центров неоднородной поверхности с параметром $\lambda\div\lambda+d\lambda$, вместо (11) имеем

$$\theta_j(\lambda)=\frac{\left(1+\sum_{i,j}H^{(ij)}\right)H_1^{(j)}+2H^{((i)j)}\sum_i H_1^{(i)}}{\left(1-\sum_{i,j}H^{(ij)}\right)^2}\,\frac{e^{-\lambda}}{1+He^{-\lambda}}, \tag{13}$$

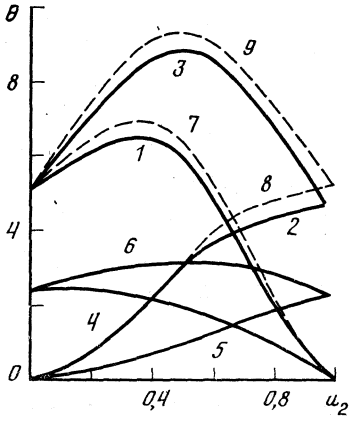



Рис. 3

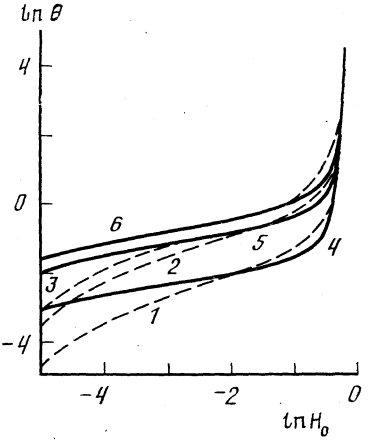



Рис. 4

Рис. 3. Изотермы адсорбции двухкомпонентной смеси газов. Вариант $c_2^{(1)}c_1^{(2)}>1$ ($c_1^{(2)}=0{,}8$, $c_2^{(1)}=1{,}5$); *1–6* – расчеты по уравнению (15) для неоднородной поверхности при $\gamma=0{,}5$, $H_0=\exp(-0{,}1)$ (*1–3*) и $H_0=\exp(-0{,}2)$ (*4–6*); *7–9* – расчеты по уравнению (11) для однородной поверхности при $H_0=\exp(-0{,}1)$

Рис. 4. Изотермы адсорбции двухкомпонентной смеси газов. Вариант $c_2^{(1)}c_1^{(2)}>1$, $u_1=0{,}6$, $u_2=0{,}4$; *1–3* – расчет по уравнению (11) для однородной поверхности; *4–6* – по уравнению (15) для неоднородной поверхности при $\gamma=0{,}5$; *1* и *4* – первый компонент, *2* и *5* – второй, *3* и *6* – суммарная степень заполнения поверхности

$$H=\left(\sum_i H_1^{(i)}+\sum_i H_1^{(i)}\sum_j H^{((i)j)}\right)\Big/\left(1-\sum_{i,j}H^{(ij)}\right). \qquad (14)$$

Используя (13) в интегральном преобразовании типа (6) и заменяя соответствующий интеграл аппроксимирующей функцией (7), для экспоненциально неоднородной поверхности получим

$$\theta_j=\left[\left(1+\sum_{i,j}H^{(ij)}\right)H_1^{(j)}+2H^{((i)j)}\sum_i H_1^{(i)}\right]\Big/\left(1-\sum_{i,j}H^{(ij)}\right)^2 H^{1-\gamma}(1-H^{\gamma}), \qquad (15)$$

где $H$ определена выражением (14). Частным случаем (15) при $H^{((i)j)}=H^{(j)}$, т. е. при $c_i^{(j)}=1$ для всех $i,j=\overline{1,s}$ является уравнение (8).

Различие между уравнениями (2), (8) первого приближения и уравнениями (11), (15) второго приближения проиллюстрируем численными расчетами на примере адсорбции двух компонентов при постоянстве суммарного адсорбционного потенциала $H_0=p_1/p_{1s}+p_2/p_{2s}$ и варьировании относительных адсорбционных потенциалов $u_i=p_i/p_{is}(p_1/p_{1s}+p_2/p_{2s})$. В расчетах принято: $c_1=10$, $c_2=5$, $c_i^{(j)}=1$ при $i=j$ (автоадсорбция) и $c_i^{(j)}\neq 1$ при $i\neq j$. В предположении, что отличие $c_i^{(j)}$ от единицы при $i\neq j$ связано с различием энергии взаимодействия между одноименными ($\varepsilon_{ii}$) молекулами адсорбата и разноименными ($\varepsilon_{ij}$) выделены три варианта при постоянном условии $\varepsilon_{11}>\varepsilon_{22}$:

1) $\varepsilon_{12}<(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22})/2$, $c_2^{(1)}>1$, $c_1^{(2)}<1$, $c_2^{(1)}c_1^{(2)}<1$;

2) $\varepsilon_{12}>(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22})/2$, $c_2^{(1)}>1$, $c_1^{(2)}<1$, $c_2^{(1)}c_1^{(2)}>1$;

3) $\varepsilon_{12}=(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22})/2$, $c_2^{(1)}>1$, $c_1^{(2)}<1$, $c_2^{(1)}c_1^{(2)}=1$.

Результаты расчетов представлены на рис. 2–4. Прежде всего отметим, что результаты расчетов по уравнению (8) первого приближения и по уравнению (15) вто-

рого приближения в третьем варианте, т. е. при $c_2^{(1)} c_1^{(2)} = 1$, практически совпадают и описывают (рис. 2, кривые *1–3*) весьма слабые положительные и отрицательные отклонения от линейной зависимости парциальных степеней заполнения от относительных адсорбционных потенциалов компонентов в газовой фазе; суммарная степень заполнения поверхности является при этом линейной функцией $u_i$.

Расчеты по уравнению (15) второго приближения в вариантах 1 и 2 указывают на значительные эффекты антагонизма (рис. 2, кривые *4–6*) и синергизма (рис. 3) не только для суммарной, но и для парциальных степеней заполнения поверхности. Эти эффекты проявляются сильнее при высоком суммарном адсорбционном потенциале (ср. кривые *1–3* и *4–6* на рис. 3), т. е. в области степеней заполнения поверхности $\theta > 1$, в которой заметную роль начинают играть перекрестные коэффициенты адсорбции $c_i^{(j)}$. В этой же области изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению (11) для однородной поверхности, оказываются выше изотерм адсорбции, рассчитанных по уравнению (15) для неоднородной поверхности (кривые *1–3* и *7–9* на рис. 3).

Однако, так как только $H_1^{(\ )}$ являются функцией $\lambda$, различие между изотермами адсорбции на однородной и неоднородной поверхностях наиболее резко проявляется в области малых степеней заполнения ($\theta \ll 1$). В этой области за счет заполнения более активных центров изотермы адсорбции на неоднородной поверхности лежат выше, чем соответствующие изотермы на однородной поверхности (см. рис. 4). Лишь при суммарной степени покрытия поверхности, близкой к единице, начинают проявляться эффекты заполнения менее активных центров, и изотермы адсорбции на неоднородной поверхности оказываются чуть ниже изотерм адсорбции на однородной поверхности. Однако в области $\theta \gg 1$ изотермы адсорбции на однородной и неоднородной поверхностях сливаются.

**Список литературы**


1. *Медведевских Ю. Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 4. С. 545.
2. *Медведевских Ю. Г.* // Там же. 1978. Т. 21. № 6. С. 859.
3. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иност. лит., 1948. С. 642.
4. *Медведевских Ю. Г., Кучер Р. В.* // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 1. С. 29.
5. *Темкин М. И., Островский В. Е.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 6. С. 1461.



Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Отделение физикохимии
и технологии горючих ископаемых
Львов



Поступила в редакцию
28.IV.1990


---


УДК 541.13+547.651+546.92



© 1991 г.



***Кулиев С. А.***


## АДСОРБЦИЯ НАФТАЛИНА НА ПЛАТИНЕ С РАЗЛИЧНЫМИ ФАКТОРАМИ ШЕРОХОВАТОСТИ


Представлены результаты исследования адсорбции нафталина на платиновых электрокатализаторах с различными факторами шероховатости $\gamma$. Показано, что с увеличением $\gamma$ наблюдается уменьшение константы скорости адсорбции ($k$) и адсорбируемости ($a$) нафталина. Сделан вывод, что смещения изотерм адсорбции в сторону более высоких объемных концентраций ароматических соединений с увеличением $\gamma$ платинового электрокатализатора, вероятно, связаны структурными изменениями поверхности.


Адсорбция нафталина на гладкой платине в кислых и щелочных растворах была изучена методом меченых атомов в работе [1], где предполагалось, что его адсорбция происходит за счет связывания $\pi$-электронов молекулы с поверхностью. Авторы

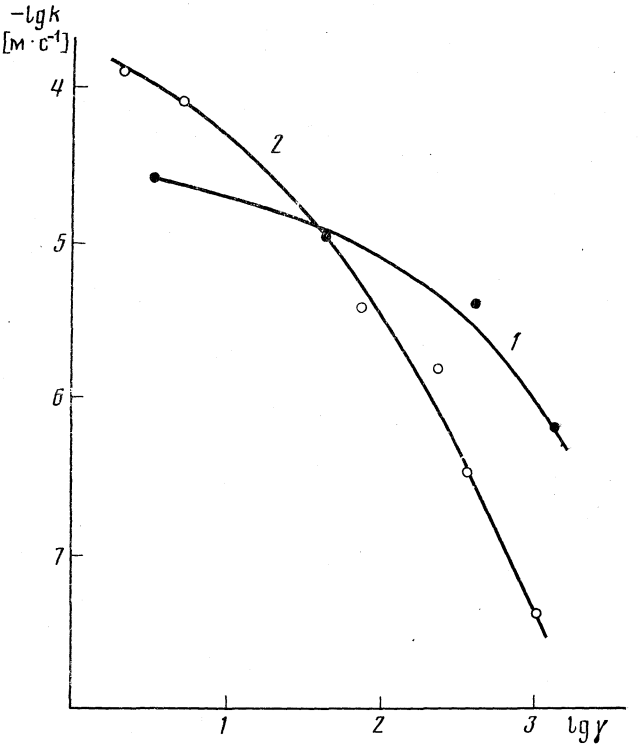



Рис. 1. Влияние фактора шероховатости платины на константы скорости адсорбции нафталина (*1*) и бензола (*2*) при $E^{адс}$ =0,4 В

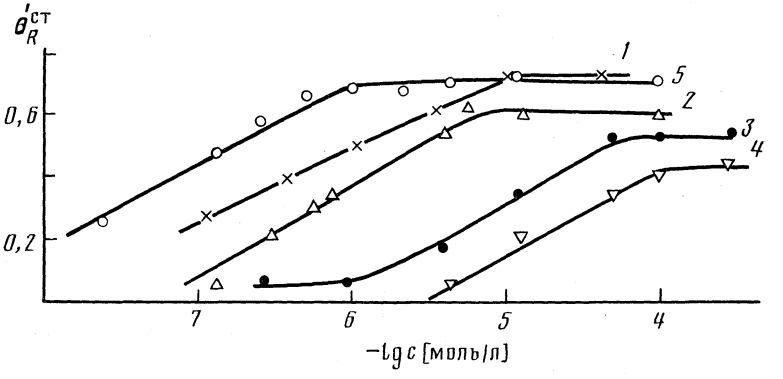



Рис. 2. Зависимость степени стационарного заполнения поверхности платины при $E^{адс}$ =0,4 В хемосорбированными молекулами от объемной концентрации нафталина (*1–4*) и бензола (*5*); *1*, *5* – гладкая платина; *2* – γ=40, *3* – γ=330, *4* – γ=1000

рассматривали адсорбцию нафталина как обратимый процесс. Эта интерпретация подвергнута критике в [2], где была исследована адсорбция нафталина на платине с γ=5 и 1000. Авторы показали, что адсорбция нафталина на платине носит необратимый характер. Причиной различия величин максимальной адсорбции на гладкой и высокоразвитой поверхности платины, по их мнению, является различная ориентация адсорбированных молекул на поверхности.

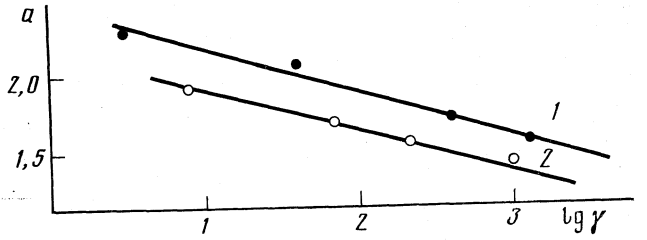



Рис. 3. Зависимости адсорбируемости ($a$) нафталина ($1$) и бензола ($2$) от фактора шероховатости платины при $E_r^{адс}$ = =0,4 В

В [3–5] установлена различная ориентация ароматических соединений на гладкой платине. Следует отметить, что различные формы ориентации адсорбированного бензола, фенилуксусной кислоты и нафталина имеют место и на платине с высоким фактором шероховатости поверхности [6–10]. Наши исследования показывают, что существуют различия при адсорбции ароматических соединений на гладкой и шероховатой платине, не связанные с различием ориентации адсорбированных молекул. Было предположено, что это связано со структурными изменениями поверхности.

Представляет определенный интерес систематически исследовать влияние фактора шероховатости платинового электрокатализатора также на основные закономерности адсорбции нафталина.

В настоящей работе адсорбцию нафталина исследовали с помощью импульсных электрохимических методов, подробно описанных в [11]. Электрокатализаторы с различными факторами шероховатости готовили на гладкой платине путем осаждения платины из 2%-ного кислого раствора $H_2PtCl_6$. В работе использовали нафталин марки «ч.д.а.» производства ЧСФР. Раствор нафталина с различными концентрациями готовили в 0,5 М растворе $H_2SO_4$, служащим также фоновым электролитом. Условия адсорбции как на гладкой платине, так и на шероховатых электрокатализаторах были одинаковыми (потенциал адсорбции $E_r^{адс}$ =0,4 В, измерен относительно обратимого водородного электрода в том же растворе).

Экспериментальные результаты показывают, что скорость адсорбции нафталина удовлетворительно описывается уравнением Рогинского – Зельдовича [12, 13]:

$$v = kc \exp(-\alpha f \theta_R'). \qquad (1)$$

Величина $\alpha f$ для платины с различными факторами шероховатости мало изменяется (5–5,5).

Как видно из рис. 1, константа скорости адсорбции нафталина уменьшается с ростом фактора шероховатости платины. Для гладкой платины константа скорости адсорбции нафталина оказалась заметно ниже, чем для бензола, однако, ее изменение для нафталина с увеличением $\gamma$ несколько слабее, чем для бензола.

На рис. 2 приведена зависимость степени стационарного заполнения поверхности от объемной концентрации нафталина на платине с различными факторами шероховатости. Данная зависимость для всех изученных платиновых электрокатализаторов удовлетворительно описывается изотермой Темкина [13]:

$$\theta_R'^{ст} = a + \frac{1}{f} \ln c. \qquad (2)$$

Экспериментальные результаты показывают, что фактор неоднородности поверхности $f$ меняется от 6,5 до 8,5 при переходе от гладкого к шероховатым электрокатализаторам.

Как видно из рис. 2, с ростом фактора шероховатости стационарные изотермы адсорбции нафталина на платине смещаются в сторону более высоких объемных концентраций. Кроме того, наблюдается и уменьшение $\theta_R'^{ст}$ от 0,7 для гладкой платины до 0,45 для сильно шероховатой платины. Это означает, что, вероятно, вследствие стерических затруднений и сильных структурных изменений поверхности, часть ее оказывается недоступной для адсорбции молекул нафталина.

На рис. 3 приведены данные по изменению адсорбируемости нафталина и бензола (т. е. степени стационарного заполнения поверхности при $c=1$ моль/л в уравнении (2)) от фактора шероховатости поверхности. Как видно из рисунка, обе зависимости в координатах $a-\lg\gamma$ в первом приближении линейны и в общем аналогичны.

Таким образом, результаты исследования адсорбции нафталина на платине с различными факторами шероховатости показывают, что наблюдаются структурные эффекты, аналогичные обнаруженным в [8, 9] для других ароматических соединений.

Выражаю благодарность В. С. Багоцкому и Ю. Б. Васильеву за их критические замечания при обсуждении результатов.

## Список литературы

1. *Bockris J., Green M., Swinkels D.* // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 3. № 3. P. 743.
2. *Казаринов В. Е., Фрумкин А. Н., Пономаренко Е. А., Андреев В. Н.* // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 6. С. 860.
3. *Soriaga M. P., Hubbard A. T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2735.
4. *Soriaga M. P., Hubbard A. T.* // Ibid. 1982. V. 104. P. 2742.
5. *Soriaga M. P., Hubbard A. T.* // Ibid. 1982. V. 104. P. 3937.
6. *Казаринов В. Е., Андреев В. Н., Шлепаков А. В. и др.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 10. С. 1337.
7. *Кулиев С. А., Андреев В. Н., Васильев Ю. Б. и др.* // Там же. 1987. Т. 23. № 7. С. 947.
8. *Кулиев С. А., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.* // Там же. 1987. Т. 23. № 4. С. 553.
9. *Kulijew S. A.* // 31-st International congress of pure and applied Chemistry. Sofia, 1987. V. 3. P. 7–63.
10. *Андреев В. Н., Шлепаков А. В.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 4. С. 538.
11. *Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.* // Проблемы кинетики и катализа. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука. 1976. Т. 16. С. 260–290.
12. *Рогинский С. З.* // Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. М., Наука, 1979. С. 475.
13. *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964, С. 608.

Поступила в редакцию
14.VI.1989

---

**УДК** 541.49/.64+541.133

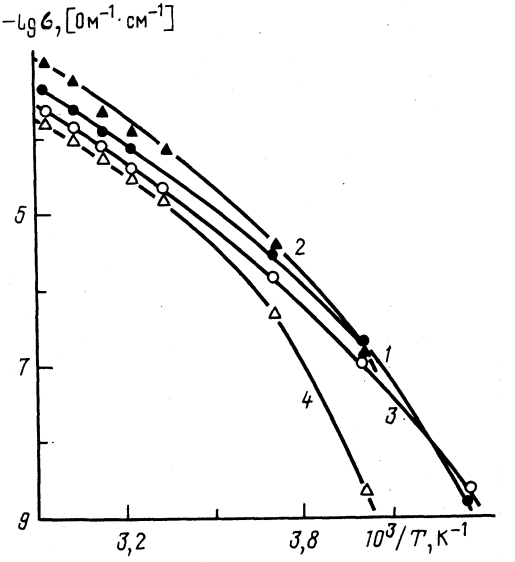
© 1991 г.

***Запольских В. В., Колосницын В. С., Леплянин Г. В.***

# ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ СШИТЫЙ ТРИХЛОРСИЛАНОМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — $LiClO_4$

Получены полимерные электролиты на основе сшитых хлорсиланами полиэтиленгликолей, обладающие аморфной структурой и высокой ионной проводимостью ($10^{-5}$–$10^{-4}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$). Изучено влияние структуры полимерной матрицы на свойства электролитных систем.

Известно, что в полимерных электролитных системах типа функциональный полимер – соль металла ионный перенос осуществляется преимущественно через аморфные области. В то же время большинство изученных полимерных электролитов, например комплексы солей металлов с полиэтиленоксидом, с течением времени кристаллизуются, что приводит к резкому снижению их электропроводности [1]. Стабилизации аморфной структуры можно достичь поперечной сшивкой цепей полимера. Однако сшивка, как правило, сопровождается снижением сегментальной




Температурные зависимости удельной электропроводности полимерных электролитов σ: *1* – ПЭГ-300–$CH_3$–Si, $x=1$, $y=CH_2CH_2O/Li=46$; *2* – ПЭГ-300–$C_6H_5$–Si, $x=0{,}95$, $y=51$; *3* – ПЭГ-300–$C_6H_5$–Si, $x=0{,}78$, $y=52$; *4* – ПЭГ-600–$C_6H_5$–Si, $x=1$, $y=52$

подвижности макромолекул, что также приводит к подавлению ионного транспорта [2].

Можно предположить, что при использовании в качестве сшивающего агента соединений с низкими потенциальными барьерами конформационных переходов возможно создание полимерных матриц, обладающих стабильной аморфной структурой и достаточно высокой сегментальной подвижностью. Для подтверждения этого предположения мы предприняли попытку сшивки полиэтиленгликолей (ПЭГ) метил- и фенилтрихлорсиланом, поскольку связь Si–O обладает низкой энергетикой конформационных переходов.

*Экспериментальная часть.* Сшитые полимеры получали конденсацией ПЭГ-300 и ПЭГ-600 с метил- и фенилтрихлорсиланом в бензоле:

$$3H(OCH_2CH_2)_nOH + 2x\text{R—SiCl}_3 \xrightarrow[244]{50^\circ\ C} (-(OCH_2CH_2)_nO)_3(\text{R—Si})_{2x} + 6x\text{HCl} \quad (n = 6{,}4;\ \mathbf{13{,}2};$$

$$\text{R}=CH_3,\ C_6H_5,\ x = 0{,}78 \div 1).$$

Полимерные электролиты приготавливали добавлением к реакционной массе необходимого количества одномолярного раствора $LiClO_4$ в тетрогидрофуране (содержание влаги $(H_2O/Li)=2\cdot10^{-3}$). Пленки полимерных электролитов отливали из раствора на фторопластовую подложку. Толщина полученных пленок составляла 150–250 мкм.

Измерения электропроводности пленочных электролитов проводили в ячейке с двумя блокирующими золотыми электродами. Импедансные спектры ячеек снимали в области $10–5\cdot10^5$ Гц при 230–340±0,5 К на установке автоматизированного измерения комплексной проводимости полимеров и жидких электролитов [3]. Полученные спектры интерпретировали согласно эквивалентной схеме ячейки, представляющей собой параллельное соединение геометрической емкости ячейки и сопротивления электролита, последовательно связанного с параллельной комбинацией емкости двойного электрического слоя и сопротивления переносу заряда на границе электрод – электролит [1].

Сшитые полимеры представляли собой прозрачные эластичные термостабильные материалы, обладающие невысокой механической прочностью. Однако при контакте с влагой воздуха полимеры легко гидролизуются по связи Si–O–C.

*Обсуждение результатов.* Все изученные полимерные электролиты обладают при комнатной температуре высокой ионной проводимостью ($10^{-5}–10^{-4}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, ри-

**Параметры уравнения (1), температура стеклования, оцененная по уравнениям (2), (3) для изученных электролитных систем и энергия активации проводимости по уравнению Аррениуса**

| $x$ | $y$ | $T$, К | $B$, кДж/моль | $\ln A$ | $T_{ст}$, К | $T$, К | $E$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ПЭГ-300 – $CH_3$ – Si | | | | |
| 1 | 46 | 168 | 9,8 | 13,5 | 218 | 230–270 | 83 |
| | | | | | | 270–340 | 54 |
| 1 | 77 | 173 | 8,3 | 4,0 | 225 | 230–270 | 95 |
| | | | | | | 300–340 | 44 |
| 0,83 | 60 | 164 | 10,2 | 10 | 214 | 230–270 | 90 |
| | | | | | | 270–340 | 49 |
| 0,83 | 99 | 170 | 8,6 | 6,7 | 220 | 230–270 | 90 |
| | | | | | | 270–340 | 50 |
| | | | ПЭГ-300 – $C_6H_5$ – Si | | | | |
| 0,95 | 30 | 179 | 11,2 | 134 | 234 | 250–270 | 124 |
| | | | | | | 300–340 | 63 |
| 0,95 | 138 | 158 | 11,2 | 4 | 233 | 230–270 | 85 |
| | | | | | | 300–340 | 38 |
| 0,78 | 52 | 147 | 14,1 | 27 | 194 | 230–270 | 84 |
| | | | | | | 300–340 | 53 |
| 0,78 | 88 | 165 | 10,3 | 4,1 | 217 | 230–270 | 95 |
| | | | | | | 300–340 | 44 |
| | | | ПЭГ-600 – $C_6H_5$ – Si | | | | |
| 1 | 36 | 204 | 7,1 | 4,6 | 258 | 250–270 | 153 |
| | | | | | | 300–330 | 45 |
| 1 | 52 | 209 | 5,9 | 1,3 | 261 | 250–270 | 151 |
| | | | | | | 300–340 | 48 |
| 1 | 102 | 209 | 5,3 | 0,2 | 260 | 250–270 | 146 |
| | | | | | | 300–340 | 50 |

сунок). Изотермы электропроводности достигают максимума при концентрации соли 0,4–0,6 моль/дм$^3$, причем с ростом температуры наблюдается смещение экстремума в область высоких концентраций. Отрицательное отклонение температурной зависимости ионной проводимости изученных систем в широком температурном интервале от закона Аррениуса указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является перераспределение свободного объема в системе. Результаты удовлетворительно описываются уравнением Воджела – Таммана – Фулшера (ВТФ):

$$\sigma = AT^{-0,5} \exp\left[-B/R(T-T_0)\right], \qquad (1)$$

где $A$ – константа, $T_0$ – абсолютная температура, при которой конфигурационная энтропия системы стремится к нулю; $B$ – константа, рассматриваемая как кажущаяся энергия активации [4]. Методом наименьших квадратов нелинейной регрессией по экспериментальным точкам определены коэффициенты уравнения (1). Результаты расчетов представлены в таблице. Иной формой уравнения ВТФ является уравнение Уильямса – Ланделла – Ферри (УЛФ):

$$\ln \frac{\sigma(T)}{\sigma(T')} = \frac{C_1+(T-T')}{C_2+(T-T')}, \qquad (2)$$

где $\sigma(T)$ и $\sigma(T')$ – проводимость при $T$ и $T'$, $C_1$ и $C_2$ – константы. В работе [5] этим уравнением описан процесс релаксации цепей ряда полимеров, причем если за базовую температуру $T'$ выбрана температура стеклования ($T_{ст}$) соответствующего образца, то константы $C_1$ и $C_2$ для многих полимеров близки к определенным значениям ($C_1$=17,44 и $C_2$=51,6).

Предположив, что лимитирующей стадией проводимости является перераспределение свободного объема, можно принять величину коэффициента $C_2$ в уравнении (2) при $T'=T_{ст}$ также близкой к значению 51,6. Это предположение позволяет по

экспериментальным данным оценивать $T_{ст}$ образцов:

$$T_{ст}=51{,}6+T'-C_2. \quad (3)$$

Результаты приведены в таблице.

В отдельных участках изученной температурной области рассчитана энергия активации проводимости по уравнению Аррениуса (таблица). Наличие максимумов на изотермах проводимости может быть объяснено как экстремальной зависимостью числа носителей зарядов от концентрации соли, так и повышением жесткости полимерной матрицы сшивкой соседних полиэфирных цепей посредством взаимодействия иона лития с атомами кислорода.

Влияние степени сшивки полимерной матрицы ($x$) на ионную проводимость незначительно. Это может быть обусловлено наложением двух противоположных эффектов: повышением сегментальной подвижности цепей полимера за счет введения в его структуру фрагментов Si–O–C [3] и увеличением жесткости матрицы с ростом степени сшивки [1]. Меньшие значения проводимости, так же как более высокие $T_{ст}$ комплексов на основе ПЭГ-600–$C_6H_5$–Si по сравнению с полученными для ПЭГ-300–$C_6H_5$–Si (рисунок, таблица), вероятно, вызваны меньшей сегментальной подвижностью цепей полимера, обусловленной низкой концентрацией связей Si–O–C. Использование в качестве сшивающего агента $CH_3$–$SiCl_3$ приводит к образованию менее жестких матриц ПЭГ-300-$CH_3$–Si по сравнению с ПЭГ-300–$C_6H_5$–Si. Это проявляется в более высоких значениях кажущейся энергии активации $B$ (таблица). Из ряда работ [4, 5] известно, что разность между $T_{ст}$ образца и расчетным параметром $T'$ в уравнении (1) близка к 50. Как видно из таблицы, разность между параметрами $T_{ст}$ и $T'$ уравнений (1), (3) хорошо согласуется с литературными данными, что указывает на корректность оценок этих величин по температурным зависимостям проводимости. Наблюдаемое постоянство свойств изученных комплексов во времени свидетельствует о стабильной, полностью аморфной структуре полимерных электролитов.

Таким образом, нами подтверждено предположение, что при использовании в качестве сшивающего агента соединений с низкими потенциальными барьерами конформационных переходов возможно создание полимерных электролитов, обладающих стабильной аморфной структурой и достаточно высокой ионной проводимостью. Установлено, что из изученных электролитных систем наибольшей электропроводностью обладают электролиты на основе ПЭГ-300–$CH_3$–Si ($5\cdot10^{-5}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$).

## Список литературы


1. *Sorensen P. R., Jakobsen T.* // Electrochemica Acta. 1982. V. 27. № 12. P. 1671.
2. *Tada H., Fujino K., Kawahara H.* // J. Polymer Sci: Part A: Polymer Chem. 1987. V. 25. P. 3015.
3. *Орлюкас А. С., Кежёнис А. П., Микученис В. Ф., Вайткус Р. А.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 1. С. 98.
4. *Vogel H.* // Phys. Z. 1921. V. 22. P. 645.
5. *Gibbs J. H., Di Marzio E. A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.



Академия наук СССР
Уральское отделение
Башкирский научный центр
Институт химии
Уфа



Поступила в редакцию
4.IV.1990

УДК 543.24

© 1991 г.

*Хоришко С. А., Новиков А. Н., Василев В. А.*

# КИСЛОТНОСТЬ БЕНЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА

Константы диссоциации бензолкарбоновых кислот в N-метилпирролидоне (I) определены методом измерения ЭДС цепей с переносом на высокоомном потенциометре Р-307 с использованием pH-метра в качестве нуль-индикатора. Проведен расчет корреляционных уравнений для кислот с различным числом и положением карбоксильных групп по методу наименьших квадратов. Показано, что зависимость p$K$ кислот в (I) от p$K$ в воде имеет линейный характер и описывается уравнением $pK_{(I)}=apK_{H_2O}+b$, где коэффициенты $a$ и $b$ отличаются для мета- и паразамещенных кислот.

Бензолкарбоновые кислоты широко используются в производстве красителей, термостойких полимеров. Кислотные свойства бензолкарбоновых кислот во многом определяют их реакционную способность. Эффективным растворителем в отношении многих органических соединений, в том числе ароматических карбоновых кислот, является N-метилпирролидон (I). Большой теоретический и практический интерес в связи с этим имеет знание точных величин констант диссоциации $K_A$ бензолкарбоновых кислот в (I), которые позволяют судить о влиянии растворителя на свойства кислот.

Цель данной работы – исследование характера диссоциации бензолкарбоновых кислот в среде (I).

*Экспериментальная часть.* Кислотность бензолкарбоновых кислот в среде N-метилпирролидона исследовали методом потенциометрического титрования путем измерения ЭДС цепей с переносом

$$\text{СЭ}\,|\,\text{H}^+(\text{ПК}+(\text{I}))\,|\,\text{KCl}^*\,|\,\text{AgCl, Ag}, \qquad (1)$$

$$\text{СЭ}\,|\,\text{H}^+(\text{БКК}+(\text{I}))\,|\,\text{KCl}^*\,|\,\text{AgCl, Ag}, \qquad (2)$$

где СЭ – стеклянный электрод; ПК, БКК – пикриновая и бензолкарбоновая кислоты, $KCl^*$ – насыщенный раствор в метаноле. Величины ЭДС измеряли на высокоомном потенциометре Р-307 с использованием pH-метра в качестве нуль-индикатора.

Расчет значений p$K_A$ карбоновых кислот проводили по формуле [1]

$$pK_A=\frac{E_2-E_1}{0{,}059}-\lg[\text{H}^+(\text{ПК}+(\text{I}))]-2\lg\gamma_{\pm},$$

где $E_1$ и $E_2$ – ЭДС цепей (1) и (2) в точке полунейтрализации пикриновой и бензолкарбоновой кислот.

В ячейку для титрования помещали точную навеску кислоты и растворяли в 47,5 мл (для бензойной кислоты), или в 42,5 мл (в случае двухосновной кислоты) в (I), с тем чтобы концентрация кислоты в точке полунейтрализации составила 0,01 М. В качестве титранта использовали бензольно-метанольный (9 : 1) раствор гидроксида тетрабутиламмония (ГТБА). Значение коэффициента активности карбоксилат-ионов $\gamma_\pm$ в (I) вычисляли на основании предельного закона Дебая – Хюккеля: $-\lg\gamma_\pm=Az^2I^{1/2}$; значение коэффициента $A$ в (I), согласно [1], принято равным 2,03.

Все измерения проводили при 298,0±0,5 К. N-Метилпирролидон квалификации «ч» высушивали молекулярными ситами марки 4А и подвергали двукратной перегонке под вакуумом. Примененные для исследования бензолкарбоновые кислоты квалификации «ч. д. а.» перед титрованием высушивали над $P_4O_{10}$ в вакууме в течение 24 ч.

*Обсуждение результатов.* Для выбора кислоты, необходимой в качестве стандарта при расчетах p$K$, были исследованы зависимости потенциала стеклянного электрода от логарифма концентрации трех кислот: пикриновой, *п*-толуолсульфокислоты (*п*-ТСК) и хлороводородной в (I). Как следует из рис. 1, для ПК и *п*-ТСК в дебаевском интервале концентраций наблюдается линейная зависимость с тангенсом угла наклона, равным $2{,}3RT/F$, в то время как для хлороводородной кислоты имеет место

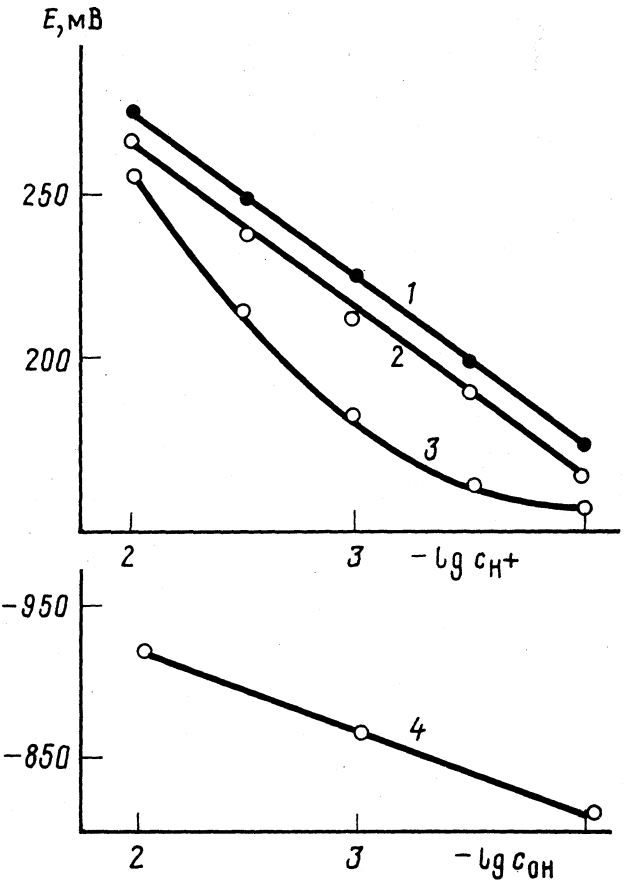



Рис. 1. Зависимости потенциала стеклянного электрода (298 К, $I$=const) от логарифма концентрации ионов $H^+$ и $OH^-$ в растворах кислот и ГТБА в (I): *1* – пикриновая кислота, *2* – *п*-толуолсульфокислота, *3* – хлороводородная кислота, *4* – гидроксид тетрабутиламмония

отклонение от прямой. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что из исследованных кислот только HCl не является сильной в данном растворителе. Таким образом, в интервале концентраций $1\cdot10^{-2}\div2\cdot10^{-4}$ М для *п*-ТСК и ПК, а также ГТБА в (I) концентрацию ионов $H^+$ и $OH^-$ принимаем равной исходной молярной концентрации.

Кривые титрования бензолкарбоновых кислот представлены на рис. 2. Анализ кривых $E-f(V)$ показывает, что число скачков титрования соответствует числу карбоксильных групп кислот, что удалось получить лишь при поддержании постоянной ионной силы $I$, создаваемой инертной солью (хлоридом калия).

В таблице представлены значения потенциалов полунейтрализации (ППН) и $pK_A$ кислот при 298 К. Из таблицы следует, что введение заместителя в *мета*-, *пара*- и *орто*-положения к карбоксильной группе в молекуле бензойной кислоты заметно изменяет величину $pK_A$. Поскольку карбоксильная группа сама по себе проявляет электроноакцепторный индуктивный эффект, то можно ожидать, что присутствие других таких групп будет повышать силу кислоты.

Сопоставление значений $pK_A$ ряда кислот, приведенных в таблице, показывает, что действительно три- и тетракарбоновые кислоты являются более сильными, чем дикарбоновые и бензойная кислота. Если построить зависимость $pK_A$ последовательно диссоциирующих карбоксильных групп от порядкового номера стадии диссоциации поликарбоновой кислоты с симметричным расположением групп, то можно за-

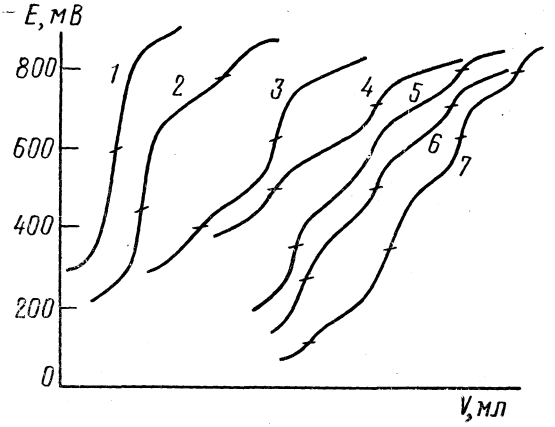



Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования бензолкарбоновых кислот раствором ГТБА в среде (I) при $c_{к\text{-}ты}$ = =0,01 М в точке полунейтрализации ($I$=const): *1* – бензойная, *2* – *о*-фталевая, *3* – изофталевая, *4* – терефталевая, *5* – тримезиновая, *6* – триметиллитовая, *7* – пиромеллитовая

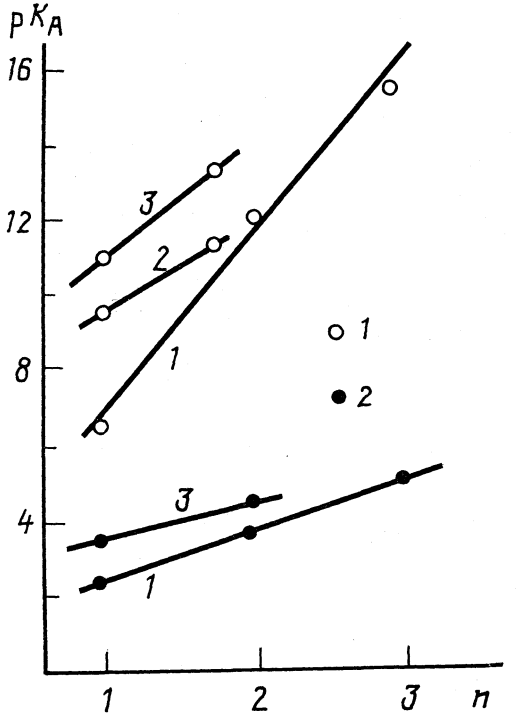



Рис. 3. Зависимости $pK_A$(I) и $pK_A(H_2O)$ (соответственно *а* и *б*) последовательно диссоциирующих карбоксильных групп от порядкового номера стадии диссоциации: *1* – тримеллитовая, *2* – изофталевая, *3* – терефталевая

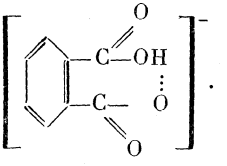
**Значения ППН и $pK_A$ бензолкарбоновых кислот в воде и при 298 К**

| Кислота | ППН, мВ | ΔППН, мВ | $pK(H_2O)$ * | $pK(I)$ | $\Delta pK^{(I)}_{H_2O}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Бензойная | 320 | – | 4,20 | 10,65 ** | 6,45 |
| *о*-Фталевая | 100 | | 2,95 | 6,98 | 4,03 |
| | 560 | 460 | 5,41 | 14,95 | 9,54 |
| Изофталевая | 253 | | 3,62 | 9,74 | 6,12 |
| | 350 | 97 | 4,60 | 11,39 | 6,73 |
| Терефталевая | 330 | | 3,54 | 11,05 | 7,51 |
| | 470 | 140 | 4,46 | 13,42 | 8,36 |
| Тримеллитовая | 70 | | 2,52 | 6,66 | 4,12 |
| | 390 | 320 | 3,85 | 12,06 | 8,21 |
| | 590 | 200 | 5,20 | 15,45 | 10,25 |
| Тримезиновая | 105 | | 2,67 | 7,23 | 4,36 |
| | 400 | 295 | 4,65 | 12,23 | 7,38 |
| | 670 | 270 | 6,70 | 16,81 | 10,11 |
| Пиромеллитовая | 25 | | 1,92 | 5,88 | 3,96 |
| | 93 | 68 | 2,89 | 7,03 | 4,14 |
| | 410 | 317 | 4,49 | 13,37 | 8,88 |
| | 693 | 226 | 5,64 | 17,20 | 11,51 |

* Величины $pK_A(H_2O)$ заимствованы из работы [2] за исключением тримезиновой кислоты — для нее данные величины получили в данной работе.

** Для сравнения приводим литературные данные величин $pK_A$ (I) бензойной кислоты: 9,9 [3], полученная вольтамперометрическим методом; 10,5 [3], полученная потенциометрическим методом; 12,3 согласно [1]; $pK_A$ (I), рассчитанная авторами данной работы по методике [4], составляет 10,43.

метить, что точки удовлетворительно ложатся на прямые (рис. 3). Вклад каждой HCOO-группы, например, для тримезиновой кислоты, соответствует ~4 ед. $pK_A$, в то время как для дикарбоновых кислот – от 2 до 3 ед. $pK_A$. Влияние различного расположения карбоксильных групп можно проследить по значениям ΔППН. Наибольшая разница в значениях ППН соответствует ортозамещенной карбоксильной группе, по-видимому, вследствие стабилизации аниона за счет образования внутримолекулярной водородной связи



Влиянием эффекта стабилизации аниона, видимо, можно объяснить высокие значения $pK_A$ *о*-фталевой кислоты по сравнению с другими дикарбоновыми кислотами. Однако здесь на кислотность ортозамещенной кислоты могут оказывать влияние и стерические препятствия сольватации анионов и молекул бензолкарбоновых кислот, обсуждение которых на данном этапе нашего исследования невозможно.

Минимальное значение ΔППН соответствует *мета*-замещенным кислотам, поэтому можно предположить, что второй скачок титрования кислот, содержащих COOH-группы в разных положениях, будет соответствовать нейтрализации карбоксильной группы в *мета*-положении, а последний скачок – нейтрализации группы в *орто*-положении.

Количественный учет влияния структуры можно описать уравнением (рис. 4)

$$pK_A(I) = a\,pK_A(H_2O) + b,$$

причем для кислот различной замещенности получаются различные уравнения

*п*-бензойные: $pK_A(I) = 2{,}13\,pK_A(H_2O) + 3{,}86$, $r = 0{,}997$,

*м*-бензойные: $pK_A(I) = 2{,}76\,pK_A(H_2O) + 0{,}97$, $r = 0{,}992$.

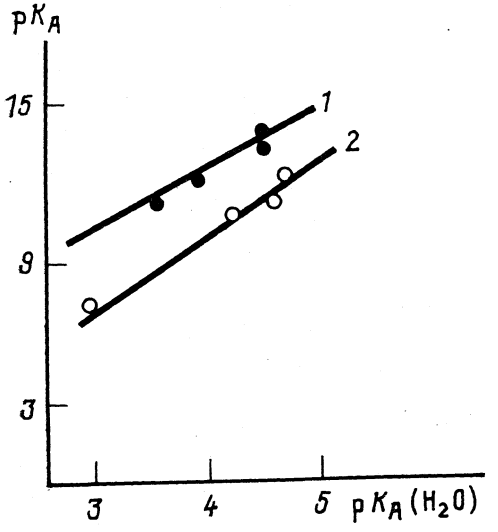



Рис. 4

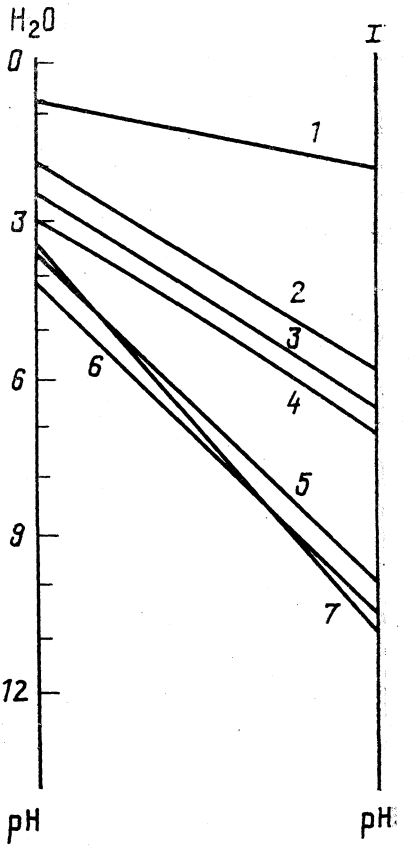



Рис. 5

**Рис.** 4. Зависимость $pK_A$(I) от $pK_A(H_2O)$ для метазамещенных (*1*) и паразамещенных (*2*) бензолкарбоновых кислот

Рис. 5. Шкала кислотности бензолкарбоновых кислот в (I) и воде: *1* – пикриновая, *2* – пиромеллитовая, *3* – тримеллитовая, *4* – *о*-фталевая, *5* – изофталевая, *6* – бензойная, *7* – терефталевая

Факт существования двух прямых объясняется, по-видимому, разной степенью сольватации молекул и ионов большими по размеру по сравнению с водой молекулами (I). Естественно, возможно включение в одну корреляцию *мета*- и *пара*-замещенных кислот. В таком случае отмеченное различное их поведение должно привести к понижению величины коэффициента *r*. К сожалению, отсутствие данных по кислотности большего набора *орто*-замещенных кислот не дает возможности построения корреляции для этих кислот.

Как следует из рис. 5, соотношение в силе кислот в (I) для тетра- и трикарбоновых кислот сохраняется таким же, как и в воде, хотя эти два растворителя по сольватационной способности значительно различаются между собой. В то же время для *мета*- и *пара*-замещенных бензолкарбоновых кислот, а также для самой бензойной кислоты влияние (I) проявляется более отчетливо, что, видимо, объясняется влиянием пространственных фрагментов структуры этих кислот на их сольватацию молекулами (I).

### Список литературы

1. *Крешков А. П., Гурвич Л. А., Гальперн Г. М., Крючкова Н. Ф.* // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 6. С. 1166.
2. *Васютинский А. И., Ткач А. А.* // Там же. 1969. Т. 24. № 6. С. 911.

3. *Terrat J. P.* Contribution a l'etablissement d'une echelle de'pH dans la N-methylpyrrolidone. Le diplome de docteur de specialite de chimie. Lyon, 1971.
4. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964.

Поступила в редакцию
28.XI.1989

---

УДК 543.544

© 1991 г.

*Шатиришвили И. Ш., Закалашвили Г. Н.*

# ВАРИАНТЫ РАСЧЕТА ЧИСЛА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Рассмотрены три варианта расчета числа теоретических тарелок, необходимых для хроматографического разделения компонентов. Предложено простое выражение для его оценки.

Вопросам оценки числа теоретических тарелок и длины хроматографической колонки, необходимой для достижения заданной степени разделения ключевых компонентов не уделяется достаточного внимания. К сожалению, на практике предпочитают пользоваться чисто эмпирическими методами, а расчетная оценка необходимой длины хроматографической колонки и соответственно числа требуемых для достижения заданной степени разделения $R$ теоретических тарелок $N_т$ производится относительно редко по причине кажущейся сложности применения известных соотношений.

В работе [1] на основе уравнения Парнела предложен упрощенный прием расчета числа $N_т$ по комплексам, связывающим коэффициенты разделения $\alpha$ и емкости $K_c$, и приведены таблицы для таких расчетов. Представляется целесообразным произвести оценки возможных вариантов таких расчетов с оценкой их точности.

Возьмем исходное точное уравнение, связывающее основные параметры хроматографических экспериментов [2]:

$$R=\frac{\alpha-1}{\alpha+1}\cdot\frac{\bar{k}'}{1+\bar{k}'}\cdot\frac{\sqrt{2}}{2}, \qquad (1)$$

где $\bar{k}'$ – средний коэффициент емкости, и преобразуем его

$$N=4R^2\left(\frac{\alpha+1}{\alpha-1}\right)^2\left(\frac{\bar{k}'+1}{\bar{k}'}\right)^2. \qquad (2)$$

Соотношение (2) можно использовать прямо для расчетов, однако, оно может быть упрощено путем некоторых допущений. Поскольку $\alpha\simeq1$, можно представить два случая:

1) $\alpha+1\approx2\alpha$,

тогда получается уравнение

$$N=16R^2\left(\frac{\alpha}{\alpha-1}\right)^2\left(\frac{\bar{k}'+1}{\bar{k}'}\right)^2, \qquad (3)$$

близкое к уравнению Парнела, решение для которого предложено в [1];

2) $\alpha+1\approx2$,

тогда

$$N=16R^2\left(\frac{1}{\alpha-1}\right)^2\left(\frac{\bar{k}'+1}{\bar{k}'}\right)^2. \qquad (4)$$

| α | (2) | (3) | (4) |
|---|---|---|---|
| 1,2 | 484 | 576 | 400 |
| 1,1 | 1 764 | 1 936 | 1 600 |
| 1,05 | 6 724 | 7 056 | 6 400 |
| 1,025 | 26 244 | 26 896 | 25 600 |
| 1,01 | 161 604 | 163 216 | 160 000 |

Возможен третий случай, когда значение $\bar{k}'$ велико, тогда весь комплекс $[(\bar{k}'+1)/\bar{k}']^2 \approx 1$ и

$$N = 4R^2[\alpha/(\alpha-1)]^2. \quad (5)$$

Наконец, можно скомбинировать первых два допущения и получить

$$N = 16R^2[\alpha/(\alpha-1)]^2, \quad (6)$$

$$N = 16R^2/(\alpha-1)^2. \quad (7)$$

Оценим разброс значений числа $N$ при разных $\alpha$, полученных по вариантам (2), (3) и (4). Примем $R=1$ и считаем лишь комплекс, зависящий от величины $\alpha$. Полученные результаты приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что вариант уравнения (3) всегда дает завышенные результаты, а вариант (4) – заниженные на 5–10%; при $\alpha=1{,}025$ и ниже различие незначительно. При величине $\bar{k}'=10\div15$ значение $N$ следует увеличить на 15–25%, при $\bar{k}'>100$ различие несущественно.

Таким образом, при малых величинах $\alpha$ достаточно надежные результаты дает простое уравнение (4).

**Список литературы**

1. *Шатиришвили И. Ш.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 1. № 6. С. 1684.
2. *Schoenmakers P. J.* Optimization of chromatographic selectivity. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam, 1986. 256 p.

Грузинский сельскохозяйственный институт
Тбилиси

Поступила в редакцию
7.VIII.1990

---

УДК 541.764:542.92

© 1991 г.

***Васильева Л. Л. Лукашова Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К.***

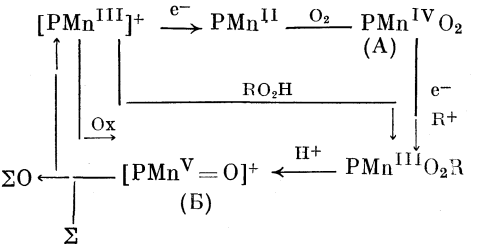
## МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ 2,6-ДИМЕТИЛНАФТАЛИНА СИСТЕМОЙ КИСЛОРОД — ПОРФИРИНАТ МАРГАНЦА — БОРОГИДРИД НАТРИЯ

Изучен механизм окисления 2,6-диметилнафталина системой кислород — *мезо*-тетра-*п*-метоксифенилпорфиринатомарганецхлорид — борогидрид натрия ($O_2$ – ТМФПMnCl – $NaBH_4$) в полиокисленные тетралины методом включения изотопа и наблюдения зависимости соотношения продуктов от условий процесса. Предложен механизм реакции, состоящий из двух последовательных 1,2-присоединений молекул диоксомарганцевого порфиринатного комплекса к молекуле замещенного нафталина с последующей трансформацией аддуктов по нескольким параллельным путям.

Ранее [1, 2] мы описали легкое окисление 2,6-диметилнафталина системой $O_2$ – ТМФПMnCl – $NaBH_4$ в полиокисленные тетралины. Каталитические системы на основе порфиринатов марганца с другими окислителями (и, если необходимо, восстановителями) [3–5] широко изучаются как модели цитохрома Р-450. Механизм

окисления этими системами, принимаемый в настоящее время большинством исследователей, представлен на схеме 1 [6]:

*Схема 1*

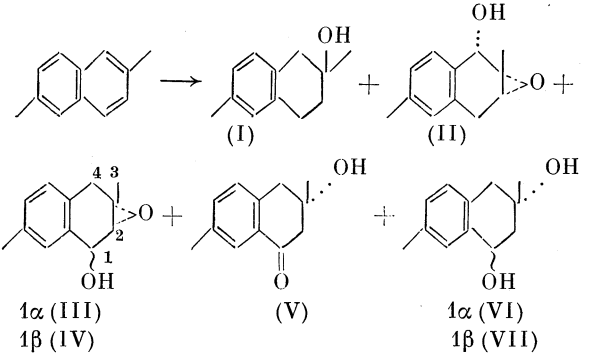



(P – мезо-тетраарилпорфиринат, Σ – субстрат, Ox=PhIO, HOCl, $KHSO_5$). Согласно этому механизму, активной окисляющей частицей является оксокомплекс Б, переносящий на субстрат один кислородный атом; при этом из олефинов образуются соответствующие эпоксиды. В то же время при окислении системой $O_2$ – ТМФПMnCl – $NaBH_4$ из олефинов образуются насыщенные спирты [7], причем в случае холестерина в качестве промежуточного продукта был выделен соответствующий гидропероксид [8]. Это доказывает образование в указанной окисляющей системе активного переносчика дикислорода, в качестве которого постулирован диоксокомплекс А, ранее уже описанный и охарактеризованный [9].

Обнаруженная нами способность ароматических углеводородов окисляться обсуждаемой каталитической системой позволяет на новом типе субстратов изучить возможные механизмы окислений при катализе порфиринатами марганца, что и является предметом настоящего исследования.

Как указывалось нами [1, 2], системы с цинком и аскорбатом натрия как восстановителем, генерирующие оксокомплекс Б, оказались неактивными в рассматриваемом окислении. Образование продуктов II–VII

*Схема 2*




с учетом их стереохимии, может быть описано через пероксидные промежуточные, т. е. как результат действия диоксокомплекса А. Взаимодействие диоксокомплекса А с 2,6-диметилнафталином может протекать с первоначальным 1,2- или 1,4-присоединением этого комплекса к нафталиновому ядру. Однако диоксокомплекс А почти не реагирует с нафталином (от которого следует ожидать равной способности к 1,4-присоединению в условиях конверсии 2,6-диметилзамещенного аналога на 50–60%), но активно реагирует с олефинами [7]. Поэтому мы рассматриваем реакцию окисления 2,6-диметилнафталина как первоначальное 1,2-присоединение диоксокомплекса А с образованием продукта В (схема 3) [1]. Первой реагирующей двойной связью выбрана метилированная связь ввиду отсутствия реакционной способности у незамещенного нафталина. Ориентация присоединения, требуемая структурой продуктов (у всех имеется $C^3$–O-связь), согласуется с большей электронной

[1] На схеме 3 опущены стадии трансформации связей O–Mn в связи O–H; L – тетра-*n*-метоксифенилпорфиринато. Реагенты: *а* – *А*, *б* – $NaBD_4$, *в* – как на пути В→→Д→Ж→К→VIII.

плотностью β-позиций в нафталиновом ядре, дополнительно увеличенной метильным замещением (аналогичная реакция олефинов идет с присоединением кислородного атома к более замещенному концу двойной связи).

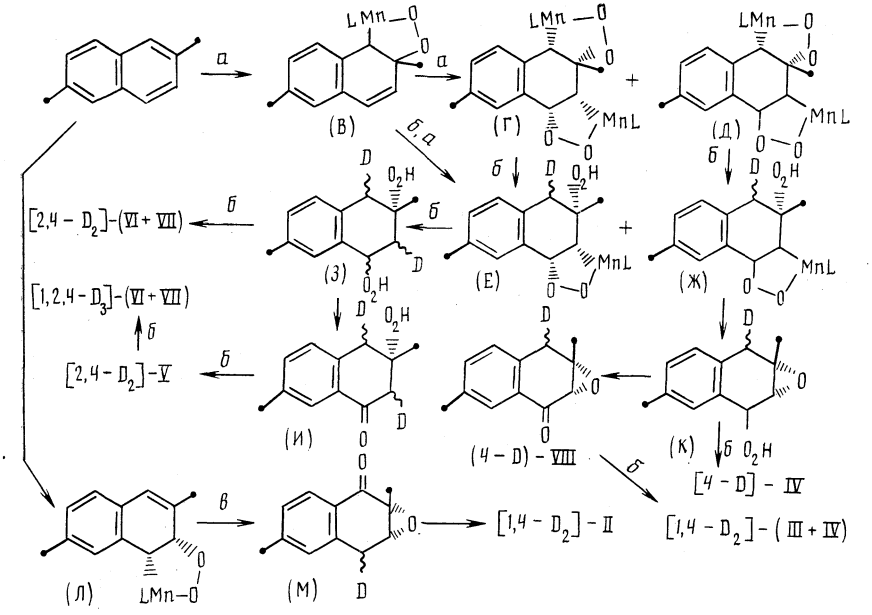


*Схема 3*

В первичном аддукте В стирольная двойная связь должна быть более реакционноспособна, чем в исходном нафталине, и присоединение второй молекулы реагента А приведет к стереоизомерным *бис*-аддуктам Г и Д. Ориентация второго присоединения выбрана также с учетом направления поляризации двойной связи. Восстановительное расщепление более реакционноспособной бензиловой C–Mn-связи в *бис*-аддуктах Г и Д дает гидропероксиды Е и Ж. Поскольку реакционная способность 1,2,3-марганецдиоксоланов в реакциях восстановления неизвестна (кроме относительной стабильности O–O-связи [8]), образование тех же промежуточных гидропероксидов Е и Ж возможно и с перестановкой последовательности упомянутых реакций.

Соотношения образующихся стереоизомерных пар III : IV и VI : VII меняются как по ходу реакции, так и при смене растворителя (табл. 1), причем по ходу реакции соотношение VI : VII приближается к соотношению, наблюдаемому при восстановлении гидроксикетона V (19 : 81 [1]), с одновременным уменьшением содержания кетона V в реакционной среде. Это свидетельствует о наличии по крайней мере двух путей образования диолов VI и VII, один из которых – восстановление гидроксикетона V. Аналогичный вывод (о наличии двух путей образования) следует сделать для эпоксиспиртов III и IV, но в данном случае по ходу процесса соотношение удаляется от измеренного [1, 2] для восстановления соответствующего эпоксикетона VIII (89 : 11).

Дополнительные свидетельства о наличии двух путей образования продуктов IV, VI и VII получены при изучении методом хромато-масс-спектрометрии включения дейтерия в продукты реакции окисления 2,6-диметилнафталина при использовании бородейтерида натрия в системе $O_2$ – ТМФПMnCl – ТГФ (табл. 2). Несмотря на использование $NaBD_4$ высокой изотопной чистоты (98 ат.% D) все продукты окисления содержали значительную долю $D_0$-изотопомеров. В нашем случае обнаруженные количества $D_0$-формы (от 6 до 24%) при замещении от трех до одной позиции соответственно отвечают ~70%-ной изотопной чистоте реагента. По-видимому, это связано с частичным обменом $NaBD_4$ со средой при катализе комплексом марганца. При условии 70%-ной эффективности замещения дейтерием в каждой обмениваемой позиции каждое из соединений II, III и V образуется в основном по пути с замещением дейтерием в двух позициях, который должен привести к 9% $D_0$-форм и 49% $D_2$-форм, что близко к измеренному. Для соединения IV по основному пути происхо-

*Таблица 1*

**Соотношение продуктов окисления 2,6-диметилнафталина системой $O_2$ – ТМФПMnCl – $NaBH_4$**

| τ, мин | η, % | I | II | III | IV | V | VI | VII | III : IV | VI : VII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | – | – | – | 32 | 19,4 | 20,3 | 18,7 | 9,6 | 1,65 : 1 | 1,95 : 1 |
| 120 | – | – | – | 25,5 | 18,9 | 1,6 | 16,6 | 37,4 | 1,35 : 1 | 1 : 2,25 |
| 5 | – | – | – | 84,6 | 14,5 | 0,9 | <0,1 | <0,1 | 5,8 : 1 | – |
| 120 | – | – | – | 77,5 | 19,8 | 2,7 | <0,1 | <0,1 | 3,9 : 1 | – |
| 240 | 55 | – | 0,7 | 62,0 | 21,4 | 9,9 | 2,3 | 3,7 | 2,9 : 1 | 1 : 1,6 |

*Примечания.* Реакции окисления проведены при молярных соотношениях субстрат — $NaBH_4$ — ТМФПMnCl 1 : (1,6÷2) : (0,01÷0,015) в 12—16 мл растворителя на 1 ммоль субстрата, при интенсивном перемешивании на воздухе. Выход продуктов для последнего опыта определялся по данным препаративной, для остальных — аналитической жидкостной хроматографии. Для первых двух опытов растворитель EtOH — $CHCl_3$ (2 : 3), для остальных — ТГФ. Для последнего опыта (опыт с $NaBD_4$) суммарный выход выделенных продуктов составлял 100% (на невозвращенное исходное). Прочерк означает, что данный продукт не определялся; τ — продолжительность реакции, η — конверсия исходного соединения.

*Таблица 2*

**Содержание изотопных форм (%) в соединениях II–VII**

| *n* | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 11 | 12 | 24 | | 10 | 6 |
| 1 | 44 | 40 | 71 | 50 | 34 | 30 |
| 2 | 45 | 48 | 5 | 50 | 40 | 43 |
| 3 | – | – | – | – | 16 | 21 |

*Примечания.* Приведен изотопный состав вычитания вклада натуральной примеси изотопов (в основном $^{13}C$) с помощью местной программы; анализ по изотопному кластеру в масс-спектрах для соединений II—V — молекулярного иона, для соединений VI и VII — иона М-57 *бис-трет*-бутилдиметилсилиловых эфиров; *n* — количество атомов дейтерия на молекулу.

дит только монозамещение. Соединения VI и VII образуются по путям как с трехкратным вхождением дейтерия (должен привести к наблюдению 34% $D_3$-форм), так и с двукратным.

Позиции изотопного замещения в соединениях III и IV были изучены по спектрам ПМР. В обоих случаях обнаружено ~100%-ное замещение одного из водородных атомов $C^4H_2$-группы и частичное – карбинольного водорода при $C^1$. В соединении III замещение при $C^1$ на дейтерий составляет 70%, а в соединении IV – 30%; эти данные согласуются с результатами масс-спектрального анализа. Учитывая эффективную 70%-ную изотопную чистоту $NaBD_4$, можно считать, что соединение III образуется только по пути с замещением дейтерием при $C^1$ и $C^4$, а соединение IV – на 43% по тому же пути и на 53% по пути с замещением только при $C^4$. Из этих данных и химических выходов стереоизомеров III и IV следует, что соотношение образующихся в реакции [1,4-$D_2$]-III: [1,4-$D_2$]-IV составляет 6,7 : 1, а [4-D]-IV образуется стереоселективно. По аналогии мы принимаем, что остальные дейтерированные соединения имеют структуры [1,4-$D_2$]-II, [2,4-$D_2$]-V, [1,4-$D_2$]- и/или [2,4-$D_2$]- и [1,2,4-$D_3$]-VI и -VII.

Аналогичное принятому для окисления олефинов диоксокомплексом А восстановление промежуточных гидропероксидов Е и Ж через стереоизомерные *бис*-гидропероксиды З приводит к диолам VI и VII, замещенных изотопом в двух позициях при использовании $NaBD_4$. В промежуточном З вторичная бензиловая гидропероксигруппировка может термически или каталитически превращаться в карбонильную в процессе, особенно хорошо известном для бензиловых гидропероксидов, в том числе и при катализе солями марганца. Данный процесс приводит к гидропероксикетону И, восстанавливающемуся сначала в гидроксикетон V и затем в диолы VI и VII. По этому второму пути образования диолов VI и VII возможно включение в молекулу трех атомов изотопа.

Для объяснения стереоспецифического образования монодейтерированной формы эпоксиспирта IV предложенная схема должна быть дополнена. Стереоспецифич-

ность процесса и конфигурация гидроксильной группы эпоксиспирта IV указывают на его образование из промежуточных гидропероксида Ж или 1β-эпимера З. Известен ряд реакций, в которых группировка X–C–C–$O_2$R, где X – мощный электронодонорный заместитель, превращается в эпоксидную [10, 11]. В нашем случае при X= =Mn превращение промежуточного гидропероксида Ж по этому типу реакции приведет к эпоксигидропероксиду К. В циклической системе подобные синхронные реакции требуют определенного стереохимического соотношения между реагирующими связями (в нашем случае – C–O и C–Mn). Для предполагаемой реакции эти связи должны иметь взаимную *транс*-конфигурацию, как при $C^2$ и $C^3$ в Ж, иначе 1,2,3-марганецдиоксоланы с *цис*-конфигурацией тех же связей быстро превращались бы в эпоксиды, что не наблюдается. Эта стереохимическая особенность процесса объясняет указанное превращение только промежуточного гидропероксида Ж (но не его стереоизомера Е).

Далее эпоксигидропероксид К превращается аналогично гидропероксиду З. Восстановление приводит к эпоксиспирту IV, имеющему изотоп только при $C^4$, а кетонизация – к эпоксикетону VIII. Поскольку эпоксикетон VIII восстанавливается $NaBH_4$ значительно быстрее оксикетона V [1, 2], он не накапливается в реакционной среде, а быстро восстанавливается в смесь эпоксиспиртов III и IV. Этот путь приводит к включению двух атомов дейтерия в молекулу, и наблюдаемое соотношение $D_2$-форм эпоксиспиртов III и IV (6,7 : 1) находится в удовлетворительном согласии со стереоселективностью восстановления эпоксикетона VIII.

Описанная выше схема может быть распространена и на образование региоизомерного эпоксиспирта (II), если принять не полную региоселективность стадии присоединения диоксокомплекса А к 2,6-диметилнафталину и образование изомерного аддукта Л (схема 3). Его превращения, аналогичные переходу В→Д→Ж→К→VIII→ →III+IV (схема 3), приведут через эпоксикетон (М) к эпоксиспирту (II) с двойным замещением изотопом.

Предлагаемый механизм позволяет разумно интерпретировать зависимость соотношений образующихся продуктов от условий проведения процесса. В рамки механизма укладывается первоначальное накопление и последующее восстановление оксикетона V с возрастанием доли диолов VI и VII, а также преобладание продуктов II–IV при проведении реакции в тетрагидрофуране (ТГФ). Последний факт объясняется слабой растворимостью в ТГФ восстановителя $NaBH_4$, необходимого на последних стадиях образования продуктов V–VII, в результате чего начинает преобладать переход Ж→К, не требующий восстановителя и ведущий к образованию продуктов III и IV.

Имеется немало данных о том, что при катализе порфиринатами марганца образуются несколько активных переносчиков монокислорода, различающихся реакционной способностью. Структура Б является примерным представлением этих монооксигенирующих окислителей. Представленные данные свидетельствуют, что набор переносчиков кислорода, генерируемых из порфиринатов марганца, должен быть дополнен диоксогенирующим окислителем типа А, способным окислять и ароматические субстраты. Первичные продукты окисления ароматических углеводородов претерпевают многообразные окислительно-восстановительные превращения, соотношение которых зависит от условий процесса. Возможно, что представление о наличии нескольких путей активации дикислорода справедливо и в отношении цитохрома Р-450.

*Экспериментальная часть.* Методика исследований изложена нами ранее [1, 2]. Эксперименты по дейтерированию проведены по методике [1, 2] с использованием $NaBD_4$ 98%-ной изотопной чистоты. Масс-спектры дейтерированных образцов получены на хромато-масс-спектрометре LKB-2091 при энергии ионизирующих электронов 22,5 эВ в хроматографическом режиме на капиллярной колонке (25000×0,36 мм) с фазой SE-30. Изотопный состав продуктов представлен в табл. 2. В спектрах ПМР полученных образцов [D]-III и [D]-IV сигналы $C^4H_2$-групп ($\delta$=2,97 и 3,02 м. д. соответственно) имели интегральные интенсивности 1Н, а сигналы $OC^1H$-групп ($\delta$= =4,82 и 4,89 м. д. соответственно) интенсивности 0,3 и 0,7Н.

## Список литературы


1. *Васильева Л. Л., Лукашова Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 531.
2. *Васильева Л. Л., Лукашова Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1378.
3. *Suslick K. S., Cook B. R.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 200.
4. *Renand J. P., Battioni P., Bartoli J.-F. et al.* // Ibid. 1985. P. 888.
5. *Battioni P., Bartoli J.-F., Leduc P. et al.* // Ibid. 1987. P. 791.

6. *McMurry T. J., Groves J. T.* // Cytochrome P-450 Structure, Mechanism, and Biochemistry/Ed. by P. R. O. de Montellano. N. Y.: Plenum Press, 1985. P. 2.
7. *Соловьева А. Б., Мельникова В. И., Пивницкий К. К. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2327.
8. *Лукашова Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 2. С. 385.
9. *Hoffman B. M., Szymanski T., Brown T. G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 23. P. 7253.
10. *Paquette L. A., Carr R. V. C., Bellamy F.* // Ibid. 1978. V. 100. P. 6764.
11. *Васильева Л. Л., Мельникова В. И., Пивницкий К. К.* // Журн. орган. химии. 1984 Т. 20. № 3. С. 548.

Академия медицинских наук СССР
Всесоюзный эндокринологический научный центр
Институт экспериментальной эндокринологии

Поступила в редакцию
17.V.1990

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

---

УДК 63.011

© 1991 г.

***Протасова Л. В., Гринберг Е. Е., Бессарабов А. М., Макаров В. В., Полянский М. А.***

## МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

Спектральными методами (ПМР- и ИК-спектроскопии) исследован механизм реакции синтеза гексаметилдисилоксана при кислотном гидролизе гексаметилдисилоксана. Установлено, что реакция протекает с образованием промежуточного соединения – триметилсиланола, и лимитирующей стадией является распад промежуточного протонированного комплекса. На основании стадийного механизма реакции методами теории стационарных реакций построена ее кинетическая модель. Кинетические константы модели определены методом наименьших квадратов с поиском минимума критерия модифицированным методом Марквардта. Показано, что кинетическая модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Гидролитические методы, широко используемые для превращения различных триалкилсилильных соединений в соответствующие силанолы, применительно к процессу получения гексаметилдисилоксана дают высокий выход конечного продукта [1]. Рассматриваемый в данной работе процесс получения гексаметилдисилоксана основан на каталитическом гидролизе гексаметилдисилоксана [1]. Синтез идет через образование промежуточного соединения – триметилсиланола – с последующей его поликонденсацией до целевого продукта. Триметилсиланол – это бесцветная нейтральная жидкость с сильным камфароподобным запахом и температурой кипения 372 К. Выделение триметилсиланола затруднено по следующим причинам: высокая склонность к поликонденсации с образованием гексаметилдисилоксана; образование азеотропной смеси с гексаметилдисилоксаном (температура кипения азеотропа 363 К). Поэтому экспериментальные исследования проводились при температуре 358,5 К, близкой к температуре кипения азеотропа и лимитируемой локальными перегревами, приводящими к выбросам реакционной массы из системы.

Был проведен комплекс математических и экспериментальных исследований, посвященный разработке многофункциональной модели реакционного процесса гид-

ролиза, являющегося одной из основных стадий в технологии высокочистого гексаметилдисилоксана [2]. С целью выявления процессов, протекающих в системе ГМДСА – $H_2O$, методами ПМР- и ИК-спектроскопии исследовали образцы гексаметилдисилазана (ГМДСА), содержащие 2 масс.% $H_2O$ и 2 масс.% $D_2O$. Смеси объемом 1,5 мл готовили в сухом боксе в атмосфере аргона и запаяны в ампулы. Для приготовления образцов использовали дистиллированную воду и воду тяжелую ($D_2O$), перегнанную.

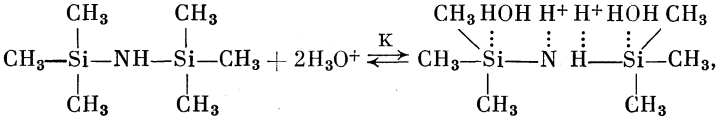
Спектр протонного магнитного резонанса ГМДСА содержит интенсивную одиночную линию, принадлежащую протонам $(CH_3)_3Si$ при ~0,05 м. д. (δ-шкала). В той же области наблюдается уширенная линия NH ($\Delta\nu$=70 Гц). При добавлении в жидкий гексаметилдисилазан 2 масс.% воды в спектре ПМР наблюдается дополнительная линия при 2,2–2,5 м. д. с $\Delta\nu$=20 Гц (30° С). Положение и ширина этой линии зависят от температуры, с течением времени значение δ растет. В зависимости от времени выдержки раствора после его приготовления усредненный сигнал воды и аммиака испытывает смещение в слабое поле, что связано, очевидно, с увеличением концентрации аммиака, образующегося в результате гидролиза. Действительно, в ПМР-спектрах образцов ГМДСА, содержащих 2% воды и насыщенных аммиаком при комнатной температуре, наблюдается смещение усредненного сигнала в слабое поле от 2,4 (без аммиака) до 4,2 м. д. (с аммиаком). Более слабое смещение происходит после прогрева образца до 60–70° С.

Использование добавок дейтерированной воды показало, что обмен протонами (дейтронами) между $H_2O$ и NH-группой в гексаметилдисилазане происходит быстро, не более чем за 1–2 часа. При взаимодействии $H_2O$ с ГМДСА реакция протекает по одному из следующих двух механизмов:

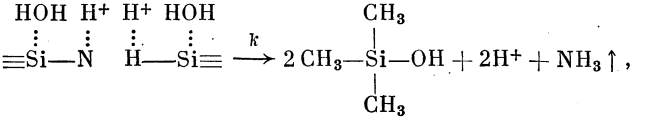
$$[(CH_3)_3Si]_2NH + nH_2O \begin{cases} \longrightarrow 2(CH_3)_3SiOH + NH_3, & (1) \\ \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2O + NH_3, & (2) \end{cases}$$

причем более вероятно протекание реакции (2) с образованием гексаметилдисилоксана ($n$=1), так как прямых подтверждений спектральными методами наличия силанола ($n$=2) не получено.

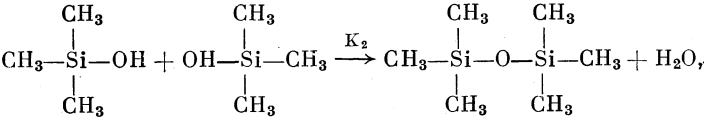
На основании механизмов каталитического гидролиза тетраэтоксисилана [3, 4] и тетрабутоксититана [5] в реакционной схеме каталитического гидролиза гексаметилдисилазана учитываются реакции образования промежуточного протонированного комплекса, распад комплекса и поликонденсация:




(3)




(4)




(5)

где $K$ – константа равновесия реакции гидролиза (3), $k$ – константа скорости реакции распада протонированного комплекса (4), $K_2$ – константа скорости реакции поликонденсации (5).

При рассмотрении аналогичных процессов [3–5] предполагается, что синтез лимитируется второй стадией. В предположении квазистационарности концентраций промежуточных веществ, квазиравновесности быстрых стадий механизма методами теории стационарных реакций получаем соответствующую механизму (3)–(5) кинетическую модель:

$$d[A]/d\tau = -K_1[A][B]^2[C]^2,$$

$$d[B]/d\tau = -2K_1[A][B]^2[C]^2 + K_2[D]^2, \quad (6)$$

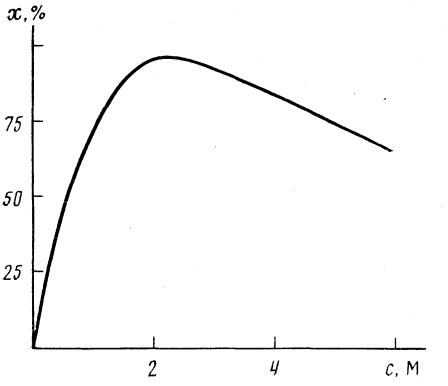



Рис. 1. Зависимость от концентрации катализатора выхода реакции по гексаметилдисилоксану при 358,5 К

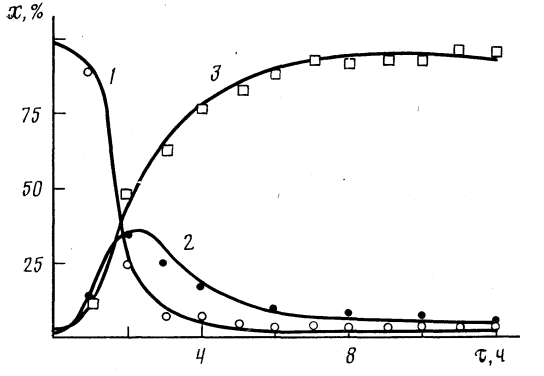



Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) кинетических кривых при $c=2$ М и 358,5 К; для гексаметилдисилазана (*1*), триметилсиланола (*2*) и гексаметилдисилоксана (*3*)

$$d[D]/d\tau=+2K_2[A][B]^2[C]^2-K_2[D]^2,$$

$$d[Y]/d\tau=K_2[D]^2,$$

где $K_1=Kk$; $A$ – [Si – NH – Si]; $B$ – [H – OH]; $C$ – [HCl]; $D$ – [Si – OH]; $Y$ – [Si – O – Si]; $Z$ – [Si – NH – Si]; $E$ – [$NH_3$].

Экспериментальные исследования процесса гидролиза проводились на лабораторной установке, которая состояла из четырехгорлой круглодонной колбы, снабженной пропеллерной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. Для создания изотермических условий колба была помещена в термостат. Точность поддержания температуры составляла ±0,5 К. Газообразные продукты реакции улавливали в барботере, заполненном 2%-ным раствором борной кислоты, который был присоединен к выходу из обратного холодильника.

В колбы помещали расчетное количество ГМДСА, включали нагрев и мешалку. В капельную воронку заливали требуемое количество соляной кислоты заданной концентрации или воды. После достижения температуры процесса реактор термостатировали в течение 15 мин, а затем по каплям вводили кислоту. Хромометрирование реакции начинали в тот момент, когда первая капля кислоты попадала в ГМДСА. Отбор проб производили в начале процесса через 15–20 мин; в конце – через 30–60 мин. Концентрации исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии.

**Кинетические зависимости концентраций (моль/л) гексаметилдисилазана – [*A*], триметилсиланола – [*D*] и гексаметилдисилоксана – [*Y*] при $c=2$М и $T=358{,}5$ К**

| τ, ч | [*A*] | [*D*] | [*Y*] |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 4,220 | 0,090 | 0,105 |
| 0,5 | 4,010 | 0,370 | 0,160 |
| 1,0 | 3,390 | 1,095 | 0,370 |
| 1,5 | 2,370 | 1,998 | 0,890 |
| 2,0 | 1,070 | 2,770 | 1,750 |
| 2,5 | 0,510 | 2,550 | 2,430 |
| 3,0 | 0,370 | 2,080 | 2,830 |
| 3,5 | 0,270 | 1,620 | 3,180 |
| 4,0 | 0,210 | 1,340 | 3,397 |
| 4,5 | 0,160 | 1,050 | 3,610 |
| 5,0 | 0,110 | 0,780 | 3,810 |
| 5,5 | 0,091 | 0,670 | 3,890 |
| 6,0 | 0,080 | 0,570 | 3,960 |
| 7,0 | 0,078 | 0,560 | 3,960 |
| 8,0 | 0,078 | 0,550 | 3,970 |
| 9,0 | 0,078 | 0,460 | 4,020 |
| 10,0 | 0,077 | 0,460 | 4,020 |
| 11,0 | 0,079 | 0,450 | 4,020 |
| 12,0 | 0,079 | 0,460 | 4,020 |

Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-80-6 с пламенно-ионизационным детектором [2]. Колонка длиной 2 м и диаметром 3 мм, носитель – хроматон N-AW-DMCS с 15% полифинилсилоксанового масла марки ДС-550. Содержание компонентов реакционной смеси определяли при помощи «внутреннего стандарта», в качестве которого использовали толуол, добавляемый к анализируемой пробе в количестве 0,1–1,0 масс.%. Условие проведения анализа: начальная температура колонки 50° С, конечная температура колонки 180° С, скорость программирования 3 К/мин, температура детектора 180° С, температура испарителя 140° С, расход газа-носителя (азот) 37 см$^3$/мин, расход водорода 35–37 см$^3$/мин, расход воздуха 300±50 см$^3$/мин. Объем анализируемой пробы 0,5–1,0 мм$^3$.

Выход реакции по гексаметилдисилоксану (ГМДСО) зависит от концентрации катализатора (HCl). В его отсутствие реакция проходит лишь стадию образования триметилсиланола, тогда как выход гексаметилдисилоксана не превышает 3% от теоретического. При увеличении концентрации соляной кислоты выход по гексаметилдисилоксану достигает максимума при использовании 2 М соляной кислоты (рис. 1). Дальнейшее повышение ее концентрации приводит к ускорению побочной реакции образования триметилхлорсилана:

$$[(CH_3)Si]_2NH+3HCl\rightarrow 2(CH_3)SiCl+NH_4Cl\downarrow. \qquad (7)$$

Выход ГМДСО снижается, при этом образуется большое количество осадка – хлорида аммония. Подобное протекание процесса значительно усложняет выделение целевого ГМДСО из реакционной смеси.

Константы кинетической модели $K_1$ и $K_2$ оценивали методом наименьших квадратов по экспериментальным данным, приведенным в таблице. Для интегрирования уравнений кинетической модели использовали метод Гира, пригодный для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений, а для минимизации критерия наименьших квадратов – модифицированный алгоритм метода Марквардта. В результате расчетов найдено, что $K_1=0{,}000048$, $K_2=5{,}21$. На рис. 2 приведены результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных по модели (6) кинетических зависимостей. Средняя ошибка рассогласования (8%) согласуется с ошибкой воспроизводимости эксперимента (7%), что позволяет считать построенную кинетическую модель адекватной.

На базе построенной математической модели проводился расчет технологических режимов для периодического реакционного процесса, а также для полупериодического с непрерывной подачей реагентов. Полупромышленная установка, созданная на основе расчетов имеет масштабный переход, равный 50 по отношению к лабораторному аппарату. Экспериментальные результаты, полученные на полупромышленной установке, показали хорошее согласование с расчетными.

**Список литературы**

1. *Sauer R. O.* // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1707.
2. *Абузин Ю. М., Нечаева Г. Ю., Гвоздева Л. Е.* // Особо чистые вещества. М.: ИРЕА, 1987. С. 112–115.
3. *Шалумов Б. З., Бессарабов А. М., Горностаева Л. А. и др.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 466.
4. *Bessarabov A. M., Shalumov B. Z.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. № 1. P. 29.
5. *Бессарабов А. М., Жебровская Е. Б., Фенина М. Ю. и др.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 3. С. 671.



Научно-исследовательский институт
химических реактивов и особо чистых
химических веществ
Москва



Поступила в редакцию
5.VI.1990


---


УДК 546.776:661.721.4:542.943



© 1991 г.



***Иванов В. А., Грязнова З. В., Нефедова А. Р., Орлов Р. Ю., Симакова О. В., Лагуткин С. А.***


# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $MoO_3$-ТАЛЮМА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ МЕТАНОЛА


Исследовано влияние pH синтеза $MoO_3$-талюма и условий термообработки на его физико-химические и каталитические свойства. Показано, что наибольший выход формальдегида достигнут на образце, синтезированном при pH 4,2. Отмечено сильное влияние на формирование катализатора условий его термообработки. Прослежено изменение состава поверхностных соединений $MoO_3$-талюмного катализатора в зависимости от условий синтеза. Сделано предположение о лимитирующей стадии процесса окислительного дегидрирования метанола до формальдегида на $MoO_3$-талюме.


Применение алюмокальциевого цемента (талюма) в качестве носителя оксидов переходных металлов дало возможность создать активные и стабильные катализаторы окислительного дегидрирования метанола до формальдегида [1, 2]. Проведенные ранее исследования показали, что наиболее эффективный катализатор получения формальдегида содержит 100 масс.% оксида $MoO_3$, нанесенного на талюм. С другой стороны, известно, что каталитические и физико-химические свойства нанесенных оксидов, в том числе и $MoO_3$, во многом определяются условиями их синтеза [3]. Среди параметров синтеза, оказывающих наибольшее влияние на свойства $MoO_3$-нанесенных катализаторов,– pH среды и режимы термообработки свежеприготовленных образцов.

*Экспериментальная часть.* Изучена серия катализаторов, содержащих 10 масс.% оксида $MoO_3$, нанесенного на талюм состава $CA/CA_2$=0,22 с удельной поверхностью 2 $м^2/г$. Катализаторы готовили смешением рассчитанного количества гептамолибдата аммония с цементом с добавлением небольшого количества воды при фиксированных pH. Необходимые значения pH достигали добавлением уксусной кислоты или раствора аммиака. Образцы сушили 24 ч при 130° С и прокаливали 6 ч при 450° С. Гидротермальную обработку проводили в парах воды при 400° С и давлении 270 атм в течение 4 ч (значение pH конденсата составляло 6,5 и 10,0 для различных обработок).

Удельные поверхности катализаторов измеряли по адсорбции азота в статическом и динамическом режимах.

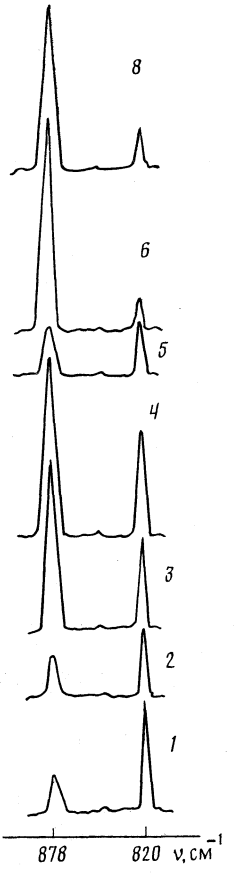



Рис. 1

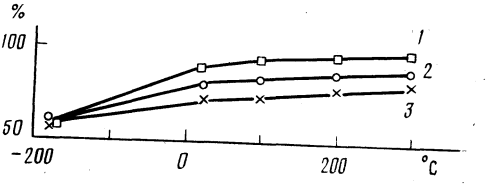



Рис. 2

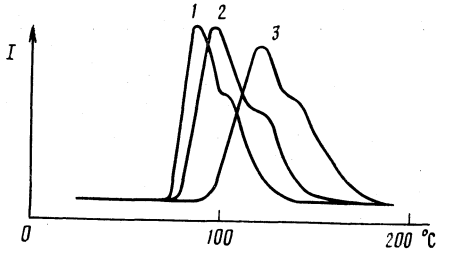



Рис. 3

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния $MoO_3$-талюмов. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения *орто*-$H_2$ в *пара*-$H_2$ на $MoO_3$-талюмах; *1* – образец 1, *2* – образец 2, *3* – образец 6

Рис. 3. Кривые термодесорбции метанола с поверхности $MoO_3$-талюмов (скорость нагрева 24 К/мин), *1–3* – см. рис. 2

КР-спектры снимали на спектрометре ДФС-24 с использованием в качестве источника возбуждения аргонового лазера ($\lambda_0$=4765 Å). Разрешение спектра во всей определяемой области составляло 2,5 $см^{-1}$.

Каталитические свойства $MoO_3$-талюмов в окислительном дегидрировании метанола изучали в проточном режиме с подачей из барботера на катализатор спиртовоздушной смеси. Анализ продуктов реакции проводили хроматографически.

*орто – пара*-Конверсию водорода исследовали в импульсном режиме при температурах от –196 до 300° С.

Адсорбционные свойства катализаторов в отношении метанола изучали методом программированной термодесорбции (газохроматографический вариант) в интервале 40–350° С. Скорости нагрева изменяли от 8 до 30 К/мин.

*Обсуждение результатов.* $MoO_3$-Талюмы синтезировали при pH от 4,2 до 12,5. Некоторые данные о синтезе образцов, а также величины их удельных поверхностей приведены в таблице.

Как было показано в работе [4], молибден присутствует на поверхности $MoO_3$-талюмов в виде $MoO_3$ и $CaMoO_4$. Для КР-исследования выбрали область спектра, в которой проявляются наиболее заметные характеристические линии: $MoO_3$ – 818

| Образец | pH | $t$, °C | τ, ч | $s_{уд}$, м²/г |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,2 | 450 | 6 | 3,7 |
| 2 | 6,0 | 450 | 6 | 4,5 |
| 3 | 6,5 | 400 | 4 | 1,9 |
| 4 | 10,0 | 400 | 4 | — |
| 5 | 9,0 | 450 | 6 | — |
| 6 | 12,5 | 450 | 6 | 16,3 |
| 7 | 12,5 | 450 | 60 | 3,2 |
| 8 | 6,0 | 450 | 6 | — |

*Примечание.* $t$ и τ — температура и время обработки; образец 8, кроме термообработки, выдерживался в течение 60 ч в условиях катализа. Образцы 3 и 4 подвергнуты ГТО.

и 820 см$^{-1}$, $MoO_4^{2-}$ – 849 см$^{-1}$ [5]. Спектры комбинационного рассеяния $MoO_3$-талюмов в этих областях приведены на рис. 1. По отношению интенсивностей линий в спектре судили о преимущественном присутствии того или иного соединения молибдена на данном образце. На основании полученных данных можно сделать вывод о сильном влиянии режимов синтеза на состав поверхностных соединений $MoO_3$-талюмов. Так, в кислой среде при разложении молибдата аммония на поверхности талюма образуется в основном $MoO_3$; с ростом pH возрастает относительное содержание $CaMoO_4$.

К увеличению доли поверхностного соединения молибдата кальция приводит также увеличение продолжительности термообработки катализаторов на стадии синтеза от 6 до 60 ч. В результате гидротермальной обработки (ГТО) на поверхности также преобладает $CaMoO_4$. Соотношение $MoO_3/CaMoO_4$ и в случае ГТО зависит от pH среды.

Каталитические свойства $MoO_3$-талюмов изучали в широких интервалах изменения температуры реакции (300–500° С), нагрузки на катализатор (0,5–2,5 г/г·ч) и соотношения $O_2 : CH_3OH$ (от 3 до 11). Подробное описание методики каталитического эксперимента приведено в [6]. Ниже представлены некоторые результаты исследования каталитической активности $MoO_3$-талюмов – выходы (мол.%) формальдегида и побочных продуктов реакции при оптимальных температурах образования $CH_2O$ на каждом образце ($O_2 : CH_3OH = 6$, нагрузка 1–1,5 г/(г·ч)):

| Образец | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$, °С | 460–480 | 410–440 | 350–380 | 390–430 | 370–400 | 390–410 | 440–490 |
| $CH_2O$ | 79 | 75 | 5 | 67 | 8 | 4 | 70 |
| $CO_2$ | 5 | 7 | 8 | 17 | 10 | 9 | 8 |
| CO | — | — | — | — | 1 | 28 | — |
| $(CH_3)_2O$ | 0,3 | 0,4 | 35 | 0,3 | 18 | 24 | 0,4 |

Как видно, меняя pH среды получения катализатора и условия термообработки, можно получать совершенно разные контакты, обладающие, однако, одинаковым брутто-составом (содержание Mo во всех $MoO_3$-талюмах постоянно). Наиболее активны в парциальном окислении спирта до формальдегида образцы, синтезированные в кислой среде. По мере увеличения pH среды выход $CH_2O$ снижается и растет выход побочных продуктов превращения – диоксида углерода и диметилового эфира. При этом неодинаков относительный состав продуктов превращения на различных катализаторах. До pH 9,0 преобладает образование формальдегида, а основным побочным продуктом является $CO_2$. На катализаторе, синтезированном при pH 12,5 (образец 6), преобладает дегидратация спирта с образованием диметилового эфира. Наряду с глубоким окислением метанола на этом катализаторе идет его парциальное окисление до $CH_2O$ и CO. Следует отметить, что на образцах, синтезированных при больших pH, уменьшается общая конверсия спирта и снижается оптимальная температура образования формальдегида.

В работе было изучено влияние различных режимов обработки контактов на их каталитические свойства с целью установления оптимальных условий их синтеза. Образцы прокаливали в течение длительного времени, а также подвергали ГТО при различных pH конденсата. Во всех случаях, как видно из приведенных данных, происходит изменение физико-химических свойств $MoO_3$-талюмов, приводящее к снижению их каталитической активности в образовании формальдегида, т. е. обработка катализаторов в достаточно жестких условиях приводит к их «старению». Однако в условиях катализа $MoO_3$-талюмы сохраняют стабильную активность в течение дли-

тельного времени. Так, за 60 ч непрерывной работы каталитические свойства $MoO_3$-талюма (образец 2) изменились мало: выход $CH_2O$ снизился от 75 до 70%, а выход $CO_2$ возрос от 7 до 8%.

Варьирование режимов синтеза, как уже было отмечено, приводит к изменению химического состава поверхностных соединений $MoO_3$ на талюме. Этот же факт может служить объяснением различных каталитических свойств $MoO_3$-талюмов. Активность в окислительном дегидрировании метанола зависит, по-видимому, от соотношения $MoO_3/CaMoO_4$ в образце, а также от степени диспергирования соединений молибдена на поверхности талюма.

Для выяснения доступности и силы активных центров катализаторов, а также влияния активации водорода на процесс дегидрирования исследовали реакцию *орто-пара*-конверсии водорода на указанных контактах. Некоторые результаты экспериментов представлены на рис. 2. Все образцы проявляют значительную активность в *орто – пара*-конверсии водорода. При температуре жидкого азота выход *пара*-$H_2$ на изученных образцах практически одинаков. В области положительных температур, где процесс *орто – пара*-конверсии водорода идет по диссоциативному механизму, выходы *пара*-$H_2$ на различных $MoO_3$-талюмах различаются. По активности в превращении *орто*- в *пара*-водород, т. е. по активности центров диссоциации водорода, при температурах, близких к оптимальным для образования формальдегида (200–300° С), катализаторы можно расположить в ряд: образец 1>образец 2>образец 6. В такой же последовательности эти катализаторы располагаются и по активности в окислительном дегидрировании метанола до формальдегида. Можно предположить, что решающей стадией образования альдегида является отщепление протона от поверхностного соединения спирта, что согласуется с выводами работ [7–9].

О строении такого поверхностного соединения можно судить по данным термодесорбционного изучения [10]. Проведенное в работе исследование термодесорбции предварительно адсорбированного метанола с поверхности $MoO_3$-талюмов показало, что существуют две формы адсорбции спирта на этих образцах (рис. 3). Наибольшее количество $CH_3OH$ десорбируется при 90–130° С с энергиями активации десорбции $E_a$=7–15 ккал/моль. Второй пик меньшего размера при 120–160° С соответствует несколько более прочно хемосорбированному спирту ($E_a$=10–23 ккал/моль). Наблюдается взаимосвязь положения максимумов десорбционных пиков и соответствующего им количества десорбированного спирта с активностью катализаторов в отношении формальдегида. Наибольший выход $CH_2O$ достигается на образцах, преимущественно адсорбирующих спирт в слабосвязанной форме. Ранее было показано [10], что эта форма соответствует образованию поверхностных алкоголятов типа $-O-CH_3$. Из сопоставления литературных данных, результатов каталитического и термодесорбционного экспериментов можно заключить, что активность $MoO_3$-талюмов в окислительном дегидрировании метанола до формальдегида определяется легкостью отрыва протона от поверхностных алкоголятов, образующихся при хемосорбции метанола.

## Список литературы


1. *Грязнова З. В., Иванов В. А., Нефедова А. Р., Голосман Е. З.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2724.
2. *Иванов В. А., Грязнова З. В., Нефедова А. Р.* // Научные основы приготовления катализаторов/Тез. докл. II Всесоюз. совещ. Минск; Изд. ИФОХ АН БССР, 1989. С. 49.
3. *Голосман Е. З.* Катализаторы и носители на основе цементов. М.: ГИАП, 1985. 127 с.
4. *Иванов В. А., Орлов Р. Ю., Грязнова З. В., Нефедова А. Р.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2821.
5. *Stampbl S. R., Chen Y., Dumesic J. A. et al.* // J. Catal. 1987. V. 105. P. 445.
6. *Грязнова З. В., Иванов В. А., Нефедова А. Р. и др.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 541.
7. *Groff R. P., Manoque W. H.* // J. Catal. 1984. V. 87. № 2. P. 461.
8. *Chowdhry U., Feretti A., Firment L. E. et al.* // Appl. Surface Sci. 1984. V. 19. № 1–4. P. 360.
9. *Machiels C. J., Sleight A. W.* // J. Catal. 1982. V. 76. № 1. P. 238.
10. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. С. 219.



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



Поступила в редакцию
4.VI.1990

УДК 539.196.6

© 1991 г.

*Зиновьев А. Г., Перов А. А., Симонов А. П.*

# ОБРАЗОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ИОНОВ С ДВУМЯ АТОМАМИ УГЛЕРОДА ПРИ ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ АЦЕТИЛЕНА, ЭТИЛЕНА И ЭТАНА

Рассмотрена фрагментация некоторых ионов, содержащих два атома углерода, полученных при электронном ударе из молекул ацетилена, этилена и этана. Показано, что количество метастабильных ионов одного и того же типа в пучке зависит от исходной молекулы. Впервые изучена однофотонная ИК-фотодиссоциация под действием $CO_2$-лазера ионов $C_2H_4^+$, происходящая с отрывом двух атомов водорода. Показано, что фотодиссоциация происходит из колебательно-возбужденного электронного состояния, расположенного на ~7 эВ выше основного состояния иона. Обнаружен также метастабильный распад иона $C_2H_4^+$ с отрывом атома водорода.

В настоящей работе рассмотрены процессы мономолекулярного распада и однофотонной ИК-фотодиссоциации под действием $CO_2$-лазера осколочных ионов, содержащих два атома углерода, которые образуются при диссоциативной ионизации молекул электронами.

*Экспериментальная часть.* Подробно методика работы приведена в [1], где мы изучали однофотонную ИК-фотодиссоциацию ионов $C_2^+$, полученных из различных молекул при диссоциативной ионизации. Здесь приведем краткое описание. Ионы из ионного источника проходят через магнитный масс-сепаратор, который выбирает ионы с определенным отношением массы к заряду $m/e$ и направляет их в камеру столкновений (КС). Время пролета до КС составляет $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ с. Излучение $CO_2$-лазера вводится в КС соосно с ионным пучком. Заряженные продукты диссоциации анализируются по $m/e$ магнитным масс-анализатором и регистрируются вторичным электронным умножителем. Изменение ионизирующего напряжения в ионном источнике дает возможность получать зависимости выхода интересующих продуктов от энергии электронов. При напуске с КС газа-мишени происходит столкновительная диссоциация ионов. В этом случае зависимость тока осколочных ионов от давления в камере столкновений $p_{кс}$ является линейной с коэффициентом наклона $b$, пропорциональным эффективному поперечному сечению столкновительной диссоциации. Прямая $I = I_0 + bp_{кс}$ отсекает на оси ординат отрезок $I_0$, который характеризует мономолекулярный (спонтанный) распад, происходящий без столкновения с молекулами газа-мишени.

Мы будем использовать для характеристики эффективности спонтанного распада отношение $\Delta = I_0/I_м$, где $I_м$ – ток исходных ионов, поступающих в камеру столкновений. При исследовании ИК-фотодиссоциации плотность мощности излучения $CO_2$-лазера в области камеры столкновений составляла ~35 Вт/см$^2$. В работе был использован лазер ИЛГН-704. Зависимость выхода фотоосколков от мощности лазерного излучения *линейна для всех ионов, подверженных фотодиссоциации*, т. е. этот процесс является однофотонным. Мы будем характеризовать его величиной $\delta$, равной отношению прироста тока данного осколка при действии лазерного излучения к величине $I_м$.

*Обсуждение результатов.* $\mathbf{C_2H_4^+}$. Величины $\Delta$ и потенциалы появления метастабильных распадов ионов $C_2H_4^+$ приведены в таблице. Для ионов этилена кроме метастабильного распада с выходом H и $H_2$ наблюдалась однофотонная ИК-фотодиссоциация с образованием $C_2H_2^+$ и $\delta = 36 \cdot 10^{-7}$ для $C_2H_4$ и $\delta = 32 \cdot 10^{-8}$ для $C_2H_6$. Потенциал появления фотоосколков $C_2H_2^+$ для $C_2H_4$ равен 18±1 эВ, для $C_2H_6$ – 19±1 эВ.

Метастабильный распад $C_2H_4^+$ с отрывом атома водорода ранее не наблюдался. Согласно [2], мономолекулярная фрагментация $C_2H_4^+$ происходит из возбужденного состояния $\tilde{A}^2A'$, причем может происходить отрыв как $H_2$, так и H. Конкуренция между этими процессами определяется свойствами пересечения между состоянием $\tilde{A}^2A'$ и основным электронным состоянием $\tilde{X}^2A''$. Для того чтобы произошел распад с отрывом молекулы водорода, необходим неадиабатический переход в точке пересечения данных состояний, который, в конечном счете, может привести к изомеризации исходного иона в структуру $CH_3CH^+$ с последующей адиабатической диссоциацией с отрывом $H_2$, которая проходит с малой энергией активации. Отрыв атома

**Интенсивности мономолекулярного распада $M^{+*} \rightarrow \bar{m}_1^+ + \bar{m}_2$ и потенциалы появления $M^+$ ($I$) и $\bar{m}_1^+$ ($I^*$)**

| M+ | $I \pm 0{,}5$, эВ | $m_1+$ | $\Delta \cdot 10^7$ | $I^* \pm 0{,}5$, эВ |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_4^+(C_2H_4)$ | 10,5; 10,5±0,1 [23] | $C_2H_3^+$ | 120 | 13 |
| | | $C_2H_2^+$ | 72 | 13 |
| $C_2H_4^+(C_2H_6)$ | 11,8; 12,1±0,1 [23] | $C_2H_3^+$ | 40 | 13,5 |
| | | $C_2H_2^+$ | 20 | 13,5 |
| $C_2H_3^+(C_2H_4)$ | 13,5; 13,6±0,1 [24] | $C_2H_2^+$ | 136 | 17,6 |
| $C_2H_3^+(C_2H_6)$ | 14,3; 14,6±0,1 [3] | $C_2H_2^+$ | 104 | 18,5 |
| | | $CH_2^+$ | 1,5 | |
| $C_2H_2^+(C_2H_2)$ | 11,2; 11,4±0,01 [25] | $C_2H^+$ | 504 | 16,7 |
| $C_2H_2^+(C_2H_4)$ | 13,2; 13,4±0,03 [26] | $C_2H^+$ | 1090 | 18,9 |
| $C_2H_2^+(C_2H_6)$ | 14,5; 14,7±0,1 [23] | $C_2H^+$ | 1150 | 19,8 |
| $C_2H^+(C_2H_2)$ | 16,5; 16,7±0,1 [25] | $C_2^+$ | 120 | 22 |
| $C_2H^+(C_2H_4)$ | 19,1; 19,2±0,08 [27] | $C_2^+$ | 150 | 25 |
| $C_2H^+(C_2H_6)$ | 25; 25,6±0,2 [23] | $C_2^+$ | 230 | 31,5 |

*Примечание.* Величина Δ получена для $E_e = 50$ эВ.

водорода может происходить непосредственно из возбужденного состояния $A^2A'$, либо также после безызлучательного перехода в $X^2A''$-состояние. Малая скорость перехода между состояниями обусловливает появление метастабильного распада с отрывом $H_2$ и в этом случае с учетом изложенного такой распад должен наблюдаться и для случая с отрывом атома водорода. По-видимому, в других работах метастабильный распад с отрывом атома водорода не наблюдали вследствие недостаточной чувствительности регистрирующей аппаратуры.

Потенциал появления фотоосколков $C_2H_2^+$ из $C_2H_4^+(C_2H_4)$, равный 18±1 эВ, совпадает с потенциалом появления $C_2H_2^+$ в реакции диссоциативной ионизации $C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_2^+ + 2H + 2e$ (17,6 эВ [3]). Наличие процесса фотодиссоциации в этой области энергий ионизирующих электронов свидетельствует о том, что при ионизации электронным ударом этилена образуется долгоживущее колебательно-возбужденное состояние $A^2A'$ с уровнем колебательного возбуждения, близким к пределу диссоциации с отрывом двух атомов водорода, и с полосой поглощения в области частот, на которых излучает $CO_2$-лазер.

Как видно из таблицы, для распада иона $C_2H_4^+$, образованного при диссоциативной ионизации этана, характерно понижение интенсивности метастабильного распада с образованием H и $H_2$, что связано с отличием структуры и энергии возбуждения этих ионов по сравнению с ионами $C_2H_4^+$, образованными из этилена [4–6]. Различие между потенциалами появления продуктов метастабильного распада, фотодиссоциации и потенциалом появления $C_2H_4^+(C_2H_6)$, совпадает с соответствующими величинами для $C_2H_4^+(C_2H_4)$, что позволяет предположить аналогичный путь фрагментации.

**$C_2H_3^+$.** Известно [7], что ион $C_2H_3^+$ может иметь как классическую линейную, так и мостиковую структуру. Мостиковая структура более стабильна (на ~0,15 эВ [8]), и активационный барьер для перехода одной конформации в другую довольно мал (12–30 МэВ [9]). При переходе от линейной структуры к мостиковой происходит перераспределение заряда [10]. Одновременно, в мостиковой структуре несколько уменьшается длина C–C-связи (1,259 Å→1,240 Å), и при неизменной длине концевых C–H-связей (1,083 Å) образуется заметно более протяженная (1,310 Å) мостиковая связь [7]. Таким образом, можно допустить более слабую связь мостикового водорода по сравнению с концевой C–H-связью и предполагать, что при метастабильном распаде отрывается именно мостиковый водород. Измеренный в данной работе порог появления метастабильного распада $C_2H_3^+(C_2H_4)$ удовлетворительно совпадает с величиной активационного барьера для отрыва водорода, полученной на основе расчета кривых распада $C_2H_4^+$ по квазиравновесной теории (4,2 эВ [11]). В [12] при изучении $C_2H_6$ методом фотоэлектрон-фотоионных совпадений показано экспериментально и подтверждено расчетом по квазиравновесной теории [13], что скорость распада $C_2H_5^+$ равна скорости образования $C_2H_3^+$. Таким образом, можно предположить, что заметное отличие в спектрах распада ионов $C_2H_3^+$, образованных из этана и этилена, объясняется тем, что в случае этана идет последовательный распад через $C_2H_5^+$, а не через $C_2H_4^+$.

$C_2H_2^+$. Как видно из таблицы, ион $C_2H_2^+$ претерпевает метастабильный распад с отрывом атома водорода, и степень возбуждения различна для разных исходных молекул. Потенциал появления $C_2H^+$ при метастабильном распаде $C_2H_2^+$ во всех случаях на ~5,5±0,5 эВ выше соответствующих потенциалов появления $C_2H_2^+$, и можно предположить, что для всех рассматриваемых вариантов образования иона ацетилена имеет место спонтанный распад из одного и того же долгоживущего возбужденного состояния. В [14] при рассмотрении спектров распада ионов этана и этилена не зарегистрировано метастабильного распада ионов $C_2H_2^+$ из этих молекул. Такое отличие от наших результатов объясняется небольшой интенсивностью исследуемых процессов и плохим разрешением используемой в [14] аппаратуры, поскольку между пиками с массовым числом 25 и 24,14 в масс-спектре $C_2H_4$ наблюдалась сплошная размытая полоса с интенсивностью, сравнимой с интенсивностью пика $C_2H^+$ из $C_2H_2^+$. В наших экспериментах все пики разрешены не хуже, чем на 10% высоты. Рассмотренная в [14] мономолекулярная диссоциация $C_2H_2^+(C_2H_2)$ дает порог появления $C_2H^+$, равный 17 эВ. По данным [15] порог появления $C_2H^+$, измеренный методом фотоионизации молекулярного пучка $C_2H_2$, равен 16,79±0,03 эВ.

Таким образом, полученные нами результаты по потенциалу появления метастабильного распада $C_2H_2^+$ хорошо согласуются с данными других авторов. В [16] при изучении столкновительной фрагментации $C_2H_2^+(C_2H_2)$ сделан вывод, что резкое увеличение сечения ударной диссоциации при энергии электронов 17,2 эВ обусловлено заселением возбужденного состояния $A^2\Sigma_g^+$ со временем жизни $\tau\sim10^{-6}$ с по отношению к излучению в основное состояние $^2\Pi_u$. На основе изучения распада $C_2H_2^+(C_2H_2)$ методом фотоэлектрон-фотоионных совпадений экспериментально подтверждено наличие такого состояния (дублетного или квартетного $^4\Sigma_g^-$) с $\tau\sim1$ мкс [17]. Отсюда следует, что наиболее вероятным механизмом предиссоциации является предложенная в [18] предиссоциация возбужденного состояния $^2\Sigma_g^+$ с энергией около порога появления $C_2H^+$ через состояние $^4\Sigma_g^-$, которое коррелирует с основными состояниями продуктов распада.

Заметное различие величин Δ для разных исходных молекул можно объяснить различием механизмов образования $C_2H_2^+$. В работе [19] показано, что состояние $^2\Sigma_g^+$ заселяется при автоионизации ридберговских уровней $C_2H_2$, сходящихся к этому состоянию. При образовании $C_2H_2^+$ из этилена и этана это по-видимому, не имеет место.

$C_2H^+$. Как видно из таблицы, потенциал появления метастабильного распада с отрывом одного атома водорода во всех случаях сдвинут относительно потенциалов появления $C_2H^+$ на ~6±0,5 эВ. В работе [20] рассчитаны потенциалы ионизации для образования $C_2H^+$ в различных электронных состояниях и энергия диссоциации $D(C_2H^+)$ по формуле

$$D(C_2H^+)=D(C_2H)+I(C_2)-I_i(C_2H), \qquad (1)$$

где $I_i(C_2H)$ – потенциал ионизации в соответствующее электронное состояние иона; для основного электронного состояния $^3\Pi$ значение $D(C_2H^+)=7{,}5\pm0{,}3$ эВ. При повышении энергии электронного возбуждения энергия диссоциации для состояний $^3\Sigma^-$, $^1\Pi$, Δ и $^1\Sigma^+$ равна 6,5; 6,0; 5,3 и 3,3±0,3 эВ соответственно. Все используемые в формуле (1) данные, за исключением $I_i(C_2H)$, взяты из [21, 22]. Принимая во внимание полученный потенциал появления метастабильного распада, можно предположить, что этот распад иона $C_2H^+$ происходит при колебательном возбуждении иона в электронном состоянии $^1\Pi$, из которого запрещен излучательный переход в основное электронное состояние $^3\Pi$.

## Список литературы


1. *Зиновьев А. Г., Перов А. А., Симонов А. П.*/Хим. физика. 1988. Т. 7. № 11. С. 1483.
2. *Sannen C., Raseev G., Faurille G., Lorquet J. C.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 4. P. 2402.
3. *Bombach R., Dannacher J., Stadelmann J. P.* // Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1984. V. 58. P. 217.
4. *vonKoch H.* // Arkiv Fyzik. 1965. B. 28. № 3. S. 559.
5. *Prazil Z., Forst W.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 10. P. 3166.
6. *Перов А. А., Куприянов С. Е., Маньелян Р. В.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 7. С. 1169.
7. *Dewar M. J. S., Rzepa H. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 23. P. 7432.
8. *Raghavachari K., Whiteside R. P., Pople J. A., Schleyer R. V.* // Ibid. 1981. V. 103. № 19. P. 5649.
9. *Pople J. A.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 136. № 1. P. 10.

10. *Weber J., Yoshimine M., McLean D.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 64. № 10. P. 4159.
11. *Nenner T., Nguyen Nqhi H., Botter R.* // Adv. Mass Spectr. 1974. V. 6. P. 885.
12. *Stockbauer R.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 9. P. 3800.
13. *Dehmer P. M., Dehmer J. L.* // Ibid. 1979. V. 70. № 10. P. 4574.
14. *Botter R., Hagemann R., Khodadadi G., Rosenstock H. M.* // Recent Develop. Mass Spectr., Proc. Int. Conf. Mass Spectr., Tokyo, 1970. P. 1079.
15. *Ona Y., Nag C. Y.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6985.
16. *Yamaoka H., Pham Donq, Durup J.* // Ibid. 1969. V. 51, № 8. P. 3465.
17. *Bland J. H. D.* // Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1979. V. 31. № 1/2. P. 161.
18. *Fiquet-Fayard F., Guyon P. M.* // Mol. Phys. 1966. V. 11. № 1. P. 17.
19. *Barev C., Turner D. W.* // Proc. Roy. Soc. 1968. V. A308. № 1. P. 19.
20. *Shin S., Peyerimnoff S. D., Buenker R. J.* // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 64. № 2. P. 167.
21. *Гурвич Л. В., Карачевцев Г. Н., Кондратьев В. Н. и др.* // Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 81.
22. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* // Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. Т. 1. С. 120.
23. *Suzuki I. H., Maeda K.* // Intern. J. Mass. Spectr. Ion Phys. 1974. V. 24. № 2. P. 147.
24. *Maeda K., Suzuki I. H., Koyama Y.* // Ibid. 1974. V. 14. № 3. P. 273.
25. *Plessi P., Marmet P.* // Ibid. 1989. V. 70. № 1. P. 23.
26. *Plessis P., Marmet P.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 10. P. 2004.
27. *Plessi P., Marmet P.* // Can. J. Phys. 1987. V. 65. № 4. P. 803.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
12.VII.1990

---

УДК 543.42

© 1991 г.

***Сенявин В. М., Колесницкая А. Ю., Курамшина Г. М., Пентин Ю. А.***

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ *ЦИС-* И *ТРАНС*-ИЗОМЕРОВ ПЕРФТОРБИЦИКЛО[4,3,0]НОНАНА

Исследованы колебательные спектры *цис-* и *транс*-изомеров перфторбицикло[4,3,0]нонана. Предложено условное отнесение частот колебаний и выделены спектральные области для анализа смесей изомеров.

Галогензамещенные алканы традиционно являются объектами разносторонних физико-химических исследований. В настоящей работе ставилась задача изучения методами колебательной спектроскопии *цис-* и *транс*-изомеров перфторбицикло[4,3,0]-нонана ($C_9F_{16}$). Изомеры $C_9F_{16}$ отличаются способом соединения шести- и пятичленных колец: в *транс*-изомере связи C–F, лежащие при центральной связи C–C, расположены по разные стороны от средних плоскостей циклов, а в *цис*-изомере – с одной (см. рис. 1).

Исследованные вещества, наряду с другими перфторированными соединениями, привлекают к себе внимание уникальными газотранспортными свойствами и используются [1] в частности в составах кровезаменителей.

Сведений о спектрах и геометрии изомеров $C_9F_{16}$ в литературе обнаружить не удалось, однако, достаточно полно изучены колебательные спектры и строение ряда родственных фторированных и нефторированных соединений (бицикло[4,3,0]нонанов (гидринданов) [2, 3], перфторциклопентана и перфторциклогексана [4–8], которые могут быть использованы для моделирования структуры и анализа спектров исследуемых изомеров.

*Экспериментальная часть.* Образцы *цис-* ($T_{пл}$=271,9 К [9]) и *транс*-$C_9F_{16}$ ($T_{пл}$==248,6 К) имели по термохимическим данным чистоту 99,5 мол.%. Спектры КР получали в области 50–1400 $см^{-1}$ для жидких и кристаллических фаз изомеров $C_9F_{16}$ в интервале 220–300 К на спектрометре «РНО» («Coderg») с возбуждением линией 647,1 нм Ar/Kr-лазера мощностью 100 мВт. ИК-спектры поглощения *цис-* и *транс*-$C_9F_{16}$ в трех агрегатных состояниях регистрировали на спектрофотометре

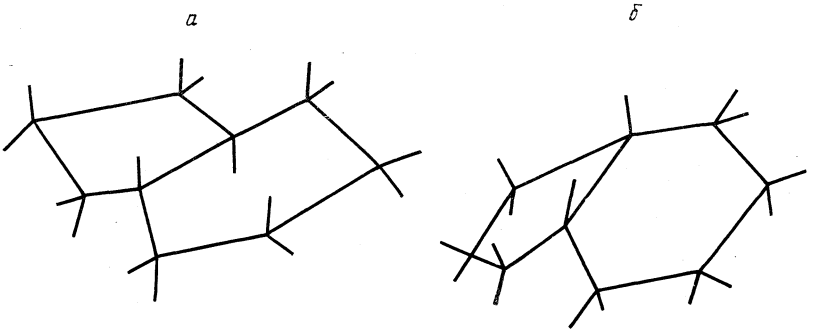



Рис. 1. Модели молекул *транс-* (*а*) и *цис*-$C_9F_{16}$ (*б*)

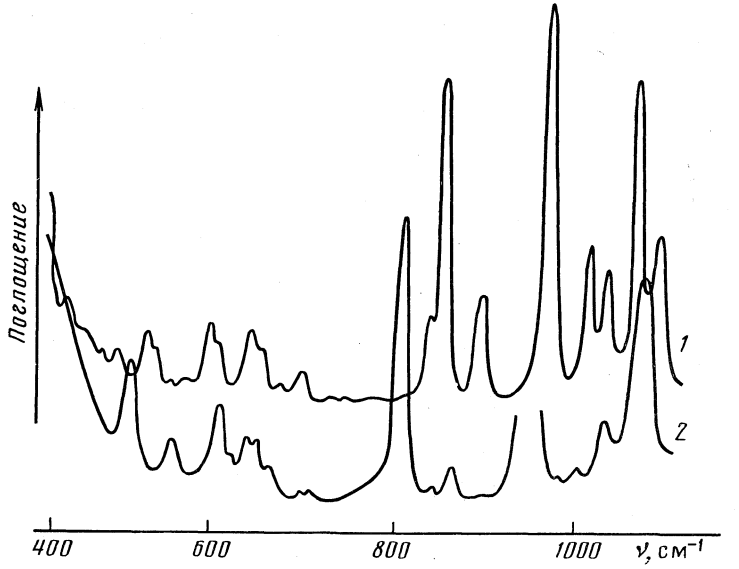



Рис. 2. ИК-спектры газообразных *цис-* (*1*) и *транс*-$C_9F_{16}$ (*2*) в области 400–1100 $см^{-1}$

«SP 2000» («Pye Unicam») в области 200–1400 $см^{-1}$. Твердую фазу получали замораживанием жидкости, запаянной в стеклянный капилляр, или напылением на охлажденное солевое окно. ИК-спектры жидкостей регистрировали в капиллярном слое, газов – в кювете толщиной 10 см.

*Обсуждение результатов.* В колебательных спектрах *транс*-$C_9F_{16}$ проявляются 53 из ожидаемых 69 колебаний ($35A+34B$), в спектрах *цис*-изомера зарегистрировано 50 частот, что объясняется, очевидно, случайным вырождением некоторых колебаний в столь многоатомных молекулах.

Предлагаемое отнесение проведено исходя из известных областей характеристических частот валентных и деформационных колебаний групп $CF_2$ в пяти- и шестичленных циклах с учетом данных по спектрам исследованных нами других перфторированных соединений: *транс-* и *цис*-перфтордекалинов ($C_{10}F_{18}$) и перфторированного метилциклогексана ($CF_3C_6F_{11}$). Полный перечень зарегистрированных час-

| ИК | КР | ρ | ИК | КР | Отнесение |
|---|---|---|---|---|---|
| *транс-* | | | *цис-* | | |
| | 70 о. сл. | | | | τ |
| | 95 о. сл. | | | 95 сл. | τ |
| | | | | 155 ср. | |
| | 165 пл. | дп | | | |
| | 183 сл. | п | | 183 ср. | $r$CF$_2$ |
| | 193 пл. | дп | | 196 ср. | |
| | 212 ср. | п | | | |
| | 232 ср. | дп | | 230 ср. | δCCC |
| | 273 сл. | дп | | 275 пл. | $w$CF |
| | 290 ср. | дп | 287 пл. | 285 пл. | δCCC |
| | | | 295 сл. | 295 ср. | $w$CF$_2$ |
| 310 сл. | 312 ср. | дп | | | |
| | | | 318 сл. | 320 с. | δCCC |
| | 330 с. | дп | | | |
| | 337 о. с. | п | | 335 с. | $r$CF$_2$ |
| | 355 ср. | дп | | 350 сл. | $w$CF$_2$ |
| | 377 ср. | п | 373 ср. | 373 ср. | |
| | 387 пл. | дп | 384 сл. | 383 сл. | |
| | | | 425 ср. | 425 ср. | |
| 430 сл. | | | | | $tw$CF$_2$ |
| 441 сл. | 441 сл. | дп | | | |
| | | | 478 сл. | 477 сл. | |
| 488 ср. | 488 ср. | п | | | |
| 503 ср. | 503 ср. | п | | | δCCC |
| | | | 515 сл. | 515 сл. | δCCC |
| 550 ср. | 550 сл. | п | | | $tw$CF$_2$ |
| | | | 558 о. сл. | | $tw$CF$_2$ |
| | | | 578 сл. | | $sc$CF$_2$ |
| | | | 587 сл. | 585 сл. | $sc$CF$_2$ |
| 600 ср. | 595 ср. | п | | | $sc$CF$_2$ |
| | 603 пл. | п | 606 сл. | 603 сл. | δCCC |
| 608 пл. | | | | | |
| 618 сл. | | | 620 сл. | | |
| 631 ср. | 627 ср. | дп | 627 сл. | | $sc$CF$_2$ |
| | | | 635 сл. | 635 сл. | |
| 650 ср. | | | 650 о. сл. | 647 сл. | |
| 660 сл. | 660 сл | п | 663 о. сл. | 660 сл. | |
| 680 сл. | 683 с. | п | 680 сл. | | |
| 800 с. | | | | | |
| | | | 808 ср. | | νCC |
| 824 ср. | | | 830 о. сл. | | |
| 836 с. | | | 835 ср. | | |
| 850 сл. | | | | | |
| | | | 870 ср. | | |
| 880 ср. | | | 881 ср. | | |
| 942 о. с. | | | | | νCC |
| | | | 957 с. | | |
| 980 о. сл. | | | | | |
| 990 сл. | | | 1000 ср. | | |
| | | | 1016 ср. | 1012 сл. | |
| 1024 сл. | 1025 сл. | п | | | |
| | | | 1050 с. | | νCF |
| 1068 ср. | | | | | |
| 1075 пл. | | | 1075 ср. | | |
| 1110 сл. | | | | | $\nu_s$CF$_2$ |
| | 1130 сл. | п | 1116 ср. | 1165 сл. | $\nu_{as}$CF$_2$ |
| 1140 сл. | | | | | |
| 1170 сл. | 1169 сл. | дп | 1176 ср. | | |

| ИК | КР | ρ | ИК | КР | Отнесение |
|---|---|---|---|---|---|
| *транс-* | | | *цис-* | | |
| 1180 пл. | 1178 сл. | п | | 1185 сл. | $\nu_s CF_2$, $\nu_{as} CF_2$ |
| | 1188 сл. | п | | | |
| | | | 1193 ср. | | |
| 1198 с. | | | | | |
| | 1215 сл. | дп | 1215 сл. | 1207 сл. | |
| 1225 о. с. | | | 1225 с. | | |
| 1245 о. с. | | | 1245 о. с. | 1240 пл. | |
| | 1255 ср. | дп | | | |
| | | | 1265 пл. | 1263 сл. | |
| | | | 1272 с. | | |
| 1282 с. | | | | | |
| | | | 1288 пл. | | |
| | | | 1300 сл. | 1300 сл. | |
| 1310 с. | 1310 сл. | дп | 1310 пл. | | |
| 1338 с. | 1340 сл. | п | 1340 пл. | 1337 сл. | |

*Обозначения*: $\tau$ — торсионные, $r$ — маятниковые, $w$ — веерные, $tw$ — крутильно-деформационные, $sc$ — ножничные, $\delta$ — деформационные, $\nu_s$ и $\nu_{as}$ — валентные симметричные и антисимметричные колебания.

тот с условным отнесением приведен в таблице. Указанные частоты относятся к спектрам кристаллов, поскольку в них достигнуто лучшее разрешение полос, а других отличий спектров разных агрегатных состояний не обнаружено. Предполагается, что общая погрешность в определении положения максимумов полос (сдвиг относительно газовой фазы и приборные ошибки) составляет 3 $см^{-1}$.

Линии в низкочастотной области спектра отнесены к крутильным колебаниям в циклах (70 и 90 $см^{-1}$) и к маятниковым деформациям групп $CF_2$, среди которых одна из самых интенсивных в спектре КР *цис*-изомера линия 335 $см^{-1}$ (337 $см^{-1}$ в спектре *транс*-изомера) строго сохраняет свое положение в ряду изученных соединений.

В области 230–350 $см^{-1}$ проявляются веерные колебания групп $CF_2$ и деформации скелета молекул изомеров, в том числе интенсивная линия 320 $см^{-1}$ (330 $см^{-1}$) в *цис-* (*транс-*) $C_9F_{16}$. Область 550–630 $см^{-1}$, которая соответствует высокочастотным деформационным колебаниям групп $CF_2$ и деформациям шестичленного кольца, является своеобразной областью «отпечатков пальцев» в спектрах обсуждаемого ряда соединений. К деформации цикла в молекулах $C_9F_{16}$ относятся интенсивные в ИК-спектрах полосы 506 $см^{-1}$ (*транс*-изомер) и 515 $см^{-1}$ (*цис*-изомер). Полосы, отнесенные к крутильно-деформационным колебаниям групп $CF_2$ смещаются от 515 $см^{-1}$ в *транс*-$C_{10}F_{18}$ до 550 $см^{-1}$ в *транс*-$C_9F_{16}$ и 558 $см^{-1}$ – в *цис*-$C_9F_{16}$.

Достаточно постоянное положение в спектре сохраняют полосы в интервале 580–650 $см^{-1}$, отнесенные к ножничным колебаниям групп $CF_2$. Слабая полоса 606 $см^{-1}$ (в *цис*-$C_9F_{16}$) и плечо 603 $см^{-1}$ (в *транс*-$C_9F_{16}$) отсутствуют в спектрах перфтордекалинов и являются «лишними» по числу предполагаемых частот для циклогексанового фрагмента в области 600–660 $см^{-1}$. По данным [5] в области 600 $см^{-1}$ (588 $см^{-1}$ в спектрах КР и 600 $см^{-1}$ в ИК-спектрах) проявляется деформация фторированного циклопентанового кольца. На этих основаниях слабая полоса 606 $см^{-1}$ и плечо 603 $см^{-1}$ отнесены нами к колебаниям пятичленного цикла в $C_9F_{16}$.

Область характеристических частот колебаний $\nu_{C-C}$ в циклах составляет 680–1030 $см^{-1}$. Положение и интенсивность одной из полос в этой области спектра чрезвычайно чувствительны к структуре соединения. Так, в изученном ряду сильная полоса 760 $см^{-1}$ в ИК-спектре *транс*-перфтордекалина при переходе к *цис*-$C_{10}F_{18}$, *транс*-$C_9F_{16}$ и *цис*-$C_9F_{16}$ смещается соответственно к 776 (слабая), 800 (сильная) и 830 $см^{-1}$ (очень слабая). В спектрах *транс*-$C_9F_{16}$ и *цис*-$C_9F_{16}$ зарегистрированы полосы 836 и 835 $см^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям связей C–C пятичленного цикла, поскольку аналогичная полоса (832 $см^{-1}$) наблюдается в спектре перфторциклопентана и отсутствует в спектрах перфтордекалинов.

К валентным колебаниям C–C отнесены также полосы 688 (*транс*-$C_{10}F_{18}$), 680 (*цис*-$C_{10}F_{18}$), 683 (*транс*-$C_9F_{16}$) и 680 $см^{-1}$ (*цис*-$C_9F_{16}$) и соответственно 935, 944, 942

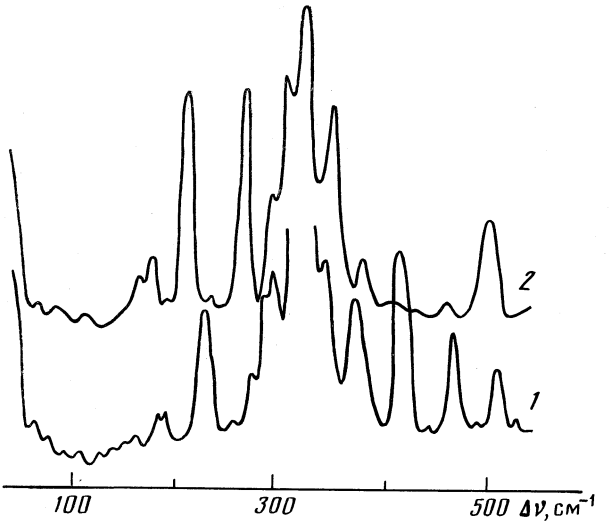



Рис. 3. Спектры КР *цис-* (*1*) и *транс*-$C_9F_{16}$ (*2*) в области 50–500 $см^{-1}$

и 957 $см^{-1}$, практически сохраняющие свое положение в спектрах изучаемого ряда соединений.

Высокочастотные полосы в области $\nu_{C-C}$ (слабые 1020 и 1025 $см^{-1}$ в *транс*-$C_{10}F_{18}$ и $C_9F_{16}$ и средние 1009 и 1016 $см^{-1}$ в *цис*-изомерах) связаны, по всей видимости, с колебаниями центрального фрагмента молекул; во всяком случае, обращают на себя внимание характерные изменения интенсивности и положения полос при переходе от *транс-* к *цис*-конфигурации.

Частоты в интервале 1030–1080 $см^{-1}$ отнесены нами к валентным колебаниям связей C–F, смешанным, очевидно, с колебаниями $\nu_{C-C}$.

Сопоставление колебательных спектров *цис-* и *транс*-$C_9F_{16}$ позволяет указать ряд полос, по которым можно проводить количественный анализ промышленных и искусственных смесей изомеров. Наиболее подходящими для этих целей являются области 450–900 $см^{-1}$ в ИК-спектрах и 450–600 $см^{-1}$ – в спектрах КР (рис. 2, 3).

Приведенные в таблице наборы частот колебаний *цис-* и *транс*-изомеров $C_9F_{16}$ являются неполными. Уточнить отнесение и получить полный набор фундаментальных частот, необходимый, например, для расчета термодинамических функций, позволит проводимый нами в настоящее время расчет частот и форм нормальных колебаний изомеров $C_9F_{16}$. Полученные предварительные результаты подтвердили в общих чертах предложенную интерпретацию колебательных спектров *цис-* и *транс*-изомеров $C_9F_{16}$ и воспроизвели их различия.

Авторы выражают благодарность В. П. Колесову и Т. С. Папиной за предоставленные объекты исследования.

**Список литературы**

1. *Moore R. E.* // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 4978.
2. *Van den Enden L., Geise H. J.* // J. Mol. Struct. 1981. V. 74. P. 309.
3. *Большаков Г. Ф.* ИК-спектры насыщенных углеводородов. Ч. 2. Новосибирск: Наука, 1986. С. 166.
4. *Радюк З. А., Андреевский Д. Н., Минюк Г. Е.* // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 11. С. 2475.
5. *Ekejluba J. O. S., Hallam H. E.* // Spectrochim. Acta. 1970. V. 26A. P. 59.
6. *Werts D. W., Shashy W. E.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 2420.
7. *Carriera L. A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 181.
8. *Chen Mao, Chong-Shi Nie, Zi-Yang Zhi* // Spectrochim. Acta. 1988. V. 11A. P. 1093.
9. *Жогина Е. В., Папина Т. С., Колесов В. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1956.

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

Поступила в редакцию
31.VII.1990

УДК 541.128
© 1991 г.

*Сахаров Г. Д.*

# ДВА СПОСОБА АКТИВАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Показана роль энергетического механизма в катализе. Приведен один из вариантов такого механизма, подтверждающий реальность последнего, поскольку этот вариант основан на общепринятом объяснении снижения энергии активации каталитической реакции. На ряде примеров показано, что образование промежуточных поверхностных соединений не обязательно для протекания каталитического процесса, что также подтверждает необходимость существования энергетического механизма, так как классический механизм в этом случае невозможен.

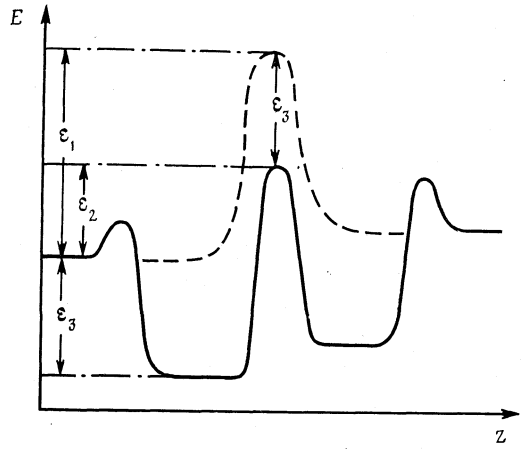
Одним из основных вопросов в учении о катализе является вопрос о природе ускорения каталитических реакций. Здесь естественно выделить два типа или способа активации реагирующих молекул. К первому типу можно отнести те случаи, в которых они обладают большей реакционноспособностью, чем исходные вещества в газовой или жидкой фазе, даже в отсутствие возбуждения. Например, согласно А. А. Баландину [1], связь в реагирующих веществах может быть ослаблена за счет образования новых связей между реагирующим веществом и катализатором. Ко второму типу относятся случаи, когда реагирующее вещество на катализаторе находится в возбужденном состоянии и его реакционноспособность повышена по этой причине. Очевидно, что эти два способа активации реагирующих веществ не исключают друг друга и могут в каких-то случаях проявляться одновременно в одном и том же процессе. В данной работе будет показано, что роль второго способа активации велика и ею нельзя пренебрегать.

Еще в 1960 г. Н. И. Кобозев выдвинул представление об энергетических цепях в экзотермических каталитических реакциях [2]. Согласно этой точке зрения, прохождение реагирующими молекулами энергетического барьера облегчается за счет «рекуперации» энергии, выделяющейся при реакции. Однако это объяснение относится только к экзотермическим реакциям. Возникает вопрос о природе ускорения эндотермических реакций.

В этой связи уместно вспомнить общепринятое объяснение снижения энергии активации при катализе. Оно выражается известным графиком (см. рисунок). Здесь пунктирная кривая относится к гомогенной, некаталитической реакции, а сплошная – к каталитической. Согласно этому объяснению, энергетический барьер каталитической реакции $\varepsilon_2$ меньше энергетического барьера некаталитической реакции $\varepsilon_1$ на величину энергии адсорбции $\varepsilon_3$. Это объяснение вошло во все учебники, но обычно упускают из вида, что оно в неявном виде содержит допущение о сохранении в данной системе энергии возбуждения.

В самом деле, если бы катализатор и адсорбированное вещество находились бы в тепловом и энергетическом равновесии с окружающей средой, то энергия, выделившаяся при адсорбции, была бы передана окружающим телам, энергия адсорбированных молекул соответствовала бы средней энергии при данной температуре, и никакого снижения энергии активации не наблюдалось бы. Приписать наблюдаемое ускорение реакции местному тепловому разогреву тоже нельзя. В случае эндотермических реакций такого разогрева просто не было бы. А в случае экзотермических реакций такой разогрев должен усиливаться с ростом скорости реакции при повышении температуры. Это привело бы к более резкой зависимости скорости реакции от температуры по сравнению с некаталитической. Иными словами, мы вместо снижения энергии активации получили бы ее увеличение. Поэтому, если мы хотим пользоваться вышеупомянутым объяснением – а оно общепринято – то мы должны принять, что система «адсорбированное вещество – катализатор» сохраняет энергию возбуждения по крайней мере до момента прохождения через энергетический барьер.

Для экзотермических реакций такую же роль может играть тепловой эффект реакции. В этом случае рассмотренный выше механизм переходит в механизм энергетической цепи. Поэтому из общепринятого объяснения снижения энергии активации катализатором следует, что в общем случае катализатор имеет центры двух типов: каталитически-активные центры, на которых происходит сама реакция, и энергетические центры, которые осуществляют функцию сохранения и передачи




**Энергетический профиль каталитической реакции:** $E$ – энергия системы катализатор – реагирующие вещества; $z$ – координата реакции. Сплошная и пунктирная линии – энергетические профили для гетерогенной и гомогенной реакции

энергии возбуждения. Такими энергетическими центрами могут быть дефекты решетки, примесные атомы и ионы, а в отдельных случаях также и адсорбированные молекулы.

Итак, есть серьезные основания говорить о роли второго способа активации в катализе. Однако для реализации такого «энергетического» механизма необходимо, чтобы энергия системы «адсорбированные молекулы – катализатор» сохранялась бы в течение времени, необходимого для реакции. Но колебательная энергия – а именно в этой форме выделяется, по-видимому, энергия адсорбции – сохраняется недостаточно долго. Этот вопрос был изучен экспериментально. Описание опытов и соответствующие сноски см. в работе [3]. Согласно представлениям автора, явления колебательного возбуждения должны сказываться в основном на самых быстрых реакциях. Возникает вопрос: а как объяснить снижение энергии активации в более медленных реакциях? Ведь в этом случае энергия колебательного возбуждения успеет рассеяться прежде, чем она поможет реагирующим молекулам преодолеть энергетический барьер.

Но возможен и другой механизм сохранения энергии возбуждения, а именно в форме электронного возбуждения катализатора. Если в молекулах газа энергия электронного возбуждения обычно заметно превышает энергию возбуждения колебательного, то в твердых телах дело обстоит иначе. Известно, например, что примесные уровни могут находиться чрезвычайно близко от зоны проводимости. Поэтому разность энергий некоторых электронных уровней может совпадать с энергией адсорбции. Тут возможны разные механизмы. Например, в последнее время появились работы [4], в которых изучена колебательная релаксация адсорбированных молекул за счет возбуждения электронно-дырочных пар. Возможно, что этот процесс лежит в основе перехода колебательной энергии адсорбции в энергию электронного возбуждения катализатора. Обратный процесс, вероятно, лежит в основе передачи энергии, сохранявшейся катализатором, реагирующим молекулам, что облегчает прохождение ими энергетического барьера. Возможны, по-видимому, и другие механизмы. Таким образом, явление сохранения энергии адсорбции в форме электронного возбуждения катализатора представляется вполне реальным.

Дополнительным подтверждением существования энергетического механизма является наличие реакций, в которых отсутствует непосредственный контакт реагирующего вещества с катализатором, поскольку в этом случае первый способ активации невозможен. Примером таких процессов являются реакции гидрирования непредельных соединений, идущие на покрытых слоем полимера частицах платины (или других металлов платиновой группы) [5], а также борида никеля [6]. (Полимер наносится с целью стабилизации коллоидных частиц.) При этом оказалось, что покрытие катализатора слоем полимера не препятствует протеканию реакций. Первое, что можно в этом случае предположить, это возможность проникновения молекул реагирующих веществ сквозь пленку полимера. Но этот процесс реален лишь для небольших молекул. В литературе же есть указания [7] на гидрирование на

таких полимерзащищенных катализаторах высокомолекулярных соединений, которые продиффундировать сквозь пленку полимера, коснувшись всей своей длиной активного центра, никак не могут. Здесь трудно придумать другое объяснение этим реакциям кроме того, что роль катализатора сводится к передаче энергии через слой полимера.

В качестве другого примера можно привести реакции на катализаторах, состоящих из соединений внедрения ионов металлов в межплоскостное пространство графита или других веществ со слоистой кристаллической структурой. Здесь возникает вопрос о том, где протекает реакция: на поверхности кристаллографических плоскостей, т. е. через слой графита, или в межплоскостном пространстве, т. е. при непосредственном контакте с металлом. В пользу первого предположения свидетельствует наличие патента [8], в котором соединения внедрения в графит ряда переходных металлов предлагается использовать для проведения реакции сероводорода с окисью углерода. Сернистые соединения являются ядами для большинства переходных металлов. Поэтому в случае их прямого контакта с металлом реакция очень быстро прекратилась бы.

Отсутствие необходимости прямого контакта реагирующего вещества с катализатором наиболее ясно проявляется в случае каталитических превращений твердых тел. Так, например, окисление монокристаллов кремния катализируется платиновой чернью, нанесенной на платиновую или нихромовую проволоку [9]. В качестве другого примера можно назвать гидрирование графита до метана, которое катализируют «островки» платины, нанесенной на графит [10]. Весьма вероятно, что к таким же процессам относится гидрирование каменного угля с образованием жидких продуктов. Эти процессы настолько непохожи на гетерогенный катализ газообразных или растворенных веществ, что возникает вопрос, не являются ли они каким-то совершенно отличным от обычного катализа явлением. Но гидрируют и окисляют твердые тела те же катализаторы, которые гидрируют и окисляют газообразные и растворенные вещества. Это не дает возможности противопоставлять каталитические превращения твердых тел превращениям тел газообразных или растворенных. Скорее можно сказать, что эти процессы являются своеобразным индикатором правильности или ошибочности наших представлений о катализе.

Такие процессы обычно объясняют явлением спилловера. При этом подразумевается, что контакт с катализатором испытывает только газообразный компонент реакции. Ведь совершенно очевидно, что два твердых тела произвольной формы не могут иметь полного прямого контакта.

Каталитические превращения твердых тел двояким образом подтверждают энергетический механизм. Во-первых, если нет непосредственного контакта между одним из реагирующих веществ и катализатором, то трудно придумать другое объяснение катализу, кроме энергетического (поскольку сама активация оказывается энергетическим явлением). Во-вторых, согласно представлениям о спилловере, роль катализатора сводится к активации адсорбированного газообразного компонента. Например, в большинстве работ (см., например, [10]) предполагается, что водород мигрирует к месту реакции в атомарном виде. Поэтому встает вопрос о том, за счет какой энергии происходит эта активация. Здесь следует рассмотреть три случая. За счет охлаждения окружающей среды это явление происходить не может, ведь тогда концентрация атомарного водорода не может превышать равновесную. За счет энергии адсорбции этот процесс тоже протекать не может. Ведь в этом случае при переходе с активирующего металла на тело с меньшей энергией адсорбции должна затрачиваться энергия, соответствующая разнице этих тел в сродстве к водороду. Поэтому на другие тела водород будет попадать уже неактивированным.

Остается принять третье объяснение: что активация водорода (например, его диссоциация) происходит за счет энергии, выделяющейся при гидрировании (т. е. имеет место энергетическая цепь). Это, по-видимому, единственное возможное объяснение. Но чтобы его принять, необходимо допустить наличие передачи энергии между гидрируемым твердым телом и катализатором. Ведь в этом случае место реакции и место активации газообразного компонента пространственно разделены. Таким образом, сам факт существования каталитических превращений твердых тел подтверждает энергетический механизм. Однако в этом случае придется допустить передачу энергии на относительно большие расстояния. Автор данной статьи отдает себе отчет в том, что в настоящее время трудно представить себе конкретный механизм такой передачи энергии. Но допущение о ней – единственное непротиворечивое объяснение приведенных выше фактов.

Итак, в условиях каталитических превращений твердых тел контакт между ними и катализатором отсутствует. Это значит, что в этом случае нам придется изменить столь привычное для нас представление об определяющей роли поверхностных соединений в катализе. Упомянем в связи с этим еще и следующий факт. Был

предложен катализатор для окисления частиц угля в выхлопных газах двигателей Дизеля [11]. Хотя эти частицы, конечно, очень малы, они все же, несомненно, являются многоатомными образованиями, на много порядков превышающими атомные размеры. Это значит, что и в этом случае исключается образование поверхностных соединений в том виде, как мы привыкли их себе представлять.

Может, естественно, возникнуть вопрос, не противоречат ли все эти рассуждения опытным данным каталитической кинетики. Ведь экспериментально многократно было показано, что опытные данные хорошо описываются уравнениями, вывод которых основывается на допущении именно о необходимости контакта реагирующих молекул с катализатором. Но, по мнению автора, такого противоречия нет. Дело, видимо, заключается в том, что в случае энергетического механизма (второй способ активации) контакт реагирующего вещества с катализатором нужен *как условие передачи энергии*. Если же в каких-то частных случаях существует некий механизм передачи энергии через слой полимера, графита и т. д., то непосредственный контакт необязателен.

Еще на заре развития учения о катализе было замечено химическое сродство катализатора и компонентов реакции. Так, гидрирующие катализаторы хорошо сорбируют водород, катализаторы окисления – кислород и т. д. Отсюда и возникли химические представления в катализе. Думается, что сейчас эти представления нужно дополнить утверждением, что в случае второго способа активации роль химического взаимодействия заключается в создании *условий* для передачи энергии.

Итак, энергетический механизм играет важную роль во многих каталитических реакциях. И, как уже было отмечено выше, катализатор должен иметь центры двух родов: каталитические и энергетические. Из этого следует важный вывод: при конкретных исследованиях нужно учитывать возможность проявления этой двойственности. Предположим, например, что мы обнаружили потерю активности какого-то катализатора при обработке щелочью. Можем ли мы на этом основании утверждать, что его каталитически-активные центры имеют кислую природу? Очевидно, что такой вывод был бы преждевременным: сначала нам нужно каким-то способом выяснить на какие центры действует щелочь (каталитические или энергетические). Аналогичная проблема может возникнуть и в случае кинетических измерений.

Часто приходится слышать утверждение, что трудности в создании общей теории катализа или в разработке методов сознательного подбора катализаторов вызываются особенной сложностью проблемы. Но возможно и другое мнение. Трудно, ведь, ожидать успеха в решении этих вопросов, если не учитывать такое существенное обстоятельство, как механизм получения молекулами энергии для преодоления энергетического барьера. Поэтому всякие соображения, относящиеся к данному вопросу, заслуживают самого серьезного внимания.

Автор надеется, что изложенные в этой статье соображения – их можно назвать «энергетической теорией катализа» – облегчает решение вопросов, стоящих перед учением о катализе.

### Список литературы


1. *Сокольский Д. В., Друзь В. А.* Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высш. шк., 1981. С. 83.
2. *Кобозев Н. И.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 7. С. 1443.
3. *Крылов О. В.* // Проблемы кинетики и катализа. М., 1979. С. 245–251.
4. *Chabal Y. J.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 8. P. 845.
5. *Hidefumi Hirai, Yukimichi Nakao, Naoki Toshima* // J. Macromol. Sci.-Chem. 1979. V. A13. № 6. P. 727.
6. *Yukimichi Nakao, Shoci Fujishige* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. P. 1267.
7. Chemical Abstracts. 1983. V. 99. P. 6744, 6745. «Hydrogenation of diene rubbers» (два патента) Asahi Chemical Industry Co, Ltd. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 58 05, 303 [83,05, 303] (Cl CO F 8/04) 12 Jan 1983, Appl. 81/101, 309 01 Jul 1981. 8 p. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58 05,304 [83 05,304] .(Cl CO 8F 8/04) 12 Jan 1983, Appl. 81/101, 310 01 Jul 1981. 7 p.
8. Chemical Abstracts, 102 P 97751, 1985. V. 102. P. 97751. Mc. Guigan, Michael F: Kuch, Philip L. (Standard Oil Co (Ohio) US) U. S. 4, 496, 530 (Cl 423–416; Co 1B 31/26) 29 Jan 1985, Appl. 448,581 10 Dec 1981. 4 p.
9. *Воронцов Е. С., Струков В. М.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 4. С. 1075.
10. *Olander D. R., Balooch M.* // J. of Catalysis. 1979. V. 60. № 1. P. 41.
11. Chemical Abstracts, 1985. V. 103. P. 165485. Nippon Shokubai Kagaky Kogyo Co. Ltd. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 60 78, 640 [85 78, 640] (Cl B 01 J 23/62) 04 May 1985, Appl. 83/184, 559 04 Oct 1983. 6 p.



Поступила в редакцию
2.VIII.1990

УДК 581.4;537.226.1

© 1991 г.

*Жарких А. А., Лященко А. К., Харькин В. С., Гончаров В. В., Лилеев А. С.*

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $D_2O$ В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

Измерена комплексная диэлектрическая проницаемость $D_2O$ на частотах 7; 10,2; 16 и 23,5 ГГц. На основе совокупности полученных и приводимых в литературе значений $\varepsilon'$, $\varepsilon''$ тяжелой воды в интервале частот 1,8÷40 ГГц найдены наиболее вероятные времена диэлектрической релаксации в интервале 0–100° С. Выделены изотопные эффекты диэлектрических свойств воды при замене водорода дейтерием. Показано, что изотопный эффект диэлектрической проницаемости наиболее выражен в области дисперсии воды и увеличивается с понижением температуры; в первую очередь он связан не с отличиями структурных конфигураций легкой и тяжелой воды, а с перераспределением водородных связей в процессе вращательной диффузии молекул.

$H_2O$ и $D_2O$ – жидкости сходные по многим молекулярным свойствам и физико-химическим параметрам (статическая диэлектрическая проницаемость, функция радиального распределения из рентгеновских данных, дипольный момент молекул и др. [1–9]). В то же время для кинетических свойств воды наблюдается довольно значительный изотопный эффект [4, 6]. К этим свойствам относится и диэлектрическая релаксация воды в СВЧ-диапазоне [3, 10, 11]. Диэлектрические СВЧ-характеристики $D_2O$ изучены значительно хуже, чем в случае обычной воды. Имеющиеся в литературе данные суммированы в табл. 1. Как видно из табл. 1, измерения, одновременно проведенные на многих частотах [3], относятся только к одной температуре. Данные в широком температурном диапазоне имеются только для одной частоты [10, 12].

На рис. 1 приведены диаграммы Коула – Коула, построенные с использованием имеющихся литературных данных при 10, 25 и 40° С. Все вместе они достаточно полно перекрывают СВЧ-диапазон. На том же рисунке представлены результаты наших измерений диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'$) и дипольных потерь ($\varepsilon''$) $D_2O$ на частотах 7; 10,2; 16 и 23,5 ГГц, полученные с использованием метода ци-

*Таблица 1*

| Ссылка | Метод измерения | $t°$, С | $f$ | Параметры |
|---|---|---|---|---|
| [1] | 1 | 5–60 | 3; 9,33; 23,6 ГГц | $\varepsilon'$, $\varepsilon''$, $\varepsilon_s$, $\varepsilon_\infty$, $\lambda_{sD_2O}/\lambda_{sH_2O}$, $\tau$ |
| [15] | 2 | 4–62,5 | 34,85 ГГц | $\varepsilon'$, $\varepsilon''$, $\varepsilon_\infty$, $\tau$, $\alpha$, $\tau_{D_2O}/\tau_{H_2O}$, $\lg(\tau T) = f(1/T)$, $\mu$ |
| [2, 16, 17] | 3 | 20–50 | 300–5000 кц/с | $\tau$, $(\eta/\tau)\,T$, $\eta$, $\varepsilon_\infty = f(T)$ |
| [18] | 4 | 5–60 | 9,37 ГГц | $\varepsilon'$, $\varepsilon''$, $\tau$, $(\varepsilon'_{H_2O} - \varepsilon'_{D_2O})$, $\tau_{D_2O}/\tau_{H_2O}$ |
| [3] | 5 | 25 | 1,8–40 ГГц | $\varepsilon_\infty$, $\varepsilon_s$, $\tau$, $\alpha$, $\Delta$ |
| [19] | 4 | 5–50 | 9,37; 14,0 ГГц | $\varepsilon'$, $\varepsilon''$, $\varepsilon_s$, $\tau$, $\alpha$, $\Delta H_\varepsilon^{++}$, $T\Delta S_\varepsilon^{++}$ |
| [10, 12, 20] | 1 | 47–257 | 9,31 ГГц | $\varepsilon'$, $\varepsilon''$, $\tau$, $P_{\text{деф}}$, $(\tau/\eta)\,T$, $\varepsilon_\infty = f(T)$ |
| [7] | 1 | 0–100 | $(5{,}69–4{,}55)\cdot 10^7$ ц/с | $\varepsilon_s$, $1/\varepsilon_s = f(T)$, $d\varepsilon_s/dT = f(T)$ |
| [8] | 6 | 4–100 | 3–96 кц/с | $\varepsilon_s$, $dE/dT = f(T)$, $(1/E)(dE/dT) = f(T)$, $P$ |
| [9] | 6 | 0–40 | 0,5–100 кц/с | $\varepsilon_s$, $\varepsilon_{sH_2O}/\varepsilon_{D_2O}$ |

*Обозначения.* Методы измерения: 1 — резонаторный, 2 — волноводный мост, 3 — «супергетеродин», 4 — волноводный цилиндрического стерженька, 5 — интерферометрический трансмиссионный, 6 — мостовой; $P$ — поляризация.

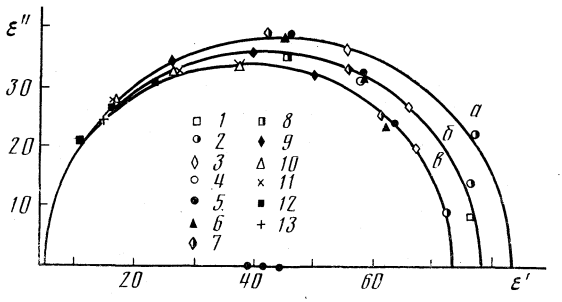



Рис. 1. Диаграммы Коула – Коула по результатам измерения ε′, ε″ тяжелой воды при различных значениях ν: *1* – 1,8 [3], *2* – 3 [1], *3* – 9,3 [19], *4* – 9,3 [1], *5* – 9,3 [18], *6* – 14 [19], *7* – 23,5 [1], *8* – 34,8 [15], *9* – 40 ГГц [3]; *10*, *11*, *12* и *13* – экспериментальные данные при 7; 10,2; 16 и 23,5 ГГц соответственно; *а* – 10, *б* – 25, *в* – 40° С

линдрического стерженька в волноводе [13, 14] при 10, 15, 25 и 40° С. Точность измерений ε′ и ε″ составляла соответственно 1,5÷2% и 2÷2,5%. Капилляры ($d$ = =0,6÷1,2 мм) градуировались по воде. Термостатирование капилляра осуществлялось с точностью ±0,1 К. Для исследования использовалась тяжелая вода, содержащая 99,8% $D_2O$ (НПО «Изотоп», Ленинград). Расчеты диэлектрических параметров и характеристик диэлектрической релаксации проводились на ЭВМ СМ-4 по ранее

*Таблица 2*

**Диэлектрические характеристики $D_2O$ в СВЧ-диапазоне по экспериментальным данным**

| $t$°, С | $\varepsilon_s$ | τ, пс | ν=7 ГГц | | ν=10,2 ГГц | | ν=16 ГГц | | ν=23,5 ГГц | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ε′ | ε″ | ε′ | ε″ | ε′ | ε″ | ε′ | ε″ |
| 10 | 82,3 | 16,3 | 55,5 | 36,4 | 42,3 | 39,3 | 26,0 | 34,3 | 16,7 | 27,1 |
| 15 | 81,6 | 14,1 | 60,4 | 34,3 | – | – | 30,6 | 36,1 | 19,4 | 29,7 |
| 25 | 78,3 | 10,4 | 65,6 | 27,3 | 55,6 | 33,9 | 39,9 | 36,3 | 27,0 | 33,0 |
| 40 | 73,3 | 7,2 | 66,8 | 19,9 | 61,1 | 25,8 | 49,7 | 32,2 | 37,3 | 33,6 |

разработанной программе [21]. Представленные в табл. 2 значения ε′ и ε″, взяты как средние из трех серий измерений.

На рис. 2 приведена зависимость изотопного эффекта величин ε′ и ε″ в $H_2O$ и $D_2O$ от частоты. Изотопный эффект представлен как отношение $\varepsilon'_{D_2O}/\varepsilon'_{H_2O}$ и $\varepsilon''_{D_2O}/\varepsilon''_{H_2O}$ и рассчитан с использованием собственных и литературных данных. Как следует из [7–9, 21–23], изотопный эффект статической диэлектрической проницаемости невелик и практически не зависит от температуры. При расчете отношения $\varepsilon_{s\,D_2O}/\varepsilon_{s\,H_2O}$ по данным [8, 21] получены значения 0,994÷0,997 при температурах 0÷50° С. В СВЧ-диапазоне изотопный эффект ε′ увеличивается по абсолютной величине. Изменения $\varepsilon'_{D_2O}/\varepsilon'_{H_2O}$ более резко выражены при пониженной температуре (5° С). На частотах 15–25 ГГц эта зависимость выходит на плато. Как видно из рис. 2, величина изотопного эффекта $\varepsilon''_{D_2O}/\varepsilon''_{H_2O}$ может менять свой знак с ростом частоты от 3 до 23 ГГц. Таким образом, изотопный эффект диэлектрической проницаемости наиболее выражен в области дисперсии воды и увеличивается с понижением температуры.

Расчет времени диэлектрической релаксации тяжелой воды при 10–40° С был проведен в нескольких вариантах: 1) с использованием соотношений Коула – Коула

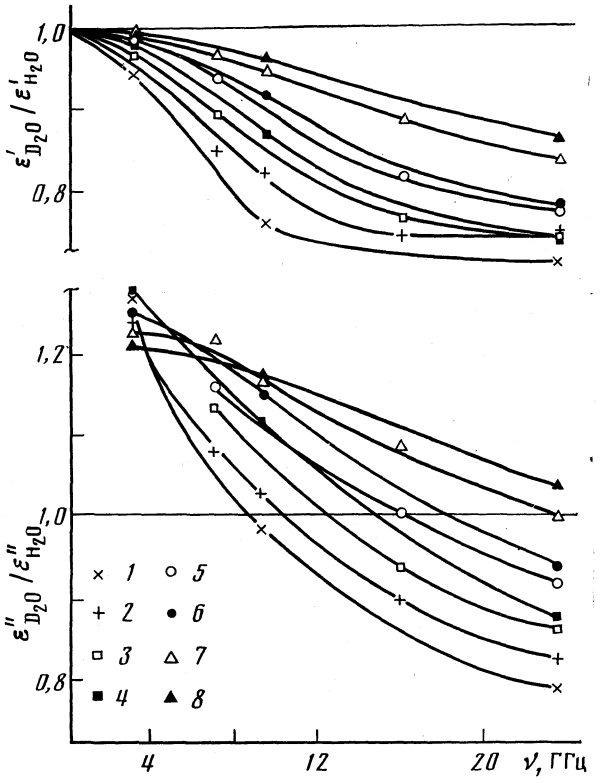



Рис. 2. Частотные зависимости изотопного эффекта $\varepsilon'_{D_2O}/\varepsilon'_{H_2O}$, $\varepsilon''_{D_2O}/\varepsilon''_{H_2O}$ по литературным [1, 18, 19, 22] и экспериментальным данным при различных температурах: *1* – 5, *2* – 10, *3* – 15, *4* – 20, *5* – 25, *6* – 30, *7* – 40, *8* – 50° С

по полученным экспериментальным значениям $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ на четырех частотах в интервале температур 10–40° С (полагая, что $\varepsilon_{\infty\ D_2O} \approx \varepsilon_{\infty\ H_2O} \approx 5$, так как небольшие изменения $\varepsilon_\infty$ мало влияют на величину $\tau$ [1–3, 15, 19]); 2) включая в расчет все значения $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ для 9–10 частот, приведенные на рис. 1; 3) с использованием уравнения $\tau = (\varepsilon_s - \varepsilon')/\varepsilon'' \cdot 2\pi\nu$ и экспериментальных значений $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ для каждой из четырех изученных частот ($\varepsilon_s$ – из [8]); 4) по формуле $\tau = \varepsilon''/(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) \cdot 2\pi\nu$ с привлечением экспериментальных значений $\varepsilon'$, $\varepsilon''$ и $\varepsilon_\infty = 5$. В первом и втором случаях наблюдается хорошее согласие рассчитанных значений $\varepsilon_s$ с ее экспериментальными на низких частотах [7–9]. Наблюдаемые отличия от данных [8] составляют менее 1,5%. Отличия значений $\tau$, полученных в разных расчетах с использованием уравнений Коула – Коула и Дебая (частоты 7; 10,2; 16; 23,5 ГГц), целиком находятся в пределах точности эксперимента (различия составляют менее 5%). Не наблюдается систематических отличий $\tau$ при изменении частоты.

Рассчитанная нами с помощью приведенного выше соотношения Дебая величина $\varepsilon_\infty$ составляет 4,5–5,5 в интервале от 10 до 40° С, т. е. в жидкой $D_2O$, как и в $H_2O$, она значительно больше, чем во льду ($\varepsilon_{\infty\ D_2O} = 4{,}05$; $\varepsilon_{\infty\ H_2O} = 3{,}08$ [4]). Значение $\varepsilon_{\infty\ D_2O}$, рассчитанное в работе [10] исходя из деформационной поляризации $D_2O$ [20], меньше определенного по уравнению Дебая. В то же время $\varepsilon_\infty$ в дебаевских соотношениях не есть экспериментальная величина. Она является условно принятым эмпирическим параметром для данного релаксационного процесса. Вне относящегося к нему «диэлектрического окна», при более высоких частотах, изотопный эффект $\varepsilon_\infty$ требует отдельного рассмотрения.

Как видно из диаграмм Коула – Коула (рис. 1), построенных по 9–10 частотам, зависимость $\varepsilon'$ от $\varepsilon''$ жидкой $D_2O$ хорошо описывается полуокружностью, а параметр распределения времени релаксации ($\alpha$) близок к нулю ($\alpha = 0{,}004$ при 10° С,

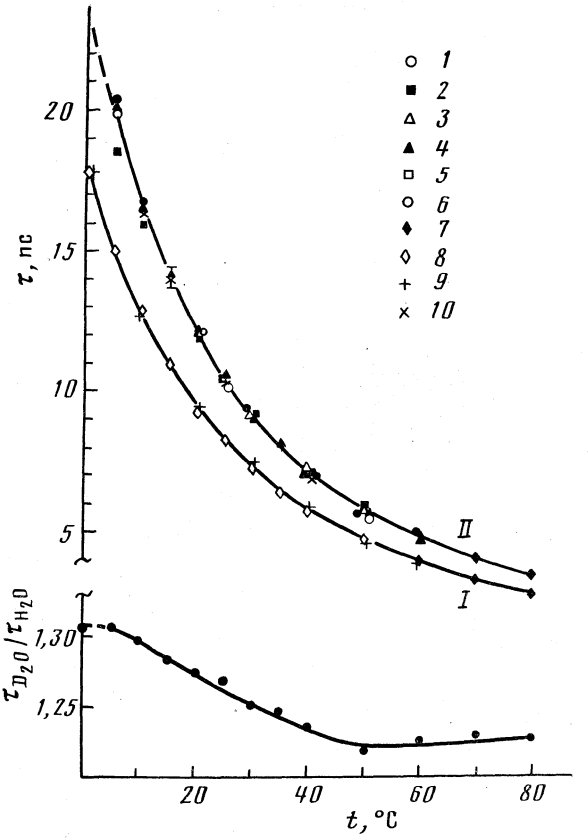



Рис. 3. Температурная зависимость τ воды (I), тяжелой воды (II) и изотопного эффекта $\tau_{D_2O}/\tau_{H_2O}$ по литературным (*1* – [1], *2* – [15], *3* – [2], *4* – [18], *5* – [3], *6* – [19], *7* – [12], *8* – [22], *9* – [23]) и экспериментальным (*10*) данным

$\alpha$=0,000 при 25 и 40° С). В работе [3], где при 25° С проведены измерения на 9–12 частотах, $\alpha$=0,016. Однако в этом случае полученное значение $\varepsilon_s$ выпадает из общей температурной зависимости $\varepsilon_s$ по данным [1, 3, 7–9]. Отличия $\varepsilon_s$ при 25° С больше 1,5%. Наши значения $\varepsilon_s$ при 25° С отличаются от литературных не более чем на 0,3%. Таким образом, в пределах точности эксперимента и расчетов в $D_2O$, так же как и в $H_2O$ [23], нельзя выделить наличие распределения времени релаксации на основе имеющихся экспериментальных значений $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$.

С использованием собственных и литературных данных была найдена температурная зависимость τ. Она получена путем аппроксимации всех имеющихся значений τ при $t$=5÷160° С полиномом пятого порядка:

$$\tau = 23{,}232488 - 0{,}79931901t + 0{,}014862598t^2 - 0{,}000151635t^3 + 0{,}000000779t^4 - 0{,}000000001t^5.$$

Указанная зависимость $\tau_{D_2O}$ от температуры приведена на рис. 3. Там же представлены значения $\tau_{H_2O}$, полученные на основе литературных данных [12, 21–23]. С использованием указанных $\tau_{H_2O}$ и $\tau_{D_2O}$ определен изотопный эффект $\tau_{D_2O}/\tau_{H_2O}$ (рис. 3). С увеличением температуры эта величина уменьшается от 1,31 при 5° С до 1,22 при 50° С ($\tau_{D_2O}/\tau_{H_2O}$=1,26 при 25° С). Можно видеть, что изотопные эффекты $\tau_{D_2O}/\tau_{H_2O}$ и $\eta_{D_2O}/\eta_{H_2O}$ близки ($\eta_{D_2O}/\eta_{H_2O}$=1,23 при 25° С [4]), т. е. процессы диэлектрической релаксации и вязкого течения определяются одними общими условиями.

В первом приближении зависимость $\ln\tau$ от $1/T$ линейна в интервале 10–40° С (что не выполняется при рассмотрении более значительных температурных интервалов). В табл. 3 представлены значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$, $T\Delta S_\varepsilon^{++}$, $\Delta G_\varepsilon^{++}$ для $D_2O$, рассчитанные на основе теории абсолютных скоростей реакции по собственным и литературным данным [1, 15, 16, 18, 19]. По этим данным были найдены изотопные эффек-

*Таблица 3*

**Термодинамические характеристики (кДж/моль) активации процесса диэлектрической релаксации тяжелой воды**

| $t°$, С | $\Delta H_\varepsilon^{++}$ | $T\Delta S_\varepsilon^{++}$ | $\Delta G_\varepsilon^{++}$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | Источник |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5–50 | 18,0 | 7,7 | 10,3 | 1,104 | 1,167 | 1,061 | [1] |
| 20–50 | 16,7 | 6,5 | 10,2 | 1,024 | 0,977 | 1,057 | [16] |
| 5–60 | 16,1 | 5,9 | 10,2 | | | | [15] |
| 5–60 | 17,3 | 6,9 | 10,2 | | | | [19] |
| 10–40 | 17,9 | 7,6 | 10,3 | 1,052 | 1,055 | 1,051 | Опыт |
| 0–50 | 18,0 | 7,7 | 10,3 | 1,063 | 1,069 | 1,051 | Расчет по $\tau_{ап}$ |

*Обозначения*: $\beta_1$, $\beta_2$ и $\beta_3$ — отношения величин $\Delta H_\varepsilon^{++}$, $T\Delta S_\varepsilon^{++}$ и $\Delta G_\varepsilon^{++}$, определенных в $D_2O$ и $H_2O$.

ты термодинамических характеристик активации процесса диэлектрической релаксации $\Delta H_{\varepsilon D_2O}^{++}/\Delta H_{\varepsilon H_2O}^{++} > 1$, $\Delta G_{\varepsilon D_2O}^{++}/\Delta G_{\varepsilon H_2O}^{++} > 1$ (табл. 3). В случае $T\Delta S_\varepsilon{}^{++}$ точность расчета недостаточна, чтобы однозначно выделить знак изотопного эффекта ($T\Delta S_{\varepsilon D_2O}^{++}/T\Delta S_{\varepsilon H_2O}^{++} \geqslant 1$). Таким образом, изотопный эффект диэлектрических свойств $H_2O$ и $D_2O$ в первую очередь связан не с отличиями структуры легкой и тяжелой воды (их определяют параметры $\varepsilon_s$ и $\varepsilon_\infty$), а с перераспределением водородных связей в процессе вращательной диффузии молекул.

## Список литературы


1. *Collie C. H., Hasted J. B., Ritson D. M.* // Proc. Phys. Soc. 1948. V. 60. P. 145.
2. *Rizk H. A., Girgis Y. M.* // Z. Phys. Chem. 1970. B. 243. S. 110.
3. *Kaatze U., Wen W.-Y.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 109.
4. *Лобышев В. И., Калиниченко Л. П.* Изотопные эффекты $D_2O$ в биологических системах. М.: Наука, 1978. 215 с.
5. *Narten A. H., Danford M. D., Levy H. A.* // Disc. Farad. Soc. 1967. V. 43. P. 97.
6. *Рабинович И. Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
7. *Wyman J., Ingalls E. N., Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1182.
8. *Malmberg C. G.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1958. V. 60. P. 609.
9. *Vidulich G. A., Evans D. F., Kay R. L.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 656.
10. *Набоков О. А., Любимов Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9–10. С. 2639.
11. *Hasted J. B.* Aqueous Dielectrics. L.: Chapman and Hall, 1973. P. 283.
12. *Набоков О. А.* Исследование диэлектрических свойств тяжелой воды вдоль кривой сосуществования: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.
13. *Le Bot J., Le Montagner S.* // Comp. rend. Acad. Sci. 1963. V. 236. P. 469.
14. *Брант А. А.* Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1963. С. 227.
15. *Grant E. H., Shack R.* // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 1519.
16. *Rizk H. A.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1969. B. 66. S. 257.
17. *Rizk H. A., Girgis Y. M.* // Ibid. 1969. B. 65. S. 261.
18. *Ястремский П. С.* // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12. № 3. С. 532.
19. *Коковина Г. В., Лященко А. К., Ястремский П. С.* // Там же. 1983. Т. 24. № 1. С. 152.
20. *Любимов Ю. А., Набоков О. А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2230.
21. *Лилеев А. С., Лященко А. К., Ястремский П. С.* // Там же. 1986. Т. 60. № 4. С. 898.
22. *Харькин В. С.* Действие полярных молекул на структуру воды по диэлектрическим данным в СВЧ диапазоне.: Дис. ... канд. хим. наук. В.: ВГПИ, 1985.
23. *Kaatze U., Uhlendorf V.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1981. B. 126. S. 151.



Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва



Поступила в редакцию
3.VIII.1990

УДК 533.6.011

© 1991 г.

*Баранов В. И., Застенкер Н. Н., Лазарев А. В., Трубников Д. Н.*

# ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ДИМЕРА $Ne_2$ ПРИ РАССЕЯНИИ НА АТОМЕ НЕОНА

Методом траекторий выполнен расчет сечения неупругого рассеяния атома неона на димере неона. В качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия использовали трехчастичный потенциал Морзе. Получены зависимости полных сечений рассеяния от начальной поступательной энергии и начального вращательного возбуждения димера. Выполнен также квантово-механический расчет сечения рассеяния и проведено сравнение результатов, полученных различными методами.

Вращательное возбуждение димеров – один из возможных типов неупругих процессов, влияющих на кинетику образования кластеров инертных газов. Поэтому представляет интерес расчет сечения вращательного возбуждения при рассеянии в системе атом – димер.

В настоящей работе методом траекторий выполнен расчет сечения неупругого рассеяния атома неона на димере

$$Ne_2(J)+Ne=Ne_2(J')+Ne,$$

где $J$ и $J'$ – вращательные квантовые числа начального и конечного состояний соответственно. Для димера использовалась модель жесткого ротатора с межатомным расстоянием $d$. Геометрия взаимодействия и уравнения движения в системе атом – димер инертного газа для условий нашей задачи даны в работе [1]. В качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия использовалась суперпозиция двух потенциалов Морзе

$$U(r_1, r_2)=\sum_{i=1}^{2} D_e[\exp(-2\beta(r_i-r_e))-2\exp(-\beta(r_i-r_e))], \quad (1)$$

где $r_i$ – расстояние от $i$-го атома молекулы $Ne_2$ до налетающего атома Ne, $D_e$ = =0,085 ккал/моль, $r_e$=3,109 Å, $\beta$=2,032 Å$^{-1}$ – параметры потенциала Морзе [2].

Дифференциальное сечение рассеяния $\sigma(g, J, \varphi)$ из начального вращательного состояния $J$, просуммированное по всем конечным значениям $J'$, записывается в виде

$$\sigma(g, J, \varphi)=2\pi\int \sigma(g, J, \psi, \varphi)\sin\psi\, d\psi, \quad (2)$$

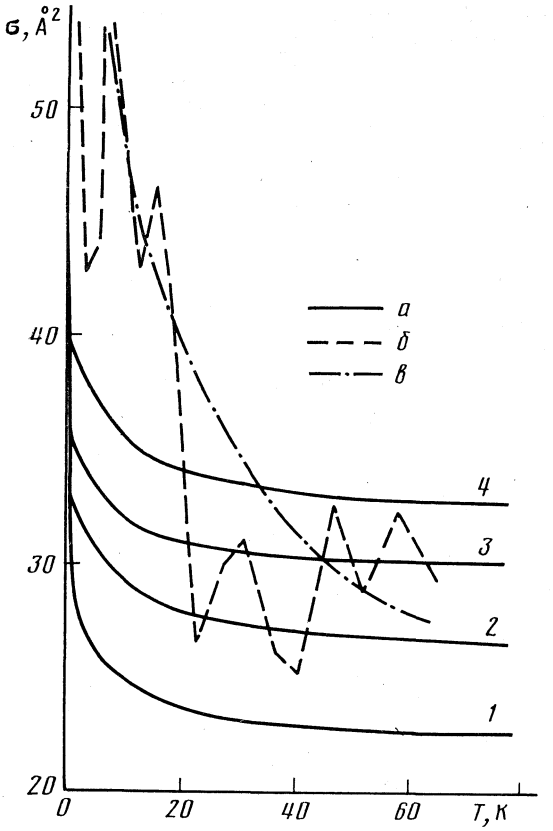
причем

$$\sigma(g, J, \psi, \varphi)=\sum \frac{b}{\sin(\varphi)}\left|\frac{db}{d\varphi}\right|, \quad (3)$$

где $g$ – относительная скорость движения до столкновения, $b$ – прицельный параметр, $\psi$ – угол между вектором относительной скорости движения до столкновения и линией, соединяющей центры масс атомов в димере, $\varphi$ – угол между направлениями вектора относительной скорости до и после столкновения, $\Sigma$ – суммирование по всем событиям, приводящим к рассеянию на угол $\varphi$. Полное сечение рассеяния равно:

$$\sigma(g, J)=2\pi\int \sigma(g, J, \varphi)\sin(\varphi)\, d\varphi. \quad (4)$$

Вращательное квантовое число $J$ связано с угловой скоростью вращения димера $\psi$ квазиклассическим соотношением. Используемая модель жесткого ротатора предполагает, что исходная энергия вращения не должна превышать энергии первого колебательного уровня димера. Для молекулы $Ne_2$, у которой существует всего два колебательных уровня – нулевой и первый, это требование приводит к следующему ограничению на вращательные квантовые числа: $J<J_{макс}=11$. Эксперимен-




Зависимости от энергии сечений рассеяния, полученных траекторным (*а*), квантово-механическим (*б*) и классическим – $C_6$ (*в*) методами расчета при $J$=0 (*1*), 4 (*2*), 8 (*3*) и 10 (*4*)

тально такие условия реализуются при сверхзвуковом газодинамическом истечении из сопла в вакуум.

На рисунке изображены зависимости полных сечений рассеяния от начальной относительной поступательной энергии для начальных вращательных состояний с $J$=0, 4, 8 и 10. (Статистический разброс не превышает 1,3 Å$^2$ и на рисунке не показан.) В области низких энергий наблюдается резкое уменьшение сечений рассеяния, особенно при малых $J$, с ростом относительной энергии. При дальнейшем увеличении энергии величины сечений выходят на предельные значения. Из рисунка также видно, что начальное вращательное возбуждение димера приводит к увеличению сечений рассеяния.

Для данной системы был также выполнен квантово-механический расчет сечения рассеяния

$$\sigma_q = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta_l). \qquad (5)$$

где $k$ – волновой вектор, $\delta_l$ – фазовый сдвиг. При решении радиального волнового уравнения методом парциальных волн [3] использовалась аппроксимация сферического потенциала взаимодействия между $Ne_2$ и Ne одночастичным потенциалом Морзе с параметрами: $D_e$=0,051 ккал/моль, $r_e$=4,48 Å и $\beta$=1,97 Å$^{-1}$. Поскольку такая модель соответствует, по-видимому, адиабатическому приближению, когда время взаимодействия между $Ne_2$ и Ne намного превышает период вращения дime-

ра, квантовые сечения рассеяния имеет смысл сравнивать с результатами траекторных расчетов при максимально возможной скорости вращения димера ($J \simeq J_{макс}$). На рисунке приведена также зависимость квантовых сечений от энергии. Усредненные с больцмановским множителем по энергии относительного движения величины сечений из квантово-механических и траекторных расчетов аппроксимировались функцией $\exp(a+b/T)$, где $a$ и $b$ – подгоночные коэффициенты, а $T$ – температура. Полученные таким образом предельные значения $\sigma(T_\infty, J_{макс})$ и $\sigma_q(T_\infty)$ составляют 32,5±1,2 и 30,9±3,8 Å соответственно.

Результаты классических вычислений, выполненных по формуле

$$\sigma(E) = 2\pi(6C_6/E)^{1/3}A_6 \qquad (6)$$

с уточненным из работы [4] значением $A_6$, представлены на рисунке линией *в*. Сравнение полученных предельных значений показывает, что при больших энергиях все три метода вычислений дают сопоставимые результаты.

## Список литературы


1. *Баранов В. И., Застенкер Н. Н., Лазарев А. В. и др.* М., 1989 – Деп. в ВИНИТИ 13.09.89, № 5846–В89.
2. *Thompson D. L., Raff L. M.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 1. P. 301.
3. *Bernstein R. B.* // Ibid. 1960. V. 33. N 3. P. 795.
4. *Lazarev A. V., Lenin L. V., Trubnikov D. N.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. N 5. P. 401.



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



Поступила в редакцию
18.V.1990


---


УДК 536.7/546.664.665.763



© 1991 г.



***Джаошвили К. Р., Сколис Ю. Я., Ковба М. Л., Надирадзе А. А.***

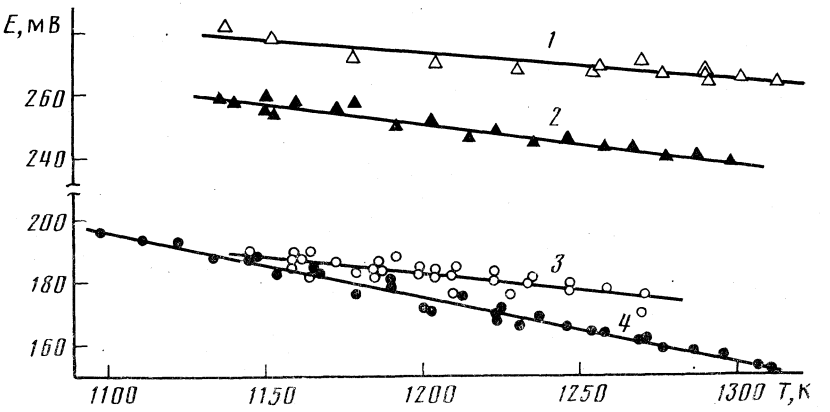

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТОВ ДИСПРОЗИЯ И ГОЛЬМИЯ


Методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом в интервале 1150–1300 К определены термодинамические функции (изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) образования хромитов диспрозия и гольмия типа $RCrO_3$ из простых оксидов. Показано, что полученные данные близки к определенным ранее термодинамическим функциям для однотипного хромита иттрия.


Целенаправленный поиск оптимальных составов высокотемпературных керамических материалов на основе $ZrO_2$ и $HfO_2$ с легирующими добавками $R_2O_3$(R=Y, La–Lu) и $Cr_2O_3$ требует знания термодинамических свойств всех соединений, которые могут образовываться в процессе их синтеза. В предлагаемой работе приводятся результаты определения энергий Гиббса, энтальпий и энтропий образования хромитов диспрозия и гольмия из простых оксидов методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом [1–3].

Согласно данным [4–7], в системах $Cr_2O_3 - R_2O_3$ образуются по одному химическому соединению со стехиометрией $RCrO_3$. В соответствии с этим для определения термодинамических свойств $DyCrO_3$ и $HoCrO_3$ измеряли температурные зависимости ЭДС электрохимических ячеек типа

$$Pt, O_2|R_2O_3, ROF|CaF_2|RCrO_3, Cr_2O_3, Ca_{0,9}R_{0,1}F_{2,1}|Pt, O_2 \qquad (I)$$




Температурные зависимости ЭДС ячеек типа I (*1*, *2*) и II (*3*, *4*); *1*, *3* – R=Dy; *2*, *4* – R=Ho

с суммарными потенциалообразующими реакциями

$$^3/_2R_2O_3+{}^1/_2Cr_2O_3+\langle RF_3\rangle \rightarrow RCrO_3+3ROF, \qquad (1)$$

для которых $\Delta G_1^\circ(T)=-3FE_I(T)$; R=Dy, Ho; символом $\langle RF_3\rangle$ обозначен моль фторида соответствующего редкоземельного элемента, входящий в состав твердого раствора $Ca_{0,9}R_{0,1}F_{2,1}$.

Предварительные исследования показали, что использование $RF_3$ или ROF в качестве фторидных добавок, фиксирующих химический потенциал ионов $F^-$ в исследуемых электродах ячеек типа (I), невозможно, так как эти добавки в условиях эксперимента взаимодействуют с оксидными составляющими электродов (т. е. со смесями $RCrO_3+Cr_2O_3$) с образованием оксифторидов, промежуточных по составу между $RF_3$ и ROF. Поэтому в качестве фторидных добавок использовали твердые растворы $DyF_3$ и $HoF_3$ в $CaF_2$ (10 мол.% $RF_3$). Это обеспечивает неизменность фазового состава исследуемых электродов во время опытов. Поскольку сведения о парциальных термодинамических функциях $RF_3$ в твердых растворах типа $Ca_{0,9}R_{0,1}F_{2,1}$ в литературе отсутствуют, наряду с ячейками типа (I) изучали также и ячейки типа

$$Pt,\ O_2|R_2O_3,\ ROF|CaF_2|Ca_{0,9}R_{0,1}F_{2,1},\ ROF|Pt,\ O_2 \qquad (II)$$

с потенциалобразующими реакциями

$$R_2O_3+\langle RF_3\rangle \rightarrow 3ROF, \qquad (2)$$

для которых $\Delta G_2^\circ(T)=-2FE_{II}(T)$; R=Dy, Ho.

Исходными веществами для синтеза индивидуальных фаз служили оксиды диспрозия и гольмия (марки Дй 0-1 и Го 0-1 соответственно), фториды Dy, Ho и Ca («х. ч.») и $Cr_2O_3$ («ч. д. а.»). При синтезе хромитов придерживались технологии, рекомендованной в [6, 7]. Синтез оксифторидов и твердых растворов $Ca_{0,9}R_{0,1}F_{2,1}$ осуществляли в эвакуированных ($\sim 10^{-7}$ атм) запаянных кварцевых ампулах при 1000° С в течение 100 ч. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методами химического и рентгенофазового анализа. При получении электродов сравнения (левые электроды ячеек I и II) исходные смеси $R_2O_3+RF_3$ содержали 40 мол.% фторида. Исследуемые (правые) электроды ячеек готовили из предварительно синтезированных индивидуальных фаз, взятых в приблизительно равных мольных соотношениях. Электроды представляли собой таблетки диаметром 6 мм, толщиной 2–3 мм, спрессованные под давлением $\sim 10$ т/см$^2$. Неизменность фазового состава электродов после опытов контролировали рентгенографически. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью камеры типа Гинье FR-552 с использованием германия в качестве внутреннего стандарта. Твердым электролитом электрохимических ячеек служили монокристаллы $CaF_2$.

Измерения ЭДС проводили в потоке осушенных азота или аргона, парциальное давление кислорода в которых составляло $10^{-3}$ и $10^{-4,5}$ атм соответственно. При каждой температуре ячейки выдерживали в течение 2–4 ч, в отдельных случаях – до 10–15 ч. Экспериментальные данные представлены на рисунке, а результаты их статистической обработки (в предположении линейной зависимости) – в табл. 1.

*Таблица 1*

**Результаты обработки экспериментальных данных для ячеек типа (I) и (II) в виде линейных уравнений $E$, мВ$=a+bT$**

| Ячейка | R | $a$ | $-b\cdot10^3$ | $n$ | $s_0^2$ | $\bar{T}$ | $B$ | $T$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | Dy | 367,6 | 78,1 | 14 | 5,137 | 1246,9 | 42411,7 | 1138–1314 |
| | Ho | 403,3 | 126,6 | 19 | 4,256 | 1208,3 | 51979,7 | 1136–1299 |
| II | Dy | 324,3 | 117,9 | 31 | 5,771 | 1202,6 | 35943,6 | 1148–1271 |
| | Ho | 430,3 | 212,7 | 28 | 4,340 | 1209,8 | 89926,7 | 1098–1307 |

*Обозначения*: $n$ — число экспериментальных точек, $s_0^2$ — выборочная дисперсия, $\bar{T}=\Sigma(T/n)$, $B=\Sigma(T-\bar{T})^2$.

*Таблица 2*

**Термодинамические функции реакций образования хромитов $RCrO_3$ из простых оксидов**

| R | $-\Delta H^\circ_T$, кДж/моль | $\Delta S^\circ_T$, Дж/моль·К | $-\Delta G^\circ_T$, кДж/моль | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 1150 К | 1250 К |
| Dy | 43,8±10,5 | 0,1±8,6 | 43,9±1,7 | 43,9±1,7 |
| Ho | 33,7±7,5 | 4,4±6,2 | 38,8±1,5 | 39,2±1,5 |
| Y [8] | 43,4±11,0 | 0,2±9,5 | 43,6±6,1 | 43,7±6,1 |

Термодинамические функции реакций образования хромитов диспрозия и гольмия из простых оксидов

$$^1/_2R_2O_3+{}^1/_2Cr_2O_3\rightarrow RCrO_3 \quad (R=Dy,\ Ho) \qquad (3)$$

находили из комбинации температурных зависимостей ЭДС ячеек типа I и II

$$\Delta G_3^\circ(T)=\Delta G_1^\circ(T)-\Delta G_2^\circ(T)=-2F[1{,}5E_I(T)-E_{II}(T)].$$

Полученные результаты представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены для сравнения также и данные [8] для хромита иттрия. Как видно из табл. 2, термодинамические функции образования хромитов диспрозия, гольмия и иттрия очень близки друг к другу. Это представляется закономерным, так как рассматриваемые хромиты изоструктурны, а ионные радиусы Dy, Ho, Y очень близки между собой. Интересно отметить, что изменение энтропии при образовании исследованных хромитов из простых оксидов близко к нулю (с учетом погрешностей определения). Такая ситуация характерна для многих рядов однотипных перовскитоподобных соединений. Близость к нулю величин $\Delta S_3^\circ$ свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь заметной нестехиометрии $RCrO_3$ по кислороду, так как появление молекулярного кислорода в уравнении реакции (3) неизбежно должно было бы повлиять на величины изменения энтропии для этой реакции.

## Список литературы


1. *Levitskii V. A.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. № 1. P. 9.
2. *Левицкий В. А.* // Вестн. МГУ. Химия. 1978. Т. 19. № 2. С. 107.
3. *Levitskii V. A.* // Rev. Int. Hautes Temper. Refract. 1979. T. 16. № 3. P. 187.
4. *Geller S., Wood E. A.* // Acta Cryst. 1956. V. 9. № 7. P. 563.
5. *Geller S., Wood E. A.* // Ibid. 1957. V. 10. № 4. P. 243.
6. *Портной К. И., Тимофеева Н. И., Фадеева В. И.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 9. С. 2041.
7. *Портной К. И., Тимофеева Н. И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1. № 9. С. 1593.

8. *Ковба М. Л., Сколис Ю. Я., Винтоняк В. М., Левицкий В. А.* // Докл. АН СССР. 1984 Т. 277. № 3. С. 622.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.VI.1990

Химический факультет
Академия наук ГССР
Институт металлургии
Тбилиси

---

УДК 541.11

© 1991 г.

***Базаров И. П., Николаев П. Н.***

# МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП И ВЫЧИСЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Установлено, что модифицированный вариационный принцип дает выражение для свободной энергии системы с точностью до второго порядка теории возмущений включительно. Показано, что данный способ вычисления эффективен для определения свободной энергии квантовых систем. Получено оценочное неравенство для энтропии однородных классических систем.

Расчет свободной энергии реальных систем связан со значительными трудностями, которые преодолеваются с помощью различных вариантов теории возмущений либо других подходов, например вариационных принципов. Эффективность использования рядов теории возмущений во многом зависит от того, насколько хорошо выбрано основное приближение, т. е. насколько оно соответствует реальной системе. Зачастую в качестве способа нахождения основного приближения используется вариационная задача – вариационный принцип Боголюбова [1], дающий верхнюю оценку для свободной энергии системы.

Наряду с верхней границей несложно получить и нижнюю границу для свободной энергии [2]. Для свободной энергии $F$ справедливо соотношение [2]

$$F_0+\langle H-H_0\rangle_H \leqslant F \leqslant F_0+\langle H-H_0\rangle_{H_0}, \quad (1)$$

где

$$F_0=-\theta\ \mathrm{Sp}\exp(-\beta H_0), \quad \beta=1/kT,$$

$$\langle\ldots\rangle_L=\mathrm{Sp}(\ldots)\exp(-\beta L)/\mathrm{Sp}\exp(-\beta L),$$

$H$ – гамильтониан системы, $H_0$ – пробный гамильтониан. Поскольку верхняя и нижняя границы находятся независимо, то в общем случае

$$F_0^{\text{н}}+\langle H-H_0^{\text{н}}\rangle_H \leqslant F \leqslant F_0+\langle H-H_0\rangle_{H_0}, \quad (2)$$

где

$$F_0^{\text{н}}=-\theta\ \mathrm{Sp}\exp(-\beta H_0^{\text{н}}),$$

причем, вообще говоря, $H_0^{\text{н}} \neq H_0$.

Для построения общей схемы теории возмущений используем стандартное $\lambda$-преобразование [3]

$$H(\lambda)=H_0+\lambda(H-H_0),$$

$$H(0)=H_0, \quad H(1)=H,$$

$$F(\lambda)=-\theta\ \ln\mathrm{Sp}\exp(-\beta H(\lambda)),$$

$$F(0)=F_0, \quad F(1)=F.$$

Разложение в ряд теории возмущений в этом случае можно представить в виде:

$$F=F(1)=F_0+F'(0)+{}^1/_2F''(0)+\ldots+\frac{1}{(n-1)!}F^{(n-1)}(0)+R_n,$$
$$R_n=\int_0^1\ldots\int_0^{y_n-1}dy_1\ldots dy_n\,F^{(n)}(y_n). \tag{3}$$

Обычно в качестве $H_0$ выбирается решение вариационной задачи для верхней границы свободной энергии системы.

В [4] исходя из выражения (1) предложено взять в качестве оптимального значения свободной энергии системы

$$F\approx F^{\text{м}}=F_0+{}^1/_2\{\langle H-H_0\rangle_{H_0}+\langle H-H_0\rangle_H\}. \tag{4}$$

Соотношение (4) мы называем модифицированным вариационным принципом. В ряде случаев, особенно для квантовых систем, где возможности численных расчетов сильно ограничены, это выражение оказывается полезным.

Покажем, что соотношение (4) дает значение $F$ с точностью до второго порядка малости теории возмущений включительно. Для этого запишем (1) в виде

$$F_0+F'(1)\leqslant F\leqslant F_0+F'(0).$$

Очевидно, существует такое значение $\alpha$, для которого

$$F=F_0+\alpha F'(1)+(1-\alpha)F'(0), \tag{5}$$

где $0\leqslant\alpha\leqslant1$. Преобразуем (5) к виду

$$F=F_0+F'(0)+\alpha\int_0^1 dzF''(z).$$

Нахождение $\alpha$ столь же сложно, как и вычисление точного значения свободной энергии $F$. В приближенных расчетах из дополнительной информации берется $\bar{\alpha}$ с таким условием, чтобы величина

$$\Delta=|F-\bar{F}| \tag{6}$$

была по возможности минимальной. Здесь

$$\bar{F}=F_0+\bar{\alpha}F'(1)+(1-\bar{\alpha})F'(0). \tag{7}$$

Подставляя (7) и (3) в (6), имеем

$$\Delta=\left|\int_0^1\int_0^{y_1}dy\,dy_1\,F''(y_1)-\bar{\alpha}\int_0^1 dyF''(y)\right|.$$

Согласно теореме о среднем,

$$\Delta=|{}^1/_2F''(y^*)-\bar{\alpha}F''(y^{**})|=\left|({}^1/_2-\bar{\alpha})F''(y^{**})+{}^1/_2\int_{y^{**}}^{y^*}dyF'''(y)\right|.$$

Отсюда видим, что при $\bar{\alpha}={}^1/_2$

$$\Delta=\left|{}^1/_2\int_{y^{**}}^{y^*}dyF'''(y)\right|,$$

т. е. $\bar{F}$ определяет значение $F$ с точностью до второго порядка теории возмущений включительно. Так как

$$\bar{F}(\bar{\alpha}={}^1/_2)=F^{\text{м}},$$

то это и доказывает искомое утверждение.

Соотношение (4) дает возможность вычислить значение свободной энергии системы с точностью до второго порядка теории возмущений включительно по имеющимся выражениям для одно- и двухчастичной матриц плотности в нулевом приближении [4]. Для квантовых систем это особенно актуально, так как здесь возможности проведения численных расчетов сильно ограничены и использование более эффективной по сравнению с теорией возмущений схемы вычислений полезно. Кроме того выражение (4) получено исходя из вариационного принципа, поэтому есть основания полагать, что оно обладает большей общностью по сравнению с теорией возмущений.

Результаты вычислений согласно модифицированному вариационному принципу можно использовать в качестве основного приближения для систем, у которых возможны дальнейшие расчеты. Для этого используем тот факт, что $H_0$ в вариационной задаче определяется с точностью до аддитивной постоянной. Введением требования

$$\langle H-H_0\rangle_H+\langle H-H_0\rangle_{H_0}=0$$

мы доопределяем пробный гамильтониан $H_0$, который теперь задается однозначно, и с учетом этого требования

$$F^{\text{м}}=F_0.$$

Если $H_0$ ищем в виде

$$H_0=\sum_{1\leqslant i\leqslant N} H_0(i), \tag{8}$$

то его можно использовать в качестве основного приближения ячеечно-кластерного разложения [5].

Как отмечалось выше, общая вариационная задача для свободной энергии позволяет независимо находить верхнюю и нижнюю ее границы и не обязательно $H_0^{\text{н}}$ и $H_0$ должны совпадать. Вариационная задача для верхней границы с условием (8) приводит к уравнению самосогласованного поля [6]. Проводя варьирование для нижней границы при условии (8), имеем

$$\exp(-\beta H_0^{\text{н}})/\mathrm{Sp}\exp(-\beta H_0^{\text{н}})=R_1(1),$$

где $R_1(1)$ – точное значение одночастичной матрицы плотности системы. Согласно этому результату, для свободной энергии однородной классической системы имеем

$$F^{\text{и.г}}+\langle H\rangle_H\leqslant F,$$

где $F^{\text{и.г}}$ – свободная энергия идеального газа.

Энтропия $S$ и свободная энергия связаны соотношением

$$F=U-TS;$$

кроме того

$$U=\langle H\rangle_H;$$

окончательно имеем

$$S\leqslant S^{\text{и.г}},$$

т. е. энтропия классической однородной системы не превосходит энтропию идеального газа.

Использование модифицированного вариационного принципа позволяет развить эффективный метод получения аналитических уравнений состояния систем многих частиц, что в настоящее время актуально [7].

## Список литературы


1. *Тябликов С. В.* Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 527 с.
2. *Фейнман Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1975. 408 с.
3. *Лейбфрид Г., Людвиг Г.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит, 1963. 232 с.
4. *Базаров И. П., Николаев П. Н.* Теория систем многих частиц. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 312 с.
5. *Базаров И. П., Николаев П. Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 64.
6. *Базаров И. П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. 119 с.
7. *Song Y., Mason E. A.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 12. P. 7840.



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



Поступила в редакцию
19.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 2

# ДИСКУССИИ

УДК 541.124

© 1991 г.

*Жданов В. П.*

## ОБ ОПИСАНИИ КИНЕТИКИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Общие формулы для описания кинетики различных процессов на однородной поверхности при учете латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами выведены в работах [1, 2] (см. также монографию [3]). В частности, для описания бимолекулярной реакции

$$A+B\cdots\rightarrow AB(г)$$

получено

$$d\theta_A/dt=d\theta_B/dt=-\nu\exp(-E_a/T)\sum_i P_{AB,i}\exp(-\Delta\varepsilon_i/T). \quad (1)$$

где $\theta_A$ и $\theta_B$ – степени покрытия поверхности; $\nu$ – предэкспоненциальный фактор; $P_{AB,i}$ – вероятность того, что пара AB имеет окружение, отмеченное индексом $i$; $\Delta\varepsilon_i$ – вклад латеральных взаимодействий в энергию активации; $E_a$ – разность энергий пары AB и активированного комплекса A*B* при условии, что ячейки, ближайшие к паре AB и активированному комплексу, не заняты. Подчеркнем, что данное здесь определение параметра $E_a$ дословно воспроизведено из работы [1]. В квазихимическом приближении выражение (1) преобразуется к виду [1, 2]

$$d\theta_A/dt=d\theta_B/dt=-\nu\exp(-E_a/T)P_{AB}S_A^{z-1}S_B^{z-1}, \quad (2)$$

где

$$S_A=(P_{AA}\exp[(\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{A^*A})/T]+0{,}5P_{AB}\exp[(\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{A^*B})/T]+0{,}5P_{AO})/\theta_A,$$

$P_{AA}$, $P_{AB}$ и $P_{AO}$ – квазихимические вероятности; $\varepsilon_{AA}$, $\varepsilon_{A^*A}$ и т. д.– энергии латеральных взаимодействий, положительные для отталкивания; $z$ – число соседних мест, параметр $S_B$ определяется аналогично параметру $S_A$.

В обзоре Ю. К. Товбина [4, с. 2733] кинетическое уравнение для бимолекулярной реакции представлено в виде

$$d\theta_A/dt=d\theta_B/dt=k\exp(\varepsilon_{AB}/T)P_{AB}S_A^{z-1}S_B^{z-1}, \quad (3)$$

где $k=\nu\exp(-E_a/T)$, а параметр $E_a$ определяется как энергия активации в пределе малых покрытий.

Если формально сопоставить выражения (2) и (3), то видно, что в формуле (2) отсутствует множитель $\exp(\varepsilon_{AB}/T)$. На этом основании Ю. К. Товбин считает, что формулы типа (1) и (2) содержат ошибку. В частности, утверждается, что отсутствие этого множителя «приводит к искусственной «перенормировке» энергии активации реакции и рассогласованию с условиями равновесия». Если, однако, внимательно прочитать определения различных параметров, то нетрудно заметить следующее. В формуле (3) множитель $\exp(\varepsilon_{AB}/T)$ появляется вследствие того, что энергия активации, входящая в константу, определяется как энергия активации в пределе малых покрытий. Эта энергия активации равна разности энергий активи-

рованного комплекса и двух частиц, находящихся в несоседних ячейках. Между тем, в работах [1, 2] энергия, входящая в общий активационный множитель, определяется как разность энергий активированного комплекса и двух частиц, находящихся в соседних ячейках. В соответствии с этим, энергия $E_a$, фигурирующая в формулах (1) и (2), отличается от энергии, входящей в формулу (3), как раз на величину $\varepsilon_{AB}$.

Таким образом, вопреки мнению Ю. К. Товбина, никакой ошибки в работах [1, 2] в этом месте нет, как нет и «рассогласования» с условиями равновесия.

### Список литературы


1. *Zhdanov V. P.* // Surf. Sci. 1981. V. 102. N 1. P. L35.
2. *Zhdanov V. P.* // Ibid. 1981. V. 111. N 1. P. 63.
3. *Жданов В. П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 320 с.
4. *Товбин Ю. К.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 10. С. 2728.



Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск



Поступила в редакцию
17.V.1989


---


УДК 541.124



© 1991 г.



***Товбин Ю. К.***


## ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СКОРОСТИ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ

Скорость бимолекулярной поверхностной реакции $Z_i+Z_j$, где $Z_i$ – адсорбированная частица сорта $i$, в работе [1] определена как

$$W_{ij}=k_{ij}\exp(-\beta\varepsilon_{ij})\,\theta_{ij}S_{ij},\quad \beta=(k_БT)^{-1},$$
$$S_{ij}=(S_iS_j)^{z-1},\quad S_i=\sum_{j=1}^{s}\theta_{ij}\exp\beta(\varepsilon_{ij}^{*}-\varepsilon_{ij})/\theta_i, \qquad (1)$$

где $k_{ij}$ – константа скорости реакции: $k_{ij}=\tilde{k}_{ij}\exp(-\beta E_{ij})$, $\tilde{k}_{ij}$ – предэкспонент константы скорости, $E_{ij}$ – энергия активации реакции в отсутствие взаимодействия между адсорбированными частицами; $\varepsilon_{ij}$ – параметр взаимодействия между соседними адсорбированными частицами $i$ и $j$; $\varepsilon_{ij}^{*}$ – параметр взаимодействия активированного комплекса, образующегося из частицы $i$, с соседней частицей $j$; $\theta_i$ – мольная доля адсорбированных частиц сорта $i$, $1\leqslant i\leqslant s$, $s$ – число компонентов адсорбционной системы, состоящей из $(s-1)$ сортов частиц + свободных узлов поверхности; $\theta_{ij}$ – вероятность нахождения частиц $i$ и $j$ на соседних узлах, $z$ – число ближайших соседних узлов. Функция $S_{ij}$ учитывает влияние на скорость элементарной реакции латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами. В формуле (1) она конкретизирована в квазихимическом приближении учета взаимодействия между частицами. Входящие в нее функции $\theta_{ij}$ связаны с концентрациями реагентов $\theta_i$ следующей системой уравнений:

$$\theta_{ii}\theta_{jj}=\theta_{ij}^{2}\exp\beta(\varepsilon_{ii}+\varepsilon_{jj}-2\varepsilon_{ij}),\quad \sum_{j=1}^{s}\theta_{ij}=\theta_i,\quad \sum_{i=1}^{s}\theta_i=1.$$

Различие в формулах для скорости поверхностной бимолекулярной реакции, приводимых в работах [1, 2] и [3–5], обусловлено различием в определениях энер-

гий активации. Именно на это указывалось в [2] и это же констатируется в [6]. Ввести определение можно любое, но не любое определение является корректным. Поясним более подробно, чем в [2], некорректность определения в [3–5] величины энергии активации, которую обозначим через $E_{ij}^{ж}$. Для сопоставления обозначений в работах [1–5] укажем, что $\theta_{ii}=P_{ii}$, $\theta_{ij}=P_{ij}/2$, и притяжению частиц $i$ и $j$ отвечает параметр взаимодействия $\varepsilon_{ij}>0$ в [1, 2], но $\varepsilon_{ij}<0$ в [3–5].

1. Будем считать, что определение $E_{ij}^{ж}$ верно и разность между энергией активации адсорбции $E_{ss}^{ж}$ и десорбции $E_{AA}^{ж}$ представляет собой разность теплот адсорбции диссоциирующихся молекул при нулевом заполнении $Q_{A_2}$; $Q_{A_2}=E_{AA}^{ж}-E_{ss}^{ж}$. Здесь для простоты и наглядности рассмотрим простейший бимолекулярный процесс – диссоциативную адсорбцию: $A_2+2Z\rightleftarrows AZ$. Из равенства скоростей адсорбции и десорбции должна получаться изотерма адсорбции. Отметим, что в [4] формула (30) не получена из формулы (29) и представляет только «символическую» запись, поэтому приравняем формулы (22) и (27), (28) из работы [4] для скоростей адсорбции и десорбции и используем для преобразований соотношения (П.5), (П.7) и (П.13) работы [1]. В результате получим

$$(a_A P_{A_2})^{1/2}=\frac{\theta_A}{\theta_s}[S_A(s)]^z\exp(\beta\varepsilon_{AA}/2),\quad S_A(s)=\sum_{j=1}^{s}\theta_{ij}\exp\beta(\varepsilon_{sj}-\varepsilon_{ij})/\theta_i, \qquad (2)$$

где $a_A$ и $P_{A_2}$ – константа Генри и парциальное давление молекул $A_2$. Выражение (2) отличается от выражения для изотермы адсорбции в квазихимическом приближении [7]

$$(a_A P_{A_2})^{1/2}=\theta_A[S_A(s)]^z/\theta_s.$$

наличием экспоненциального сомножителя, т. е. используемое определение $E_{ij}^{ж}$ не согласуется с описанием адсорбционного равновесия системы.

2. В неидеальных адсорбционных системах эффекты неидеальности учитываются через параметры взаимодействия в основном ($\varepsilon_{ij}$) и переходном ($\varepsilon_{ij}^{*}$) состояниях, а величина энергии активации на микроуровне определяется как постоянная величина, не зависящая от концентрации реагентов. В области малых концентраций

$$\theta_{ij}=\theta_i\theta_j\exp\beta\varepsilon_{ij}$$

(напомним о смене знака в параметрах межчастичного взаимодействия) и из формул (34) работы [4] следует

$$U_{ij}=K_{ij}\theta_i\theta_j\exp(-\beta E_{ij}),$$

где реальной энергией активации является величина $E_{ij}=E_{ij}^{ж}-\varepsilon_{ij}$, т. е. величина энергии активации $E_{ij}$, определенная в работе [1]. Именно она определяется из экспериментальных зависимостей при малых заполнениях и, следовательно, остается энергией активации при любых заполнениях.

Неявно некорректность определения величины $E_{ij}^{ж}$ отмечается в работах [3–5], когда для иллюстрации роли влияния неидеальности системы на скорость реакции рассматривается вспомогательная функция $\Phi_{HL}$ (формула (36) [4]) с соответствующей экспонентой, которая непосредственно не следует из выражения для скорости реакции (34) (в отсутствие экспоненты функции $\Phi_{HL}$ не стремится к единице при малых заполнениях). В результате некорректности определения энергии активации [3–5] во всех расчетах должен быть сделан пересчет: $E_{ij}=E_{ij}^{ж}-\varepsilon_{ij}$. Имеющаяся сводка данных по значениям $\varepsilon_{ij}$ [7] показывает, что $\varepsilon_{ij}=\gamma E_{ij}$, $0\leqslant\gamma\leqslant 0{,}10\div 0{,}12$. В тех случаях, когда величины $E_{ij}$ и $\varepsilon_{ij}$ одновременно определяются из кинетических кривых возможно, что некоторая неопределенность величины $E_{ij}$ может существенно повлиять на значение $\varepsilon_{ij}$ и не исключено, что это может потребовать пересчета параметров $\varepsilon_{ij}$, найденных на основе определения [3–5].

О последнем предложении работы [6]. По-видимому, исключить разные неточности трудно, поэтому целесообразно на них обращать внимание, чтобы не допустить их использование специалистами смежных областей науки. Так, в работе [4] приведена неправильная структура выражения для скорости десорбции (формула (25)) на гексагональной решетке с $z=6$. Правильное выражение для скоростей реакций на решетке с $z=6$ и влияние структурного фактора на величину скорости десорбции обсуждаются в [7].

## Список литературы

1. *Товбин Ю. К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
2. *Товбин Ю. К.* // Там же. 1988. Т. 62. № 10. С. 2728.
3. *Zhdanov V. P.* // Surface. Sci. 1981. V. 102. № 1. P. L35.
4. *Zhdanov V. P.* // Ibid. 1981. V. 111. № 1. P. 63.
5. *Жданов В. П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 320 с.
6. *Жданов В. П.* // Журн. физ. химии. В печати.
7. *Товбин Ю. К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
13.II.1990

## СОДЕРЖАНИЕ

*Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А.* Термохимические свойства сопряженных органических радикалов . . . . . 289

### Химическая термодинамика и термохимия

*Трифонов К. И., Постнов И. И., Десятник В. Н.* Физико-химические свойства бинарных расплавов системы хлорид калия – карбонат калия . . . . . 301
*Бутман М. Ф., Вальков П. Г., Краснов К. С., Краснов А. В.* Термодинамика сублимации барий-алюминиевого сплава . . . . . 308
*Борисовер М. Д., Столов А. А., Кудрявцев В. Ю., Соломонов Б. Н.* Энтальпии специфического взаимодействия *о,о'*-ди-*трет*-бутилфенола в органических растворителях . . . . . 312
*Захаров А. Г., Сидорычев Е. В., Суров О. В., Крестов Г. А.* Определение стандартных термодинамических характеристик растворения органических электролитов с учетом эффектов локальной упорядоченности . . . . . 316
*Колесов В. П., Папина Т. С., Жогина Е. В.* Исследование продуктов сгорания органических соединений в калориметрической бомбе . . . . . 322

### Химическая кинетика и катализ

*Евдокимов В. Б.* Кинетика и термодинамика условных химических реакций, моделирующих процессы структурирования и кристаллизации аморфного кремнезема. I. Тепловые эффекты, теплоты образования фрагментов, теплота образования кристобалита . . . . . 327
*Евдокимов В. Б.* Кинетика и термодинамика условных химических реакций, моделирующих процессы структурирования и кристаллизации аморфного кремнезема. II. Функция $G(T)$ как парциальная разность удельных скоростей для совокупности нескольких реакций . . . . . 337
*Николаева Л. С., Сыщикова И. Г., Исаева Е. В., Кирьянов Ю. А., Евсеев А. М.* Экспертная система математического моделирования химических равновесий «АВТОБИОХИМ» . . . . . 344
*Митлин С. М., Пушкин А. Н., Руденко А. П.* О механизме каталитического действия гидроксида калия при окислении алмаза и графита молекулярным кислородом . . . . . 351

### Физическая химия растворов

*Крестов Ал. Г., Никифоров М. Ю., Керакосян Г. А., Альпер Г. А., Колкер А. М.* Исследование молекулярной ассоциации в смесях ацетонитрила с диметилформамидом и гексаметилфосфортриамидом методом спектроскопии ЯМР $^1$H . . . . . 358
*Балданов М. М., Танганов Б. Б., Мохосоев М. В.* Проверка теории электропроводности на метанольных растворах электролитов . . . . . 362
*Перелыгин И. С., Валеева А. А.* Ион-ионные и ион-молекулярные взаимодействия в растворах тиоцианата лития в бинарном растворителе этилацетат – пиридин . . . . . 370
*Капинус Е. И., Холоденко Ю. В.* Коэффициенты диффузии палладий-тетрафенилпорфина в органических растворителях . . . . . 375
*Виноградов Е. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А.* Особенности ассоциации и гидратации ионов в водных растворах $NaClO_4$ . . . . . 379

### Строение вещества и квантовая химия

*Улицкий А. В., Болдырев А. И.* Квантово-химическое исследование взаимодействия донорного допанта с *транс*-полиеном . . . . . 385
*Улицкий А. В., Болдырев А. И.* Квантово-химическое исследование автолокализации возбужденных состояний в четных *транс*-полиенах . . . . . 392
*Гунько В. М.* Кваново-химическое изучение нуклеофильного замещения функциональных групп на поверхности кремнезема при образовании полимолекулярных адсорбционных комплексов . . . . . 398
*Перелыгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С.* Ассоциация молекул жидкого диметилсульфоксида по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света . . . . . 410

*Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент – жидкий кристалл. Термодинамические и мезоморфные проявления изотопии . . . . . 415
*Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Лобанова С. А., Койфман О. И.* Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент – жидкий кристалл. Нематико-изотропный фазовый переход 420
*Вохмин В. Г., Ионова Г. В.* Расчет энергий электронных переходов в атомах и ионах актинидов . . . . . 425

**Физическая химия поверхностных явлений**

*Найдина И. Н., Бабенкова Л. В., Слободенчук Г. В.* Влияние остаточных примесей воды в газе-носителе на термодесорбцию водорода из $LaNi_5$ и $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$ . . . . . 431
*Осипов В. В., Риттер А. Я., Янкович В. Н.* Особенности тушения кислородом флуоресценции адсорбированных на поверхности кремнезема полиаценов 436
*Никитин Ю. С., Рощина Т. М., Шония Н. К., Мандругин А. А., Родюнин А. А., Федосеев В. М.* Адсорбционные свойства силохрома, модифицированного N- и N,S-содержащими соединениями . . . . . 442
*Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П.* Водородная связь между мостиковыми гидроксилами и молекулами низкоосновных адсорбатов (цеолиты с кислотными гидроксилами) . . . . . 448
*Макаревич Н. А., Дихтиевская Л. В.* Латеральные взаимодействия в кинетической модели адсорбции . . . . . 453
*Щербаков Л. М., Самсонов В. М., Новоселов А. Р.* Точечный контакт и линейные границы раздела как неавтономные фазы, их роль в процессах смачивания и гетерогенной конденсации . . . . . 459

**Физическая химия процессов разделения. Хроматография**

*Купцевич Ю. Е., Горячева Н. А., Кулигина Н. В., Гулюк Н. Г., Ладур Т. А.* Влияние ионов водорода на хроматографическое разделение глюкозы и фруктозы на катионитах в кальциевой форме . . . . . 464

**Коллоидная химия и электрохимия**

*Дежкунов Н. В., Корнев А. П.* Воздействие ультразвуковых колебаний на электродный потенциал . . . . . 469

**Биофизическая химия**

*Гачок В. П., Гачок И. В.* Оптимизация биохимического процесса синтеза тирозина . . . . . 476

**Прочие вопросы физической химии**

*Семенов С. Н., Маслов К. И.* Фракционирование в продольном поле . . . . . 483

**Краткие сообщения**

*Азнакаев Э. Г.* Процессы переноса в плотных газах и жидкостях . . . . . 489
*Васильев В. П., Воробьев П. Н., Дмитриева Н. Г., Яшкова В. И.* Стандартная энтальпия образования растворов тетрахлорида германия в концентрированной соляной кислоте . . . . . 491
*Родзивилова И. С., Рахлевская М. Н., Рябухова Т. О.* Расчет адсорбционных равновесий в бинарных растворах карбоновых кислот на цеолитах CaX 494
*Зильберман П. Ф., Савинцев П. А.* Спектры электромагнитного излучения, индуцированного полиморфными превращениями . . . . . 496
*Кочаров Р. Г., Захаров С. Л., Дракин С. И.* Обратный осмос растворов электролитов и гидратация ионов . . . . . 498

*Губайдуллин В. И., Дрозд В. Е., Алесковский В. Б.* Механизм химической сборки пленок селенида кадмия на поверхности твердых тел . . . . . 501
*Тищенко П. Я., Бунин В. М.* Вклад электростатических членов высшего порядка в методе Питцера . . . . . 504
*Вигдорович М. В., Вигдорович В. И.* Кажущиеся порядки гетерогенных процессов, представленных совокупностью параллельных реакций . . . . . 508
*Медведевских Ю. Г., Берлин Ар. А.* Полимолекулярная адсорбция смеси газов на экспоненциально неоднородной поверхности . . . . . 511
*Кулиев С. А.* Адсорбция нафталина на платине с различными факторами шероховатости . . . . . 515
*Запольских В. В., Колосницын В. С., Леплянин Г. В.* Ионная проводимость электролитных систем сшитый трихлорсиланом полиэтиленгликоль – $LiClO_4$ 518
*Хоришко С. А., Новиков А. Н., Васильев В. А.* Кислотность бензолкарбоновых кислот в среде N-метилпирролидона . . . . . 522
*Шатиришвили И. Ш., Закалашвили Г. Н.* Варианты расчета числа теоретических тарелок, необходимых для хроматографического разделения . . . . 527
*Васильева Л. Л., Лукашова Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К.* Механизм окисления 2,6-диметилнафталина системой кислород – порфиринат марганца – борогидрид натрия . . . . . 528
*Протасова Л. В., Гринберг Е. Е., Бессарабов А. М., Макаров В. В., Полянский М. А.* Механизм и кинетика реакции синтеза гексаметилдисилоксана 533
*Иванов В. А., Грязнова З. В., Нефедова А. Р., Орлов Р. Ю., Симакова О. В., Лагуткин С. А.* Влияние условий синтеза $MoO_3$-талюма на его физико-химические свойства и активность в окислительном дегидрировании метанола 537
*Зиновьев А. Г., Перов А. А., Симонов А. П.* Образование возбужденных ионов с двумя атомами углерода при диссоциативной ионизации молекул ацетилена, этилена и этана . . . . . 541
*Сенявин В. М., Колесницкая А. Ю., Курамшина Г. М., Пентин Ю. А.* Колебательные спектры *цис-* и *транс*-изомеров перфторбицикло[4,3,0]нонана . . 544
*Сахаров Г. Д.* Два способа активации реагирующих веществ при каталитических реакциях . . . . . 549
*Жарких А. А., Лященко А. К., Харькин В. С., Гончаров В. В., Лилеев А. С.* Диэлектрические свойства $D_2O$ в СВЧ-диапазоне . . . . . 553
*Баранов В. И., Застенкер Н. Н., Лазарев А. В., Трубников Д. Н.* Вращательное возбуждение димера $Ne_2$ при рассеянии на атоме неона . . . . . 558
*Джаошвили К. Р., Сколис Ю. Я., Ковба М. Л., Надирадзе А. А.* Термодинамические свойства хромитов диспрозия и гольмия . . . . . 560
*Базаров И. П., Николаев П. Н.* Модифицированный вариационный принцип и вычисление свободной энергии . . . . . 563

**Дискуссии**

*Жданов В. П.* Об описании кинетики бимолекулярных реакций на однородной поверхности . . . . . 566
*Товбин Ю. К.* Об энергии активации скорости бимолекулярной реакции . . . 567

## ВНИМАНИЮ АВТОРОВ!

В связи с новым Положением об отмене авторской правки и требованиями стандартов вводятся новые правила оформления статей.

Статьи, присланные без соблюдения этих правил, к рассмотрению не принимаются.

1. Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б, и т. д., т. е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

2. Объем рукописей, направляемых в раздел «Краткие сообщения», не должен превышать 6 стр. машинописного текста. Статьи аспирантов, содержащие результаты диссертационной работы, публикуются вне очереди только в том, случае, если они оформлены для раздела «Краткие сообщения».

3. В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов. К статье на отдельной странице прилагаются данные авторов (фамилия, имя и отчество с указанием полного почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

4. К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в 2-х экземплярах, предназначенный для передачи в РЖХим. Этот реферат не входит в объем статьи.

5. Текст статьи печатается без помарок и вставок на белой бумаге обязательно на непортативной машинке через два интервала на одной стороне листа стандартного размера, с полями 4 см с левой стороны. На странице не более 28–30 строк по 60–65 знаков в строке. В тексте нельзя делать рукописные вставки и вклейки. Страницы нумеруются по порядку без литерных наращений (т. е. 7, 8, и т. д., а не 7, 7а и т. д.).

6. Каждая таблица должна быть напечатана на отдельной странице. Подписи под рисунками, а также список литературы печатаются на отдельной странице. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

7. В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках.

8. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или кальке тушью. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилии авторов, название статьи, страницы, к которой относится рисунок.

9. Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко и ясно от руки. Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней, а также $\exp$ – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки. Под-

строчные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху: $R^{n}_{\smile}$, $r_{\widehat{n}}$.

10. Греческие буквы нужно подчеркивать красным карандашом, векторные величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского рукописного шрифта следует отмечать на полях (например, *Ж* рукоп.), на поля необходимо выносить также математические знаки (например, $<$, $\wedge$, $\varnothing$).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского и греческого алфавита, имеющие сходные начертания (C, c; K, к; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v и т. д.), буквы I (i) и J (j), букву I и римскую единицу I, а также арабскую цифру 1 и римскую I, | (вертикальная черта), 1 и штрих в индексах, l (латинское эль) и e. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу ($\underline{\underline{\text{C}}}$), а строчные – сверху ($\overline{\overline{\text{c}}}$).

Математические символы типа sin, sh, Re, lim, inf, lg, min, exp, ноль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу (например, $\underline{\lg}\ 1=0$, $\underline{\text{Fe}}$).

Следует избегать значков типа $\sim$ (волна), $\bigcirc$ (кружок). Сокращения соединений, научных терминов и выражений, кроме общественных (ЭПР, ЭДС и т. д.) не допускаются.

11. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е. и т. п. и т. д.). Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм – кг; грамм – г; грамм-молекула – моль; метр – м; дециметр – дм; сантиметр – см; миллиметр – мм; квадратный сантиметр – $см^2$; кубический сантиметр – $см^3$; орто-, мета-, пара – *о-*, *м-*, *п-*; нормальный – н., децинормальный – 0,1 н., молярный – М, температура кипения – т. кип., температура плавления – т. пл.

12. Редакция публикует только завершенные работы, поэтому вопрос о числе сообщений в серии в каждом конкретном случае решается Редколлегией журнала.

13. Подготовленный к набору оригинал статьи высылается автору на визирование. Все исправления вносить мягким простым карандашом. Проверенный и исправленный текст и рисунки подписать карандашом «В печать» и расписаться (в тексте – в верхнем правом углу первой страницы, на рисунках – на обороте).

14. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если статья возвращается в редакцию не позднее чем через три месяца.

Редакция высылает автору бесплатно 25 отдельных оттисков статьи и 5 оттисков кратких сообщений.

**Схема построения статьи для журнала**

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (Фамилия И. О.)

Аннотация статьи

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)
Литература (на отдельной странице)

Институт
(левый край)

Поступила в редакцию
25.X.1980

**Все величины, приведенные в статье, должны быть выражены в СИ.**

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

КНИГИ

*Петров Н. И., Лифшиц К. Л.* Заглавие (обязательно полное). 4-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1962. С. 222.
*Быков В. М.* Назв. книги. М.: Медгиз, 1954. С. 48.
Физическая химия/Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

ДИССЕРТАЦИИ

*Петров К. М.* Назв. диссертации: Автореф. дис.... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1962. 49 с.
*Иванов Л. С.* Назв. диссертации: Дис.... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

СТАТЬИ

*Реутов Н. К., Кан Т. В.* // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

*Симонов Ю. М., Суворов Н. В.* Название: А. с. 163514 СССР // Б. И. 1986. № 16. С. 44.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

*Иванов А. И.* Адсорбция водорода на платиновых металлах. М.: 1984. 24 с.– Деп. в ВИНИТИ 27.09.84, № 18391.

*Редакционная коллегия:*

**В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. А. ДАВАНКОВ, В. М. ЖУЛИН, О. Г. ЛАРИОНОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЛОПАТКИН, В. В. ЛУНИН, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК, А. Я. РОЗОВСКИЙ, Л. Н. СИДОРОВ, А. П. СИМОНОВ, Н. Ф. СТЕПАНОВ, С. Ф. ТИМАШЕВ, В. П. ЧИЖКОВ, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ, В. И. ШИМУЛИС**

*Главный редактор* **В. М. ГРЯЗНОВ**

*Заместители главного редактора*

**И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН**

*Ответственный секретарь* **В. В. ГРОМОВ**

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

*Зав. редакцией Н. М. Беленкина*

Технический редактор *В. П. Наботова*

Сдано в набор 23.11.90 Подписано к печати 15.01.91 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 34,3 тыс. Уч.-изд. л. 27,2 Бум. л. 9,0
Тираж 1453 экз. Зак. 732 Цена 4 р. 00 к.

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова
Тел.: 227-00-14, доб. 29-28
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6