Том 67, Номер 6

Июнь 1993

ISSN 0044-4537

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов
действительный член Российской академии наук

МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 67 № 6 1993 Июнь

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместители главного редактора
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

Ответственный секретарь
В.В. Громов

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, тел. 227-00-14, доб. 29-28

Москва
Международная академическая издательская компания "Наука"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии РАН
Институт физической химии РАН, 1993

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 6, 1993

Связь между молекулярной динамикой и кинетикой внутримолекулярных перегруппировок свободных радикалов

Р. Р. Рахимов, А. И. Прокофьев, Я. С. Лебедев 1093

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплопроводность водного раствора хлористого лития при высоких температурах

Р. И. Пепинов, Г. М. Гусейнов 1101

Расчет термодинамических свойств жидких оксидов гомологического ряда $Me_2O_3 \cdot SiO_2$

Д. К. Белащенко 1104

Теплоты образования и термодинамические характеристики карбонильных поверхностных комплексов

А. А. Давыдов, А. А. Ефремов, Ю. Д. Панкратьев 1110

Применение второго закона Коновалова и уравнения Клапейрона–Клаузиуса к псевдобинарным системам

О. К. Первухин 1114

Фазовые превращения в сплаве A_3BD_x, стимулированные примесью внедрения

З. А. Матысина 1118

Сольватация нафталина и его оксипроизводных в неводных средах

В. И. Смирнов, Е. В. Касторина, Г. А. Крестов, А. Я. Фридман 1123

Вычисление удельной теплоемкости полимеров по их плотности и теплопроводности на основе феноменологической теории

П. П. Пугачевич, Ю. В. Зеленев, Т. Н. Кыштымова 1127

Метод прогнозирования изменения теплоемкости конструкционных полимерных материалов по температурной зависимости теплопроводности

Ю. В. Зеленев, П. П. Пугачевич, Т. Н. Кыштымова 1131

Вычисление удельной теплоемкости твердых полимеров по их плотности

Ю. В. Зеленев, П. П. Пугачевич, Т. Н. Кыштымова 1134

Фазовое и изотопное равновесие протий–тритий в водно-органических средах
I. Фазовое равновесие

С. Г. Катальников, А. В. Хомуев 1136

Фазовое и изотопное равновесие протий–тритий в водно-органических средах
II. Изотопное равновесие

С. Г. Катальников, А. В. Хомуев 1140

Энтальпии образования некоторых спиросочлененных циклопропановых углеводородов

В. А. Лукьянова, С. М. Пименова, В. П. Колесов, Т. С. Кузнецова, О. В. Кокорева, С. И. Кожушков, Н. С. Зефиров 1145

Соотношение энергия–межъядерное расстояние для оксидов и фторидов титана. Новый полуэмпирический подход
С. П. Ионов, А. С. Алиханян, Г. Е. Суханова, В. В. Кириленко . 1149

Термодинамические свойства аморфных сплавов системы Co–Fe–Si–B
О. Я. Васильева, И. Б. Куценок, И. А. Томилин, В. А. Гейдерих 1153

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Окисление монооксида углерода на нанесенном никель-серебряном катализаторе
Л. М. Кужель, Р. А. Булгакова, Н. П. Соколова, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский 1156

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Полярографическое определение констант комплексообразования и диссоциации
А. Э. Казаров, И. В. Слюсарь, В. Д. Безуглый 1161

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Теоретическая оценка температур кипения хладонов с помощью топологической модели
Н. В. Витюк, В. Е. Кузьмин 1164

Роль сетки Н-связей в реакциях переноса протона. Согласованный сдвиг протонов Н-связей во льду
А. Н. Исаев 1168

Симметрические коэффициенты векторной связи для атомных нерутановских состояний в конфигурации d^N
А. В. Арбузников, Б. Н. Плахутин 1173

Спектральные свойства кислородных соединений пятивалентного урана
Г. В. Ионова, А. А. Киселева 1177

ИК-спектральное изучение структурных гидроксильных групп декатионированных фожазитов
С. Э. Спиридонэв, Н. А. Сыщикова, О. В. Крюков, М. Л. Павлов, С. Н. Хаджиев 1181

Фотоэлектронные спектры и электронное строение *трис*-ацетилацетонатов металлов с конфигурацией ионов d^5 и d^6
А. Ю. Устинов, М. Е. Акопян, Г. М. Свистунов 1189

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Осаждение покрытий разложением металлоценов
Л. М. Дягилева 1194

Применение теоретико-информационных индексов для описания теплот адсорбции галогенметанов на графитированной термической саже
В. В. Кутаров, Б. М. Кац 1199

Спектроскопическое исследование процесса формирования возбужденного межмолекулярного комплекса на поверхности аэросила при низких температурах
О. И. Якимова, Л. А. Быковская, С. Г. Куликов, А. М. Еременко, А. А. Чуйко 1201

Использование различных моделей растворов для расчета свойств поверхности бинарных металлических расплавов
В. П. Красин 1205

Спектральные параметры и термостабильность поверхностных формиатных соединений
А. А. Давыдов 1210

Ионообменные равновесия в системе фенилаланин–высокоосновный анионит
В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, А. А. Загородний, О. И. Стукалов, В. С. Тихомиров, М. В. Матвеева 1214

Проблема адекватности кинетических уравнений при описании внутридиффузионной двухкомпонентной динамики сорбции
А. С. Каменев 1218

Фронтальная динамика сорбции бинарных систем при смешаннодиффузионной кинетике
А. С. Каменев 1225

Особенности гидротермального модифицирования мелкопористого силикагеля водно-бутанольными смесями
В. В. Сидорчук, В. А. Тертых 1231

Селективная спектроскопия адсорбатов антрацена и N,N-диэтиланилина при 4.2 K
О. И. Якимова, Л. А. Быковская, С. Г. Куликов, А. М. Еременко, А. А. Чуйко 1234

Калориметрия сорбции галогенид-ионов на синтетическом активированном угле
А. А. Багреев, Ю. А. Тарасенко 1238

Адсорбция витамина B_6 на высокодисперсном кремнеземе
А. А. Свеженцова, Н. К. Давиденко, Н. Н. Власова, В. И. Богомаз 1242

Колебательный спектр и строение гидроксилсодержащих структур поверхности высокотемпературных модификаций оксида алюминия
В. И. Лыгин, И. С. Музыка, Л. А. Жукова, А. И. Кузнецов, Е. А. Рябенко 1246

Сорбционные свойства титаногелей
С. И. Печенюк, Е. В. Калинкина 1251

Калориметрическое и сорбционное изучение поглощения воды перфторированными мембранными материалами
Б. В. Гостев, В. Е. Островский 1255

Межфазная неустойчивость при абсорбции газа в слое жидкости
III. Хемокапиллярный и хемогравитационный эффекты
Л. М. Рабинович, А. Л. Струченко 1262

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О влиянии дзета-потенциала на характеристики капиллярного электрофореза
В. П. Андреев, Е. Е. Лисин 1267

Спектры поглощения и люминесценции диметилтерефталата и полиэтилентерефталата
Р. Н. Нурмухаметов, Н. В. Рыжакова, Ю. Ю. Яковлев 1271

Расчет времени продольной релаксации двухпротонной системы
Г. А. Козлов, А. Г. Козлов 1276

Расчет времени продольной релаксации трехпротонной системы
Г. А. Козлов, А. Г. Козлов 1280

Испарение в системе сферических капель
Э. М. Агрес 1284

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Мультипольные взаимодействия и энтальпия сольватации
Б. Н. Соломонов, Ф. В. Чумаков, М. Д. Борисовер 1289

Термодинамические свойства поверхностного слоя двойных металлических расплавов меди с алюминием, кремнием и германием
В. И. Ниженко, Л. И. Флока, Г. П. Хиля 1291

Применение полуэмпирических методов MNDO и PM3 для расчета колебательных частот в молекулах 1,2-дигалогенэтанов и их анион-радикалов
Э. Д. Герман, В. А. Тихомиров 1293

Некоторые физические свойства льда I*h* вблизи температуры плавления
Н. М. Гумен, Т. А. Золочевская 1296

Потенциометрическое изучение клатратообразующего ионита
В. Л. Богатырев, О. В. Жучкова, Г. П. Вдовина 1299

Активность ионов тяжелых металлов по отношению к оксигемоглобину человека при различной кислотности среды
А. Е. Мышкин, В. С. Коняева 1302

Адсорбция ионов кадмия на мордените Закарпатья
З. Л. Буцко, В. И. Староста, Б. М. Ершов, Й. С. Балог 1305

Формула Аррениуса и ее применение к активационным процессам стеклующихся систем
В. П. Петросян 1308

УДК 541.515:541.124

СВЯЗЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКОЙ И КИНЕТИКОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

© 1993 г. Р. Р. Рахимов*, А. И. Прокофьев**, Я. С. Лебедев*

*Российская академия наук, *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, **Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Поступила в редакцию 15.09.92 г.

Методом ЭПР в 3 см- и 2 мм-диапазоне исследована связь между кинетикой внутримолекулярных реакций свободных радикалов и подвижностью среды. Динамические эффекты в спектроскопии ЭПР использованы для параллельного исследования молекулярной и химической динамики. Показано, что внутримолекулярные реакции свободных радикалов контролируются молекулярной динамикой клетки.

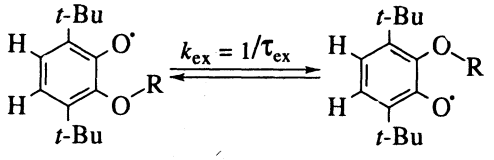
Выяснение влияния молекулярной динамики реагентов на химическую реакционную способность – одна из фундаментальных задач физикохимии элементарных реакций в конденсированных средах. К числу "классических" эффектов относится влияние вязкости среды на скорость химических реакций. Однако в последние годы получен ряд новых результатов, существенно дополняющих и меняющих давно сложившиеся представления, которые относятся к диффузионно-контролируемым процессам: если непосредственный химический акт осуществляется быстро, то скорость бимолекулярной реакции определяется частотой диффузионных столкновений реагентов в "клетке", а скорость мономолекулярного распада – частотой выхода радикалов из клетки. Сравнительно недавно было показано, что медленные бимолекулярные реакции, для которых время осуществления химического акта на много порядков больше времени диффузионного сближения, могут также контролироваться вязкостью среды [1, 2].

Простейшее объяснение этого заключается в рассмотрении вращательной диффузии реагирующих молекул, уже встретившихся в клетке, как лимитирующей стадии процесса. В этом случае скорость реакции будет пропорциональна коэффициенту вращательной диффузии (так же, как и в обычных диффузионно-контролируемых процессах скорость пропорциональна коэффициенту поступательной диффузии) и будет однозначно определяться вязкостью среды. В последние годы экспериментально обнаружено влияние вязкости (подвижности) среды на ряд внутримолекулярных процессов, которые не могут контролироваться вращательной подвижностью. По-видимому, существует более микроскопическая (на уровне внутримолекулярной динамики) связь между молекулярной подвижностью и скоростью химических превращений. Такую связь удобнее всего исследовать для реакций свободных радикалов методом ЭПР, позволяющим одновременно изучать скорость реакций и молекулярную подвижность реагентов, т.е. сопоставлять частоты молекулярных движений, связь которых с вязкостью среды очевидна, с частотами химических актов.

Кинетику медленных необратимых реакций свободных радикалов можно исследовать с помощью регистрации спектров ЭПР во времени в процессе превращения радикалов. При этом реагирующие радикалы одновременно можно использовать в качестве спиновых зондов, спектры ЭПР которых позволяют изучать молекулярную подвижность, и, таким образом, исследовать зависимость констант скорости химических реакций от молекулярно-динамических свойств среды. В качестве физического параметра, характеризующего эти свойства, можно использовать время корреляции вращательной подвижности τ_c, определяемое из анализа уширения линий в спектрах ЭПР свободных радикалов за счет эффектов модуляции анизотропных магнитных параметров (g-фактора и констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ)) при вращении радикалов [3].

Существует также другой тип динамических эффектов в спектрах ЭПР, позволяющий получать информацию о кинетике быстрых обратимых реакций свободных радикалов, протекающих с характерными временами 10^{-9} - 10^{-6} с. Эти эффекты основаны на модуляции изотропных магнитных параметров свободных радикалов, участвующих в обратимых химических реакциях (внутримолекулярные переходы, сольватация, протонизация, изомеризация и др.) [3]. В работах [4 - 9] впервые показано влияние подвижности среды на кинетику мономолекулярных реакций

о-семихинонных радикалов, представляющих собой реакции внутримолекулярного радикального замещения. Изученные реакции можно представить в виде:



(I) (1)

Они представляют собой процесс вырожденной таутомерии свободных радикалов [10]. Быстрая внутримолекулярная миграция фрагмента R между двумя атомами кислорода при высоких температурах приводит к эквивалентности двух кольцевых протонов и триплетному спектру ЭПР. При низких температурах в отсутствие химического обмена спектр представляет собой дублет дублетов, обусловленный двумя неэквивалентными протонами (константы СТВ для протонов в *пара-* и *мета*-положениях различаются, причем по абсолютной величине $a_H^{пара} > a_H^{мета}$). В промежуточной области температур наблюдаются динамические эффекты, приводящие к обменному уширению внутренних компонент квадруплета, что позволяет находить константу скорости или характерное время химического обмена $\tau_{ex} = 1/k_{ex}$.

В настоящей работе мы рассмотрим возможности метода ЭПР для параллельного изучения молекулярной и химической динамики радикалов указанного выше типа и проанализируем связь между величинами τ_{ex} и τ_c.

В случае, когда свободный радикал находится в растворе, вклад в уширение линии за счет вращения радикала определяется из соотношения (если $\omega\tau_c \gg 1$) [3]

$$T_2^{-1} = A + Bm_I + Cm_I^2, \qquad (2)$$

где $A = [2(\Delta\mathbf{g}\colon \Delta\mathbf{g})\ \beta^2H^2/15\hbar^2]\tau_c$, $B = [7(\Delta\mathbf{g}\colon \Delta\mathbf{T})\ \beta H/15\hbar^2]\tau_c$, $C = [2(\Delta\mathbf{T}\colon \Delta\mathbf{T})/15\hbar^2]\tau_c$, $(\Delta\mathbf{g}\colon \Delta\mathbf{g})$, $(\Delta\mathbf{g}\colon \Delta\mathbf{T})$ и $(\Delta\mathbf{T}\colon \Delta\mathbf{T})$ – внутренние произведения анизотропных частей g-тензора и T-тензора СТВ, ω и H – значения резонансной частоты и магнитного поля соответственно ($\omega = \gamma H$, γ – гиромагнитное отношение для электрона). Таким образом, для расчета времени корреляции вращательной подвижности радикала из уширения линий необходимы значения g- и T-тензоров, которые могут быть определены из спектров ЭПР замороженных растворов. Однако в обычном 3 см-диапазоне ЭПР для многих органических свободных радикалов не удается получить хорошо разрешенных спектров и измерить значения g- и T-тензоров за исключением стабильных нитроксильных радикалов, для которых анизотропия магнитных параметров достаточно велика и поддается измерению методом ЭПР 3 см-диапазона. По-видимому, этот факт является одной их основных причин широкого использования нитроксилов в исследовании молекулярной динамики.

С развитием ЭПР-спектроскопии 2 мм-диапазона появилась возможность измерения g-тензоров и тензоров СТВ для более широкого круга органических радикалов, в частности для радикалов типа I. В оригинальных работах [4 - 9] измерение величин τ_c для радикалов проводилось на основе грубых оценок параметров анизотропии из плохо разрешенных спектров ЭПР 3 см-диапазона. Поэтому использование спектроскопии ЭПР 2 мм-диапазона для более точного измерения величин τ_c представляется весьма важным при количественном анализе влияния молекулярной подвижности на химическую реакционную способность.

Из изученных ранее радикалов типа I с различными заместителями R рассмотрим более детально методические особенности, связанные с проведением ЭПР-эксперимента, для оловосодержащих радикалов, где R = $SnPh_3$(II), $SnClMe_2$(III). Для других радикалов обсудим лишь кинетические особенности внутримолекулярных реакций в вязких средах.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР замороженных толуольных растворов радикала II в 3 см- и 2 мм-диапазонах. Видно, что в 3 см-диапазоне ЭПР невозможно получить значения g- и T-тензоров, в то время как в спектрах ЭПР 2 мм-диапазона достаточно четко проявляются три канонические компоненты (g_x, g_y, g_z) g-тензора. Более того, в y-ориентации проявляется соответствующая компонента тензора СТВ T_y. Очевидно, дублетное расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с протоном ароматического кольца в *пара*-положении, которому

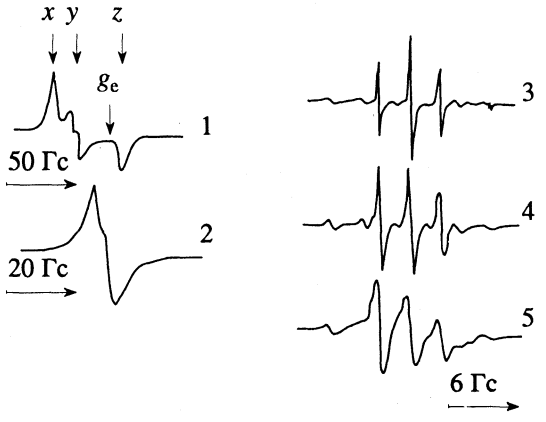


Рис. 1. *Спектры ЭПР: 1 и 2 – замороженных толуольных растворов радикала II в 2 мм- и 3 см-диапазонах; 3 и 4 – радикала II в 3 см-диапазоне при 293 K в смеси гексан–вазелиновое масло 1 : 2 и 1 : 10, 5 – в вазелиновом масле. Сателлитные линии обусловлены изотопами ^{117}Sn и ^{119}Sn.*

соответствует наибольшее значение спиновой плотности. Два других значения тензора СТВ T_x и T_z оценены с помощью моделирования на ЭВМ, исходя из экспериментальных ширин канонических компонент с учетом того, что изотропная константа СТВ $a_H^{пара} = (T_x + T_y + T_z)/3$ известна из спектров ЭПР в растворе [6]. Найденные таким путем значения анизотропных частей g- и T-тензоров для радикала II составляют:

$$\Delta g_x = 1.88 \times 10^{-3},\ \Delta g_y = 0.44 \times 10^{-3},$$
$$\Delta g_z = -2.32 \times 10^{-3},$$
$$\Delta T_x = 2.6\ \text{Гс},\ \Delta T_y = -2.6\ \text{Гс},\ \Delta T_z = 0.0\ \text{Гс}.$$

На рис. 1 показаны также спектры ЭПР радикала II в средах различной вязкости (гексан–вазелиновое масло в различных соотношениях). В условиях быстрого химического обмена спектр этого радикала остается триплетным с константой СТВ $a = (a_H^{пара} + a_H^{мета})/2$, однако увеличение вязкости среды приводит к неравномерному уширению компонент СТС, соответствующих суммарной проекции ядерного спина $m_I = -1, 0, +1$. Обозначим ширины этих компонент через Γ_1, Γ_2 и Γ_3 соответственно. Поскольку спиновая плотность в *пара*- и *мета*-положениях ароматического кольца радикала отрицательна, то ширина линии Γ_1 соответствует низкопольной компоненте ($m_I = -1$), тогда из соотношения (2) можно получить следующие выражения для ширин линий компонент протонной СТС:

$$\Gamma_1 = (2/3)^{1/2}[(2/15)\ \gamma\tau_c \times \times \sum_{i=x,y,z} (\Delta g_i H/g_0 - \Delta T_i)^2] + \Gamma_0,$$
$$\Gamma_2 = (2/3)^{1/2}[(2/15)\ \gamma\tau_c \times \times \sum_{i=x,y,z} (\Delta g_i H/g_0)^2] + \Gamma_0, \quad (3)$$
$$\Gamma_3 = (2/3)^{1/2}[(2/15)\ \gamma\tau_c \times \times \sum_{i=x,y,z} (\Delta g_i H/g_0 + \Delta T_i)^2] + \Gamma_0,$$

где Γ_0 – собственная ширина линии, g_0 – значение изотропного g-фактора радикала. При этом предполагается, что форма линии для компонент СТС лоренцева и, поскольку ширина линий измеряется между точками максимального наклона (первая производная линии поглощения), то $\Gamma = (2/3)^{1/2}(\gamma T_2)^{-1}$.

Измерение ширины линии показывает, что центральная компонента с $m_I = 0$ уширяется значительно сильнее, чем предсказывает соотношение (3). Для этой компоненты необходимо также учесть вклад в уширение за счет торможения внутримолекулярной миграции группы $SnPh_3$ в радикале II. Если разность констант СТВ от протонов в *пара*- и *мета*-положениях $\Delta a = a_H^{пара} - a_H^{мета}$, то вклад в уширение линии за счет химического обмена определяется соотношением [10]

$$\Gamma_{ex} = (2/3)^{1/2}\gamma\tau_{ex}(\Delta a)^2/8, \quad (4)$$

его необходимо учесть только для компоненты с $m_I = 0$, т.е.

$$\Gamma_2 = (2/3)^{1/2}[(2/15)\ \gamma\tau_c \times \times \sum_{i=x,y,z} (\Delta g_i H/g_0)^2] + \Gamma_0 + \Gamma_{ex}. \quad (5)$$

Из соотношений (3) - (5) с учетом найденных значений анизотропии магнитных параметров можно получить следующие выражения, связывающие ширины линий трех компонент с величинами τ_c и τ_{ex}:

$$\Gamma_3 - \Gamma_1 = 1.47\gamma\tau_c,$$
$$\Gamma_2 - \Gamma_1 = 1.16\gamma\tau_c + 1.39\gamma\tau_{ex}, \quad (6)$$

где численные коэффициенты при $\gamma\tau_c$ и $\gamma\tau_{ex}$ имеют размерность $Гс^2$. С методической точки зрения более удобно измерение амплитуды линии, чем ее ширины. Соотношение интегральных интенсивностей компонент с $m_I = -1, 0, +1$ равно 1 : 2 : 1, т.е. $2I_1\Gamma_1^2 = I_2\Gamma_2^2 = 2I_3\Gamma_3^2$, где I_1, I_2, I_3 – соответствующие амплитуды. Тогда расчет величин τ_c и τ_{ex} сводится к измерению амплитуд линий I_1, I_2, I_3 и ширины лишь низкопольной компоненты Γ_1:

$$[(I_1/I_3)^{1/2} - 1]\Gamma_1 = 1.47\gamma\tau_c,$$
$$[(2I_1/I_2)^{1/2} - 1]\Gamma_1 = 1.16\gamma\tau_c + 1.39\gamma\tau_{ex}. \quad (7)$$

На рис. 2 показана зависимость между величинами τ_{ex} и τ_c для радикала II. Линейная зависимость (а) соответствует данным, полученным ранее [6] с использованием грубых оценок параметров анизотропии, в то время как зависимость (б) показывает линейную корреляцию между величинами τ_{ex} и τ_c, вычисленными из соотношений (7). Заметим, что линейная корреляция $\tau_{ex} = \alpha\tau_c$ сохраняется, однако коэффициент α, который по данным [6] составлял 3 - 4, по более точным данным равен 0.5 - 1.0.

Для радикала III спектр замороженного раствора в 2 мм-диапазоне ЭПР аналогичен спектру радикала II, однако в растворе для радикала III регистрируется несколько иная спектральная картина (рис. 3): в сопоставимых условиях (температура, вязкость) частота химического обмена в радикале III (внутримолекулярной миграции группы $SnClMe_2$) на 3 - 4 порядка меньше. Это приводит к тому, что спектры ЭПР радикала III представляют собой квадруплеты, соответствую-

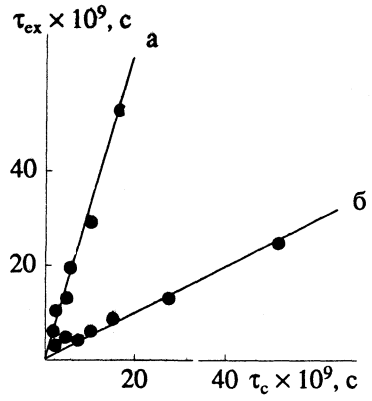


Рис. 2. *Зависимости τ_{ex} от τ_c для радикала II, полученные по данным [6] (а) и при использовании метода ЭПР 2 мм-диапазона (б). Величина τ_c изменялась при варьировании температуры (273 - 323 K) в вазелиновом масле.*

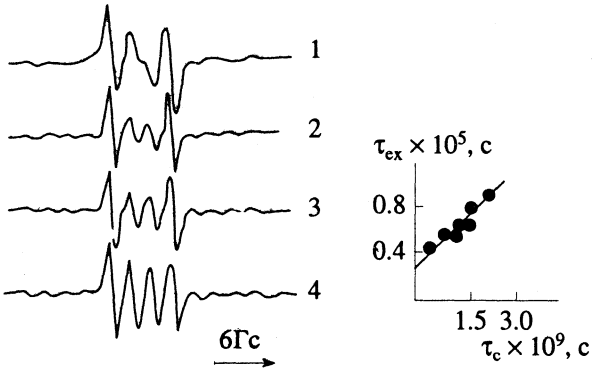


Рис. 3. *Спектры ЭПР 3 см-диапазона радикала III при 303 K в гексане (1), смеси гексан–вазелиновое масло 1 : 1 (2), 1 : 10 (3) и в вазелиновом масле (4) и зависимость τ_{ex} от τ_c для радикала III, полученная при варьировании вязкости и температуры (293 - 303 K).*

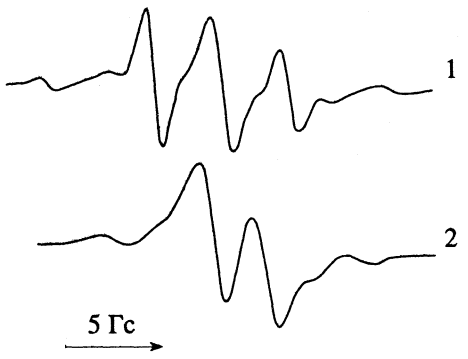


Рис. 4. *Спектры ЭПР радикалов II (1) и IIA (2) в вазелиновом масле при 293 K.*

щие условиям медленного и промежуточного обмена, когда две внутренние компоненты квадруплета обменно уширены. Как видно из рис. 3, увеличение вязкости среды приводит к замедлению скорости химического обмена (увеличению τ_{ex}). При этом так же как и для радикала II крайние компоненты спектра уширены неравномерно, что позволяет оценить величину τ_c. В работе [7] была получена следующая экспериментальная зависимость, связывающая величины τ_{ex} и τ_c:

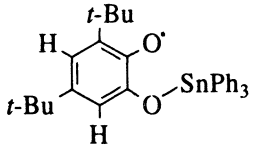
$$\tau_{ex} = \tau_f + 8900\tau_c,$$

где τ_f – время реакции в невязкой среде ($\tau_c \to 0$). Используя точные значения параметров анизотропии для радикала III, мы получили экспериментальные значения τ_{ex} и τ_c (рис. 3, справа), которые описываются соотношением:

$$\tau_{ex} = \tau_f + 2400\tau_c.$$

Необходимо отметить, что сама по себе реакция внутримолекулярного радикального замещения (1) приводит к изменению направления магнитных осей в пространстве (например, ось y радикалов II и III совпадает с осью, проходящей через связь углерода с одновалентным атомом кислорода (C–O$^\cdot$) [11]). В связи с этим нельзя исключать возможность прямого влияния химического обмена на эффекты модуляции анизотропных параметров, приводящие к уширению компонент спектров ЭПР радикалов рассматриваемого типа (с $m_I = -1, +1$). В случае радикала III наблюдаемую корреляцию между τ_{ex} и τ_c невозможно объяснить прямым влиянием химического обмена на измеряемую величину τ_c, так как характерное время химического обмена на три порядка величины больше характерного времени молекулярных реориентаций. Совершенно иная ситуация имеет место для радикала II. Как было показано выше, характерные времена химического обмена и вращательных движений для радикала II сопоставимы ($\tau_{ex} \simeq \tau_c$), поэтому для него необходимо обсудить возможность прямого влияния химического обмена на измеряемую величину τ_c.

Для выяснения этого вопроса проведено количественное сравнение вращательной подвижности радикала II и соответствующего радикала-изомера 3,5-ди-*трет*-бутил-2-трифенилстаннилоксифеноксила:



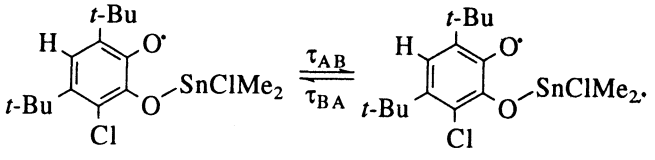
(IIA)

На рис. 4 приведены спектры ЭПР радикалов II и IIA в сопоставимых условиях. В отличие от радикала II в радикале IIA отсутствуют внутримолекулярные переходы $SnPh_3$-группы, и его спектр ЭПР представляет собой дублет, обусловленный протоном в *мета*-положении относительно одновалентного атома кислорода, причем неравномерное уширение компонент дублета вызвано, очевидно, только эффектами, связанными с модуляцией анизотропных магнитных параметров радикала IIA за счет вращательных движений. В работе [11] методом ЭПР 2 мм-диапазона были

найдены также анизотропные параметры радикала IIA, позволяющие рассчитывать значения τ_c для радикала, в котором химический обмен отсутствует. Далее характерное время корреляции вращения для радикала без химического обмена (т.е. для радикала IIA) будем обозначать через τ'_c.

На рис. 5 приведены значения времен корреляции вращения радикалов II (τ_c) и IIA (τ'_c) в сопоставимых условиях (температура, среда). В первую очередь необходимо отметить, что между ними существует линейная зависимость $\tau_c = b\tau'_c$. Это означает, что в любом случае для радикала II наблюдается линейная связь между характерным временем химического обмена τ_{ex} и "истинным" временем корреляции молекулярных движений. В среде вазелинового масла в диапазоне 288 - 323 K коэффициент b = 0.4. В толуоле в существенно более низкотемпературной области (173 - 198 K) имеем b = 0.75. Таким образом, величина τ'_c для радикала без химического обмена больше величины τ_c для радикала с химическим обменом. Такое различие времен корреляции вращательной подвижности в связи с изложенными выше соображениями может быть объяснено прямым влиянием процесса химического обмена на измеряемую величину τ_c для радикала II, т.е. если считать, что величина τ'_c – "истинное" время корреляции вращательной подвижности радикала, то измеряемая величина τ_c для радикала с химическим обменом будет занижена по сравнению с τ'_c. Как и следовало ожидать, при высоких температурах, когда вклад химического обмена с ростом его частоты возрастает, различие величин τ_c и τ'_c больше.

Рассмотренные внутримолекулярные реакции для радикалов II и III представляют собой процессы химического обмена между вырожденными состояниями (прямая и обратная реакции идентичны). В замещенных оловосодержащих 2 R-оксифеноксилах с несимметрично расположенными заместителями можно наблюдать обратимые внутримолекулярные процессы, представляющие собой невырожденную таутомерию свободных радикалов [12]. В работе [8] исследовано влияние подвижности среды на динамику оловотропии 3,5-ди-*трет*-бутил-2-(хлордиметилстаннил)-оксифеноксила (радикал IV). В радикале IV процесс химического обмена можно представить в виде:



(IV A) (IV B)

Спектр ЭПР радикала IV в отсутствие обмена при низких температурах представляет собой суперпозицию спектров двух форм IVA и IVB, отличающихся значением константы СТВ с протоном ароматического кольца. Для A-формы кольцевой

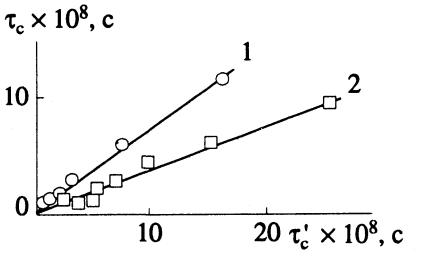


Рис. 5. *Времена корреляции вращательной подвижности для радикала с химическим обменом τ_c и без химического обмена τ_c' в толуоле в диапазоне 173 - 198 K (1), в вазелиновом масле в диапазоне 288 - 323 K (2).*

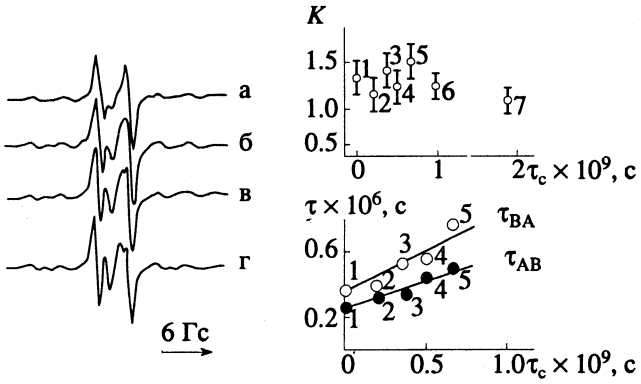


Рис. 6. *Спектры ЭПР радикала IV при 288 K в гексане (а), смеси гексан–вазелиновое масло 1 : 1 (б), 1 : 3 (в), 1 : 7 (г). Зависимости константы равновесия K и характерного времени прямой τ_{AB} и обратной τ_{BA} реакций от времени корреляции вращательной подвижности τ_c при 288 K: 1 – гексан, 2 - 6 – смесь гексан–вазелиновое масло 1 : 1 (2), 1 : 3 (3), 1 : 5 (4), 1 : 7 (5) 1 : 10 (6), 7 – вазелиновое масло. Времена τ_{AB} и τ_{BA} рассчитывали в условиях промежуточного обмена. Для точек 6 и 7 спектральная картина соответствовала условиям медленного обмена, поэтому τ_{AB} и τ_{BA} не рассчитаны.*

протон находится в *мета*-положении относительно одновалентного атома кислорода в a_H^A = 2.3 Гс, для B-формы – в *пара*-положении с a_H^B = 4.9 Гс [12]. При высоких скоростях обмена с повышением температуры в спектрах ЭПР наблюдаются динамические эффекты, обусловленные переходами между двумя формами радикала IV. При этом из анализа отношения интегральных интенсивностей можно определить константу равновесия

$$K = I_B/I_A = k_{AB}/k_{BA} = \tau_{BA}/\tau_{AB},$$

а анализ химического уширения линий позволяет определить частоту химического обмена $\nu_{ex} = k_{AB} + k_{BA} = \tau_{AB}\tau_{BA}/(\tau_{AB} + \tau_{BA})$, где $k_{AB} = 1/\tau_{AB}$ и $k_{BA} = 1/\tau_{BA}$ – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно, так что константы скорости прямой и обратной реакций или времена τ_{AB} и τ_{BA} могут быть определены раздельно.

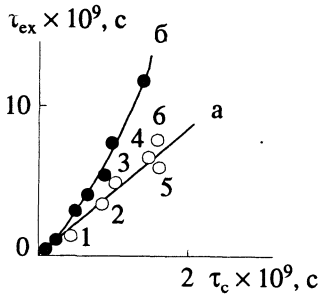


Рис. 7. *Зависимости τ_{ex} от τ_c для радикала V: а – варьирование состава среды при 293 K с помощью смеси гептан–вазелиновое масло 1 : 1 (1), 1 : 3 (2), 1 : 5 (3), 1 : 7 (4), 1 : 10 (5), вазелиновое масло (6); б – варьирование температуры в диапазоне 188 - 253 K в гептане.*

Как видно из рис. 6, аналогичные динамические эффекты наблюдаются при варьировании вязкости среды: частота обмена уменьшается при переходе в более вязкие среды. Времена корреляции вращательной подвижности из спектров ЭПР радикала IV определить не удается, поскольку уширение, вызванное химическим обменом значительно больше эффектов модуляции анизотропного СТВ. Поэтому в качестве параметра τ_c взяты значения, измеренные в тех же средах для радикала III. На рис. 6 представлены также значения τ_{AB}, τ_{BA} и константы равновесия в зависимости от τ_c. Видно, что между временами химического обмена τ_{AB}, τ_{BA} и вращательной подвижности τ_c также наблюдается корреляция, близкая к линейной, в то время как константа равновесия в пределах точности измерения не зависит от молекулярной подвижности.

Изложенные выше эксперименты свидетельствуют о существовании связи между молекулярной и химической динамикой свободных радикалов, которая может быть описана выражением:

$$\tau_{ex} = \tau_f + \alpha\tau_c, \qquad (8)$$

Таблица 1. Параметры уравнения (8) для реакций внутримолекулярного радикального замещения

Радикал	$\tau_f \times 10^9$, с	α	T, K	Ссылка
II	0	1	263 ± 5	[6]
III	3000	2400	300 ± 5	[7]
IVA	400	600	288	[8]
IVB	300	300	288	[8]
V	0	4	293	[9]
VI,VII	0	7 - 8	200 - 280	[4]
VIII	0.03	0.6 - 1	253	[4]
IX	0.8	1	293	[5]
X	0	240	213 - 293	[5]
XI	0	230	213 - 293	[5]

где τ_f – время химического обмена (химической реакции) в пределе неограниченной молекулярной подвижности (в свободном пространстве), α – безразмерный эмпирический коэффициент.

В последние годы исследовано влияние молекулярной подвижности на ряд реакций внутримолекулярного радикального замещения в радикалах типа I с другими элементоорганическими фрагментами R, где R = $PbPh_3$(V), ZnAcac(VI), CdAcac(VII), Zn(S)SCOBu(VIII), H(IX), NH_2Bu_2 (X), NH_3t-Bu(XI). Для радикалов V - XI получены аналогичные зависимости τ_{ex} от τ_c, поэтому не касаясь деталей ЭПР-эксперимента, обсудим некоторые феноменологические особенности связи между кинетическими параметрами τ_{ex} и τ_c.

Зависимость между τ_{ex} и τ_c для радикала V приведена на рис. 7. Видно, что изменение величины τ_c путем варьирования температуры и изотермического изменения вязкости среды приводит к качественно различной связи между τ_{ex} и τ_c. Удовлетворительная линейная корреляция τ_{ex} и τ_c наблюдается лишь при изотермическом изменении вязкости среды. В случае, когда величина τ_c изменяется при варьировании температуры в широком диапазоне, зависимость между τ_{ex} и τ_c становится нелинейной, причем понижение температуры, как и следовало ожидать, замедляет не только молекулярную подвижность, но и собственно химическую реакцию, поэтому зависимость между τ_{ex} и τ_c становится круче (коэффициент α с понижением температуры растет); для радикала V величина $\tau_f = 0$ ($\tau_f \ll \tau_{ex}$).

В табл. 1 приведены параметры соотношения (8) для радикалов II - XI. Для радикалов V - XI величины τ_c вычислены в предположении, что спектры ЭПР замороженных растворов радикалов соответствуют аксиальной симметрии и параметры анизотропии составляют величину ~ 1 Гс, поэтому приведенные значения α для этих радикалов, в соответствии с уточненными данными для радикалов II, III, могут отличаться, однако различия не превышают порядка величины.

Обсуждаемая в настоящей работе для мономолекулярных процессов линейная корреляция типа (8) ранее была обнаружена для медленных бимолекулярных реакций нитроксильных радикалов [1, 2, 13], для которых хорошо развита методика измерений времен корреляции вращательной подвижности τ_c. Кинетика этих реакций (измерение характерного времени реакции τ_r или константы скорости $k \sim 1/\tau_r$) изучалась путем измерения спада интенсивности спектров ЭПР реагирующих радикалов во времени в условиях, когда начальная концентрация свободных радикалов была много меньше концентрации молекул [M], с которыми свободные радикалы вступали в реакцию, так что реакция протекала в псевдомономолекулярном режиме и характерное время реакции $\tau_r = 1/k[M]$. При этом связь между параметрами τ_r и τ_c также описывалась зависимостью (8).

Таким образом, метод ЭПР является весьма эффективным для изучения особенностей кинетики элементарных реакций в вязких средах, и полученные в настоящее время результаты убедительно показывают существование связи между молекулярной подвижностью (характеризуемой величиной τ_c) и химической реакционной способностью (характеризуемой величинами τ_{ex} или τ_r) как для быстрых внутримолекулярных обратимых реакций, так и для межмолекулярных медленных необратимых химических процессов. В связи с этим возникает необходимость разработки общего подхода для адекватного объяснения зависимости (8) и интерпретации экспериментальных значений параметров данной зависимости.

Очевидно, классическая теория диффузионно-контролируемых реакций, а также теория переходного состояния непригодны даже для качественного объяснения полученных результатов. В обзоре [14] обобщены известные модели элементарных химических реакций в конденсированных средах и показано, что некоторые из них могут быть привлечены для объяснения зависимости между элементарными константами скорости химических реакций и частотами молекулярных движений. Одна из таких моделей, относимых к числу "классических" теорий элементарных химических процессов, – модель Крамерса (см. обзор [14]), в которой элементарный химический процесс рассматривается как диффузионное прохождение потенциального барьера в вязкой среде. При этом известное выражение для константы скорости химической реакции, справедливое в невязкой среде

$$1/\tau_f = \nu_0 \exp(-E/RT),$$

в вязких растворах приобретает вид

$$1/\tau_r = (\beta/\eta)_0 \exp(-E/RT),$$

где η – кинематическая вязкость растворителя, β – параметр, зависящий от частоты нулевых колебаний и размеров реагирующих молекул. Поскольку $\tau_c \sim \eta$, то для характерного времени химической реакции можно получить

$$\tau_r = b\tau_c \exp(E/RT),$$

так что модель Крамерса качественно предсказывает линейную корреляцию между τ_r (или τ_{ex}) и τ_c. Теперь обсудим, насколько эта модель приемлема для количественной (в пределах порядка величин) интерпретации экспериментальных результатов. Очевидно, в случае, когда энергия активации химической реакции $E = 0$, $\tau_r \simeq \tau_c$ и $b \simeq 1$ (в действительности коэффициент b может быть в пределах 0.1 - 10), тогда

$$\tau_r = \tau_c \exp(E/RT). \qquad (9)$$

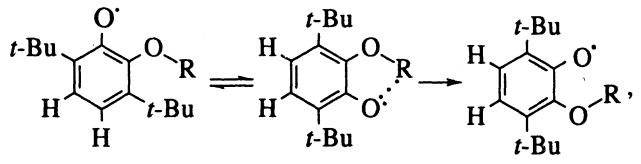
Для проверки соотношения (9) можно использовать экспериментальные результаты, полученные для радикала III (рис. 2). Эффекты химического уширения линий для радикала III наблюдаются и в пределе быстрых молекулярных реориентаций ($\tau_c \to 0$), поэтому время химического обмена $\tau_{ex} = \tau_f$, и можно изучить температурную зависимость времени химической реакции в пределе неограниченной молекулярной подвижности [7]. При этом оказалось, что зависимость τ_f от температуры удовлетворительно описывается законом Аррениуса $\tau_f = \tau_f^0 \exp(E_f/RT)$ с $\tau_f^0 = 0.8 \times 10^{-13}$ с, $E_f = E = 10.6$ ккал/моль. Нормальное значение предэкспоненциального множителя τ_f^0 позволяет сделать вывод о том, что полученное значение энергии активации близко к истинному [14]. Далее из уравнения (9) можно оценить отношение τ_{ex}/τ_c при 300 K, которое составляет $\sim 10^7$. Однако, как следует из данных рис. 2, $\tau_{ex}/\tau_c \sim 10^3 - 10^4$.

Модель Крамерса не может объяснить также слабое различие в константах скорости химических реакций при разных температурах, что отражается в слабой зависимости коэффициента α от температуры (см. табл. 1). Эта модель не объясняет также эффекта нивелировки реакционной способности, обнаруженного для ряда бимолекулярных реакций в вязких средах [15].

Более известная теория реакций переноса электрона в конденсированных средах, разработанная Маркусом [16], также включает время корреляции молекулярной подвижности в конечное выражение для константы скорости, однако в ней рассмотрены лишь реакции электронного переноса в полярных средах, в то время как в настоящей работе – чисто гомолитические процессы в неполярных средах. Тем не менее из теории Маркуса можно принять общую концепцию о необходимости реорганизации молекул растворителя для протекания элементарного химического акта. Такой подход был использован в дальнейшем для создания более общей концепции реорганизации клетки, модели косвенного клеточного эффекта [14]. Основная идея этой модели заключается в том, что даже в случае мономолекулярных гомолитических реакций в неполярной среде для формирования переходного состояния необходимо изменение положения атомов и групп в молекулах окружающих реагенты. Такие молекулярные смещения можно охарактеризовать величиной τ_c.

Предположим, что элементарная химическая реакция в вязкой среде протекает через промежуточное метастабильное состояние, которое соответствует строению активированного комплекса в невязкой среде (свободном пространстве), но достигается через дополнительный энергетический барьер E_c, связанный с необходимостью реорганизации клетки. Для рассматриваемых реакций

внутримолекулярного радикального замещения данную схему можно представить в виде



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* \xrightarrow{k_2} A,$$

где A* соответствует симметричному расположению элементоорганического фрагмента R между двумя атомами кислорода. Такая структура радикала реализуется в результате внутреннего вращения вокруг связи C–O, характеризуемого барьером E_c. Очевидно, энергия активации собственно химической реакции E_f соответствует барьеру смещения фрагмента R между двумя атомами кислорода в симметричной структуре, который необходимо преодолеть независимо от того, находится радикал в плотном окружении молекул растворителя или в свободном пространстве. В приближении метода стационарных концентраций A* для константы скорости можно получить

$$1/\tau_r = k = k_2k_1/k_{-1}(1 + k_2/k_{-1}).$$

Барьер E_c можно оценить как высоту точки пересечения двух параболических кривых по аналогии с [16], тогда

$$E_c = (E_r + E_f)^2/4E_r,$$

где E_r – энергия реорганизации клетки [14]. Обычно $E_f < E_r$, и приближенно можно сделать оценку

$$E_c = E_r/4 + E_f/2.$$

Можно считать, что в случае, когда $E_f \to 0$, константа скорости соответствует частоте вращательных движений, так что

$$1/\tau_c = \nu_0\exp(-E_r/4RT).$$

С другой стороны, для константы скорости химической реакции в свободном пространстве можно записать

$$k_f = 1/\tau_f = \nu_0\exp(-E_f/RT),$$

где ν_0 – универсальный предэкспоненциальный множитель. Из полученных выше уравнений можно найти [14]

$$1/\tau_{ex} = k_f/[1 + (\nu_0k_f)^{1/2}\tau_c] \quad (10)$$

или

$$\tau_{ex} = \tau_f + (\nu_0k_f)^{1/2}\tau_c. \quad (11)$$

Уравнение (11) точно соответствует соотношению (8) с $\alpha = (\nu_0\tau_f)^{1/2} = \exp(E_f/2RT)$. Таким образом, рассматриваемая модель предсказывает линейную связь между τ_{ex} и τ_c так же, как и модель Крамерса, однако в пределе сильно вязких сред ($\tau_c \gg (\tau_f/\nu_0)^{1/2}$) получим

$$\tau_{ex} = \tau_c\exp(E_f/2RT). \quad (12)$$

В отличие от соотношения (9), вытекающее из модели косвенного клеточного эффекта соотношение (12) предсказывает правильный порядок величины для τ_{ex}/τ_c, качественно объясняет как эффект нивелировки реакционной способности, так и слабую температурную зависимость коэффициента α. Значения E_f могут быть найдены из экспериментальных зависимостей τ_{ex} от τ_c при изменении температуры в широком диапазоне [6, 9].

Таким образом, рассмотренная выше модель "реорганизации клетки", несмотря на ее весьма интуитивный и приближенный характер, хорошо описывает феноменологическую зависимость (8). В любом случае экспериментально найденные соотношения могут быть использованы в качестве корреляционных зависимостей, позволяющих оценивать химическую реакционную способность из данных о молекулярной подвижности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грива А.П., Денисова Л.Н., Денисов Е.Т.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. С. 1343.
2. *Грива А.П., Денисова Л.Н., Денисов Е.Т.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 849.
3. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 448 с.
4. *Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Кабачник М.И., Лебедев Я.С.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 4. С. 889.
5. *Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев Я.С.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 10. С. 1377.
6. *Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев Я.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 781.
7. *Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев Я.С.* // Там же. 1990. № 7. С. 1535.
8. *Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев Я.С.* // Там же. 1991. № 2. С. 368.
9. *Рахимов Р.Р., Соложенкин П.М., Жулиев Р.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2281.
10. *Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Прокофьев А.И., Кабачник М.И.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1048.
11. *Bresgunov A.Yu., Dubinskii A.A., Poluektov O.G., Lebedev Ya.S.* // Mol. Phys. 1992. V. 75. N. 5. P. 1123.
12. *Касымбекова З.К., Прокофьев А.И., Ходак А.А. и др.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 3. С. 401.
13. *Lebedev Ya.S.* // Pure and Applied Chem. 1990. V. 62. N. 2. P. 261.
14. *Лебедев Я.С.* // Физическая химия. Современные проблемы. Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1985. С. 220.
15. *Карпухин О.Н.* // Успехи химии. 1978. Т. 57. № 6. С. 1119.
16. *Marcus R.A.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1972. V. 15. P. 641.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.22

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1993 г. Р. И. Пепинов, Г. М. Гусейнов

Азербайджанский научно-исследовательский институт энергетики, Баку

Поступила в редакцию 18.10.91 г.

Экспериментально изучена теплопроводность водного раствора хлористого лития концентрации 1 - 20 масс. % в области 20 - 340°С. Приведены аналитические зависимости теплопроводности и относительного термического сопротивления раствора от температуры, концентрации и относительной плотности раствора.

Процессы переноса в растворах связаны со структурой жидкости и ее изменениями под действием растворенных ионов. Отсутствие информации по явлениям переноса в области высоких температур и давлений ограничивает возможности разработки теорий структуры жидкости. Поэтому высокотемпературные исследования явлений переноса в водных растворах электролитов представляют интерес как для решения практических задач производства, так и для разработки современных представлений о структуре воды и водных растворов.

Исследования теплопроводности водного раствора хлористого лития выполнены в интервалах температур 20 - 340°С, давлений 2 - 14 МПа и концентраций 0 - 20 масс. % относительным методом плоского слоя на двух установках, описанных в работе [1]. Калибровка установок осуществлялась по измерениям теплопроводности воды, постоянная приборов определялась по формуле:

$$\xi = \lambda_в^{[2]}/\lambda_в,$$
$$\lambda_в = q\delta/\Delta T_в - \Delta\lambda_{изл.в}, \quad (1)$$

где $\lambda_в^{[2]}$ – теплопроводность воды по данным [2], q – удельный тепловой поток, δ – толщина слоя жидкости, $\Delta T_в$ – перепад температур в слое воды, $\Delta\lambda_{изл.в}$ – поправка на радиационный перенос тепла в слое воды. Теплопроводность раствора вычислялась по уравнению:

$$\lambda_р = \xi(t)\,(q\delta/\Delta T_р - \Delta\lambda_{изл.р}), \quad (2)$$

где $\Delta T_р$ – перепад температур в слое раствора, $\Delta\lambda_{изл.р}$ – поправка на радиационный перенос тепла в слое раствора.

Поправки на радиационный перенос тепла в слое жидкости определялись по методике Андрианова [3]. Отсутствие конвективного переноса тепла на измерительном участке контролировалось по постоянству значений теплопроводности раствора, измеренных при различных перепадах температур в слое жидкости. Относительная среднеквадратическая погрешность измерения теплопроводности растворов концентрации 1 и 3 масс. % составляла 1.3 - 1.6%, растворов концентрации 5, 10, 15, 20 масс. % – 1.5 - 2.0 % при доверительной вероятности $p = 0.95$.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (3) для водных растворов хлористого лития

i	a_i	b_i
0	9.9181×10^{-3}	8.1225×10^{-5}
1	3.7914×10^{-6}	2.4261×10^{-6}
2	-2.5582×10^{-8}	-1.0109×10^{-8}

Таблица 2. Теплопроводность водного раствора хлористого лития ($\lambda \times 10^3$, Вт/м К) при различных концентрациях (масс. %)

t, °С	1	3	5	10	15	20
20	598	595	591	583	573	561
40	626	623	620	611	600	587
60	647	644	641	631	620	606
80	662	659	655	645	634	620
100	674	671	667	657	645	631
120	680	677	673	663	651	636
140	682	679	675	665	653	639
160	678	675	671	661	650	635
180	672	669	668	656	644	631
200	661	658	655	645	634	622
220	647	643	640	631	621	609
240	627	624	621	612	603	592
260	604	601	598	590	582	572
280	576	573	571	563	556	547
300	543	541	538	532	525	518
320	506	504	502	496	491	485
340	463	461	459	455	450	446

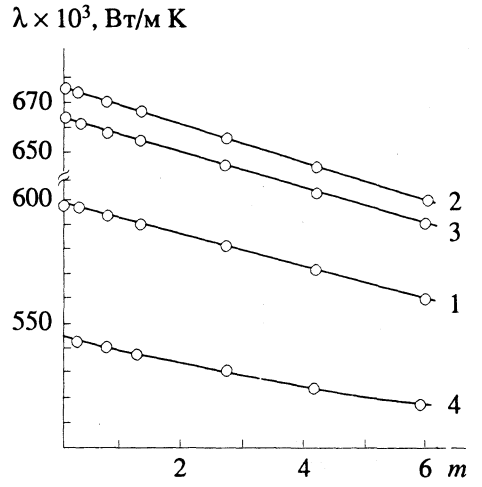


Рис. 1. *Зависимости коэффициента теплопроводности водного раствора хлористого лития от моляльной концентрации при различных температурах: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 300°C.*

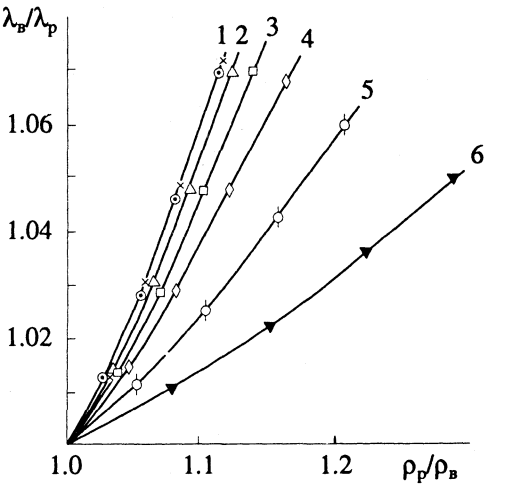


Рис. 2. *Зависимости относительного термического сопротивления от относительной плотности водного раствора хлористого лития при различных температурах: 1 – 25, 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250; 6 – 300°C.*

Исследуемые растворы хлористого лития приготовлялись из бидистиллата и соли марки "ч. д. а.". Контроль концентрации приготовленных растворов осуществлялся пикнометрическим методом с погрешностью ±0.1%. Измерения теплопроводности растворов проводились при давлениях, близких к давлению насыщения. Результаты измерения теплопроводности водного раствора хлористого лития были обработаны на ЭВМ и представлены в следующей форме:

$$\lambda_р = \lambda_в^{[2]}\left(1 - m\sum_{i=0}^{2} a_i t^i - m^2\sum_{i=0}^{2} b_i t^i\right), \qquad (3)$$

где $\lambda_в^{[2]}$ – теплопроводность воды по данным [2], Вт/м К; m – мольная концентрация раствора, моль/кг H_2O; t – температура, °C. Численные значения коэффициентов уравнений (3) для расчета теплопроводности представлены в табл. 1.

Уравнение (3) описывает экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов хлористого лития во всем исследуемом интервале температур и концентраций с отклонением, не превышающим 0.6%. Расчетные значения теплопроводности водного раствора хлористого лития представлены в табл. 2. С ростом концентрации теплопроводность исследованного раствора уменьшается, что показано на рис. 1. Относительное термическое сопротивление раствора ($\lambda_в/\lambda_р$) с ростом концентрации возрастает. На рис. 2 представлена зависимость относительного термического сопротивления от относительной плотности раствора. Данные о плотности водного раствора хлористого лития взяты из работы [4].

Зависимость относительного термического сопротивления от относительной плотности раствора хлористого лития описывается в исследованном интервале температур и концентраций с воспроизводимостью, не превышающей 1.5%, следующим уравнением:

$$\frac{\lambda_в}{\lambda_р} = 1 + (1.566\times10^{-1} + 1.3229\times10^{-4}t - 1.3597\times10^{-6}t^2)\left(\frac{\rho_р}{\rho_в} - 1\right)^{1/2}, \qquad (4)$$

где $\rho_р$ – плотность раствора, $\rho_в$ – плотность воды, t – температура.

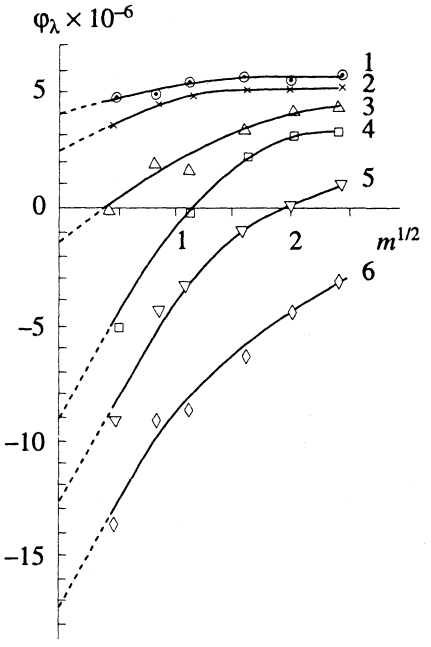


Рис. 3. *Кажущаяся молярная теплопроводность водного раствора хлористого лития при различных температурах: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250°C.*

Исследуя теплопроводность растворов электролитов, авторы работы [5] предложили оценивать влияние ионов растворенного вещества на теплопроводность раствора по величине кажущейся молярной теплопроводности растворенного вещества, определяемой по формуле:

$$\varphi_\lambda = \frac{1}{m}[(1000 + mM)\lambda_р - 1000\lambda_в], \qquad (5)$$

где m – концентрация в молях на 1000 г растворителя, M – молекулярная масса растворенного вещества, $\lambda_р$ – теплопроводность раствора, $\lambda_в$ – теплопроводность растворителя.

Предельная величина кажущейся молярной теплопроводности при бесконечном разбавлении характеризует вклад ионов в общую теплопроводность раствора и определяется подобно другим парциальным свойствам растворов графически в системе координат $\varphi_к$–$m^{1/2}$ [6].

В ряде работ [7, 8] был проделан критический анализ уравнения (5), который показал, что кажущуюся теплопроводность следует отнести к единице объема, а не к единице массы, и уравнение (5) должно иметь вид:

$$\varphi_\lambda = \frac{1}{m}\left[\frac{1000 + mM}{\rho_р}\lambda_р - \frac{1000}{\rho_в}\lambda_в\right]. \qquad (6)$$

Кажущийся молярный объем раствора определяется выражением [6]:

$$\varphi_V = \frac{1000}{m\rho_р\rho_в}(\rho_в - \rho_р) + \frac{M}{\rho_р}. \qquad (7)$$

В таком случае формула для кажущейся теплопроводности аналогична формуле для кажущейся молярной сжимаемости растворов электролитов:

$$\varphi_\lambda = \frac{1000}{m\rho_в}(\lambda_р - \lambda_в) + \lambda_р\varphi_V. \qquad (8)$$

На рис. 3 даны зависимости кажущейся молярной теплопроводности водного раствора хлористого лития, вычисленные по уравнению (8), от $m^{1/2}$ при различных температурах. Экстраполяция зависимости $\varphi_\lambda = f(m^{1/2})$ до значения $m = 0$ позволяет определить величину кажущейся молярной теплопроводности хлористого лития при бесконечном разбавлении φ°_λ, представленную в табл. 3.

Таблица 3. Кажущаяся молярная теплопроводность (φ°_λ, (Вт/м К)($м^3$/моль)) водного раствора хлористого лития при бесконечном разбавлении

t, °C	$\varphi^\circ_\lambda \times 10^{-6}$	t, °C	$\varphi^\circ_\lambda \times 10^{-6}$
25	4.0	150	–9.0
50	2.5	200	–13.0
100	–1.5	250	–17.5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пепинов Р.И., Гусейнов Г.М.* // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 3. С. 605.
2. *Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е.* Теплопроводность жидкостей и газов. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 470.
3. *Андрианов В.Н.* Основы радиационного и сложного теплообмена. М.: Наука, 1972. С. 464.
4. *Пепинов Р.И., Лобкова Н.В., Панахов И.А.* // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 6. С. 1086.
5. *Капустинский А.Ф., Рузавин И.И.* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 3. С. 548.
6. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 625.
7. *Корягина Т.Н.* Теплопроводность водных растворов галогенидов щелочных металлов: Дис. ... канд. хим. наук : Минск: Хим.-технолог. ин-т, 1973. 120 с.
8. *Литвиненко Н.В.* Теплопроводность водных растворов электролитов и ее связь со структурой воды: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Днепропетровск: ДГУ, 1967. 209 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ОКСИДОВ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА $Me_2O_3 \cdot SiO_2$

© 1993 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 27.01.92 г.

Методами непрерывной статической релаксации и молекулярной динамики построена серия ионных моделей сложных оксидов состава $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ и простых оксидов Me_2O_3 с ионами Me^{3+} различного размера. Рассчитаны термодинамические характеристики оксидов при 0 и 2000 K и избыточные термодинамические функции растворов при 2000 K. Установлено, что изменение энтропии при образовании сложного оксида из простых составляет 5 - 6 Дж/(г-ион K) для ионов Me^{3+} меньшего размера и убывает до ~1 Дж/(г-ион K) в случае более крупных ионов Me^{3+}.

Термодинамические характеристики оксидных систем известны, как правило, с меньшей точностью, чем аналогичные свойства металлических систем. Поэтому особый интерес представляет их расчет методом компьютерного моделирования. В молекулярно-динамических исследованиях удается довольно легко получить такие характеристики моделей, как энергию и объем при заданном давлении (или давление при заданном объеме). Однако, другие не менее важные свойства – энтропия, энергии Гельмгольца и Гиббса – рассчитываются очень редко. Для однокомпонентных систем энергию Гельмгольца A можно рассчитать, зная уравнение состояния $p = p(V, T)$ (p – давление, V – объем, T – температура) и учитывая термодинамическую формулу $p = -(\partial A/\partial V)_T$. При расчетах используется известная из статистической механики функция $A_{ид}(V, T)$ для идеального газа. Очевидно,

$$A(V, T) - A_{ид}(V, T) = -\int_V^\infty [p(V, T) - NkT/V]\, dV. \quad (1)$$

Отсюда можно найти $A(V, T)$ и затем энтропию (дифференцированием по T). Следует лишь отметить, что получение функции $p(V, T)$ в интервале от фактической плотности до сильно разреженного состояния, когда вещество ведет себя почти как идеальный газ, требует большого времени вычислений, и работ такого рода мало. Можно упомянуть, например, систему с потенциалом Леннард-Джонса [1] и железо с потенциалом Пака–Доямы [2]. Еще более трудной является задача вычисления энергий Гельмгольца и Гиббса двухкомпонентных жидких растворов.

В настоящей работе предложен другой, довольно удобный метод расчета избыточных термодинамических функций растворов. Рассмотрим случай, когда потенциальная энергия системы N частиц может быть записана в виде суммы

$$U = u_0(r_1, r_2, \ldots, r_N) + \lambda u_1(r_1, r_2, \ldots, r_N), \quad (2)$$

где u_0 и u_1 – известные функции координат, а λ – варьируемый параметр. Рассматривая конфигурационную сумму состояний $Z_{конф}$ системы с взаимодействием (2), легко показать, что

$$(\partial \ln Z_{конф}/\partial \lambda)_{V,T} = -\langle u_1 \rangle / kT, \quad (3)$$

где $\langle u_1 \rangle$ – среднее по Гиббсу (т.е. термодинамическое) значение вклада от энергии взаимодействия u_1 в энергию системы в макроскопическом состоянии с заданным λ. Поскольку конфигурационная энергия Гельмгольца $A_{конф} = -kT \ln Z_{конф}$, то

$$(\partial A/\partial \lambda)_{V,T} = \langle u_1 \rangle. \quad (4)$$

Здесь $\langle u_1 \rangle$ зависит, конечно, и от λ, но не непосредственно, а через структуру системы. Из (4) следует, что при переходе системы из состояния с λ_1 в состояние с λ_2 при постоянных объеме и температуре энергия Гельмгольца изменяется на

$$\delta A_\lambda = A(\lambda_2) - A(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle \lambda u_1 \rangle d\ln \lambda, \quad (5)$$

где $\langle \lambda u_1 \rangle$ – среднее по Гиббсу значение энергии $\lambda u_1(r_1, r_2, \ldots, r_N)$, вычисленной в компьютерном эксперименте для всех промежуточных состояний. Аналогично, если переход от λ_1 к λ_2 осуществляется изобарно, то можно рассчитать изменение энергии Гиббса

$$\delta G_\lambda = G(\lambda_2) - G(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle \lambda u_1 \rangle d\ln \lambda. \quad (6)$$

Ранее этот метод был применен в работе [3] для анализа избыточных термодинамических

Таблица 1. Характеристики моделей оксидов $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ при 2000 K (N = 496)

B_{13}, эВ	l, нм	p, ГПа	E_i, кДж/г-ион				U_{13}, кДж/г-ион	V/N, см^3/г-ион	$\Delta V_{обр}$, см^3/моль	$\Delta E_{обр}$, кДж/моль
			$-E_{кул}$	$E_{отт}$	$E_{тепл}$	$-E_{полн}$				
580.0	1.9600	~0	4927.0	1033.0	24.9	3869.1	661.1	9.14	−0.52	−27.4
800.0	1.9768	~0	4568.7	863.5	24.8	3680.4	511.6	9.38	0.79	8.7
1479.86	1.9280	~0	4119.8	681.7	25.4	3414.0	343.4	8.70	3.82	24.6
2114.2	1.9788	~0	3963.2	639.4	24.9	3298.9	289.6	9.42	4.18	15.2
3500.0	1.9700	~0	3769.3	573.1	24.9	3171.3	229.3	9.28	−0.44	−14.9
5000.0	2.0390	~0	3671.1	547.4	24.8	3098.8	202.0	10.29	0.50	−39.9

Примечание: 1 моль $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ содержит 4 г-иона. При расчете $\Delta E_{обр}$ использованы сглаженные значения энергии Me_2O_3 из табл. 4.

функций гомологического ряда $2MeO \cdot SiO_2$ (Me = = Mg, Ca, Sr, Ba) и показал довольно высокую эффективность. В настоящей работе построена серия компьютерных моделей оксидов $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ и Me_2O_3 и проанализированы их термодинамические характеристики.

Выбор парных потенциалов и построение моделей на ЭВМ. Парные потенциалы выбрали в форме Борна–Майера:

$$u_{ij}(r) = z_i z_j e^2/r + B_{ij}\exp(-r/\rho_{ij}). \quad (7)$$

Здесь r – расстояние между центрами ионов i и j, z_i – заряд иона в единицах элементарного заряда e, B_{ij} и ρ_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек. Как было показано ранее [4], все значения ρ_{ij} можно принять равными 29 пм. Выберем нумерацию: Me – 1, Si – 2, O – 3. Взаимодействием пар одноименных зарядов 11 и 12 можно пренебречь, так что $B_{11} = B_{12} = 0$, далее $B_{22} = 2055.38$ [5] и $B_{33} = = 1500.0$ эВ [5]. Для взаимодействия Si–O принято $B_{23} = 1729.50$ эВ [4, 6]. Все перечисленные пары ионов дают вклады в член $u_0(r_1, r_2, \ldots, r_N)$ в выражении (2). Вклады от пар 13 образуют член $\lambda u_1(r_1, r_2, \ldots, r_N)$ в (2). Поскольку все ρ_{ij} = const, то роль варьируемого параметра λ играет коэффициент B_{13}.

Для серии $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ в качестве Me были выбраны бор, алюминий, железо, а также три гипотетических объекта. Система B_2O_3–SiO_2 исследована ранее методами молекулярной динамики (МД) и непрерывной статической релаксации (НСР) [7]. Для пар B–O было подобрано значение $B_{13} = 800.0$ эВ, позволяющее получить хорошее согласие по структуре боросодержащих стекол [8]. Система Al_2O_3–SiO_2 исследована в [6] при значении $B_{13} = 1479.86$ эВ. Для системы Fe_2O_3–SiO_2 в [9] использована величина $B = 2114.20$ эВ, рассчитанная по параметру решетки кристаллического Fe_2O_3. Однако при этом получается немного заниженное расстояние Fe^{3+}–O^{2-} (0.192 вместо 0.198 нм). Поэтому в настоящей работе значение B_{13} увеличено до 2453.0 эВ. При этом получается расстояние Fe^{3+}–O^{2-} в стеклах, совпадающее с дифракционными данными (0.198 - 0.199 нм).

Построение моделей вели методами НСР при $T = 0$ или МД при $T = 2000$ K. Модели находились в основном кубе с периодическими граничными условиями и содержали ~500 ионов. Аналогично работам [8, 10], при расчетах применялся метод Эвальда–Ансена для учета дальнодействующего кулоновского взаимодействия. Обычно вначале строили модель стекла при $T = 0$ методом НСР с переменной длиной шага: от 50 пм вначале до 2 пм в конце релаксации. Затем модель "разогревали" до 2000 K методом МД и проводили компьютерный отжиг. После этого модель снова "охлаждали" до абсолютного нуля методом НСР, чтобы проверить наличие гистерезисных явлений. Длину ребра куба выбирали так, чтобы давление системы было как можно ближе к нулю. В процессе молекулярно-динамической релаксации давление флуктуирует с амплитудой ±0.4 ГПа, так что плотность при $p = 0$ можно определить с ошибкой ~2 - 3%.

Основные характеристики построенных моделей приведены в табл. 1, где указаны длина ребра основного куба 1, давление p, вклады в энергию (кулоновский $E_{кул}$, вклад от отталкивания ионных оболочек $E_{отт}$, тепловой вклад $E_{тепл}$ и полная энергия $E_{полн}$) и средняя энергия U_{13} взаимодействия пар 13, которая представляет собой среднее значение $\langle \lambda u_1 \rangle$ в выражении (2). Кроме упомянутых выше компонентов (B, Al, Fe) были выбраны еще три гипотетических элемента, для которых $B_{13} = 580$, 3500 и 5000 эВ.

Для дальнейших расчетов избыточных термодинамических величин растворов состава $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ необходимы соответствующие данные для простых оксидов Me_2O_3 с теми же значениями B(Me–O), а также чистого SiO_2. Характеристики построенных аналогичным способом мо-

Таблица 2. Характеристики моделей оксидов Me_2O_3 при 2000 K (N = 500)

B_{13}, эВ	l, нм	p, ГПа	E_i, кДж/г-ион				U_{13}, кДж/г-ион	V/N, см^3/г-ион
			$-E_{кул}$	$E_{отт}$	$E_{тепл}$	$-E_{полн}$		
580.0	1.9765	~0	4877.4	1124.1	24.9	3728.4	1028.9	9.30
800.0	1.9665	~0	4332.9	866.4	24.9	3441.6	827.2	9.16
1479.86	1.7863	~0	3603.6	564.2	24.8	3014.5	543.6	6.86
2114.2	1.8700	~0	3347.5	487.4	24.9	2835.1	466.8	7.87
2453.0	1.9160	~0	3250.5	459.2	25.0	2766.2	442.0	8.47
3500.0	1.9900	~0	3040.1	401.2	25.0	2614.0	390.0	9.49
5000.0	2.073	−0.5	2861.9	349.8	24.9	2487.1	342.5	10.73

делей простых оксидов Me_2O_3 [11] приведены в табл. 2.

Расчет термодинамических свойств оксидов $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ при 2000 K. Для модели чистого SiO_2 (N = 249) при 2000 K ранее были получены значения V/N = 9.10 см^3/г-ион и $E_{полн}$ = = −4048.7 кДж/г-ион [5]. Для большей модели с N = 498 при 2000 K получается соответственно 9.22 см^3/г-ион и −4089.2 кДж/г-ион. Учитывая эти величины и данные табл. 1, 2, можно рассчитать изменения объема и энергии при образовании 1 моля сложного оксида (т.е. 4 г-ионов) из 2.5 г-ионов Me_2O_3 и 1.5 г-ионов SiO_2. Эти величины представлены в табл. 1. Можно видеть, что изменение объема $\Delta V_{обр}$ сравнительно невелико для $B_2O_3 \cdot SiO_2$, затем с ростом B_{13} увеличивается до ~4.0 см^3/моль, а далее снова убывает. Разброс значений $\Delta V_{обр}$ при больших B_{13} объясняется отмеченной выше случайной ошибкой определения нормального объема оксида, которая составила у нас 1 - 2%.

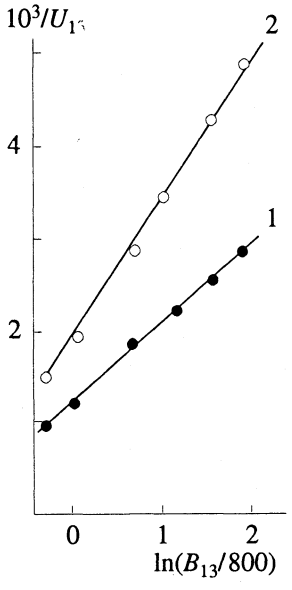


Рис. 1. *Зависимость вклада в энергию U_{13} от ln λ при 2000 K; 1 – простые оксиды Me_2O_3, 2 – оксиды $Me_2O_3 \times SiO_2$.*

Значения $\Delta E_{обр}$ сложных оксидов сравнительно невелики (см. табл. 1) и составляют всего 0.3 - 0.8% от полной энергии оксида. Тем не менее, точность компьютерного расчета достаточно высока, чтобы случайный разбос не исказил общую тенденцию изменения $\Delta E_{обр}$ с ростом B_{13}. Эта зависимость имеет максимум при $B_{13} \cong 2000$ эВ. Все сложные оксиды с $800 \le B_{12} \le 2114$ эВ образуются из простых с поглощением теплоты. Для оксида $B_2O_3 \cdot SiO_2$ эффект этот очень невелик – всего 2.0 кДж/г-ион. Относительное изменение объема здесь также довольно мало (0.79/(4 × 9.38) = 0.021), так что данный оксид по указанным двум признакам ведет себя как почти идеальный двухкомпонентный раствор.

Аналогичный результат получается при анализе фазовой диаграммы системы B_2O_3–SiO_2.[12]. Эта диаграмма принадлежит к простому эвтектическому типу, и можно рассчитать термодинамическую активность SiO_2 вдоль кривой ликвидуса по уравнению

$$\ln a_2 = (\Delta H_{пл2}/R)\,(T_{пл2}^{-1} - T_{л}^{-1}). \qquad (8)$$

Здесь $\Delta H_{пл2}$ = 8.54 кДж/моль [13] – теплота плавления чистого SiO_2 (кристобалита), $T_{пл2}$ = 1943 K – его температура плавления и $T_л$ – температура ликвидуса. При расчетах по формуле (8) стандартным состоянием является жидкий переохлажденный SiO_2. С помощью фазовой диаграммы и формулы (8) получаются следующие значения γ_2 (γ_2 – коэффициент активности SiO_2, x_2 – мол. доли SiO_2):

$T_л$, K	1943	1653	1393	1248	1123
x_2	1.0	0.90	0.80	0.70	0.60
a_2	1.0	0.91	0.81	0.74	0.68
γ_2	1.0	1.01	1.01	1.06	1.13

Из приведенных данных видно, что растворы B_2O_3–SiO_2 действительно очень близки к идеаль-

Таблица 3. Полная энергия, вклады U_{13} и термодинамические функции некристаллических оксидов $Me_2O_3 \times SiO_2$ при 2000 K (кДж/г-ион)

B_{13}, эВ	λ	$-E_{полн}$	U_{13}	δE_λ	δG_λ	$T\delta S_\lambda$
580.0	−0.3216	3869.1	661.1	−188.7	−186.6	−2.1
800.0	1.00	3680.4	511.6	0	0	0
1479.9	1.8499	3414.0	343.4	266.4	256.6	9.8
2114.2	2.6428	3298.9	289.6	381.5	368.9	12.6
3500.0	4.3750	3171.3	229.3	509.1	498.7	10.4
5000.0	6.2500	3098.8	202.0	581.6	575.6	6.0

ным, по крайней мере, при температурах свыше 1300 K. Компьютерный расчет согласуется с этим выводом.

Теперь можно перейти к расчету изменений энергии Гиббса δG_λ по формуле (6). Определим параметр λ по формуле $\lambda = B_{13}/800$ эВ. На рис. 1 изображены зависимости энергии U_{13} от ln λ для простых оксидов Me_2O_3 и сложных $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ при 2000 K. Уменьшение U_{13} (кДж/г-ион) объясняется тем, что с ростом B_{13} увеличивается расстояние между ионами Me^{3+} и O^{2-} и ослабляется их взаимодействие. Зависимости U_{13} (кДж/г-ион) от $y = \ln \lambda$ можно с помощью метода наименьших квадратов аппроксимировать выражениями:

для Me_2O_3 [11]

$$U_{13} = 802.40\,(1 + 0.73318y - 0.00257y^2)^{-1}, \quad (9)$$

для $Me_2O_3 \cdot SiO_2$

$$U_{13} = 508.76\,(1 + 0.74358y + 0.048634y^2)^{-1} \quad (10)$$

со стандартными отклонениями, равными соответственно 5.72 и 1.49 кДж/г-ион. Эти отклонения примерно равны величине флуктуационных колебаний вкладов U_{13} в энергию оксидов, происходящих в процессе молекулярно-динамического эксперимента. Для простых оксидов Me_2O_3 указанные колебания больше, поскольку там пары Me–O дают ~95% всей энергии отталкивания ионных оболочек (см. табл. 2), а у сложных оксидов эта доля гораздо меньше (~37 - 60%, см. табл. 1).

Так как вклад U_{13} представляет собой подынтегральную функцию $\langle \lambda u_1 \rangle$ в (6), то остается лишь проинтегрировать выражения (9) и (10), чтобы получить $\delta G_\lambda = G(\lambda) - G\ (\lambda = 1)$. Результаты вычислений приведены в табл. 3, 4. Там же даны значения $\delta E_\lambda = E_{полн}(\lambda) - E_{полн}(\lambda = 1)$. С ростом B_{13} величины δE_λ и δG_λ возрастают как у простых, так и у сложных оксидов, и достигают нескольких сот кДж/г-ион. Этот результат понятен и объясняется увеличением расстояния Me–O с ростом

Таблица 4. Полная энергия, вклады U_{13} и термодинамические функции некристаллических оксидов Me_2O_3 при 2000 K (кДж/г-ион)

B_{13}, эВ	$-E_{полн}$	U_{13}	δE_λ	δG_λ	$T\delta S_\lambda$
580.0	3726.1	1028.9	−287.4	−294.3	6.9
800.0	3438.6	827.2	0	0	0
1479.9	3018.7	543.6	419.9	405.5	12.4
2114.2	2830.8	466.8	607.8	589.0	18.8
2453.0	2761.7	442.0	676.9	656.7	20.2
3500.0	2614.6	390.0	824.1	803.3	20.8
5000.0	2488.6	342.5	950.0	933.2	16.8

Примечание. Значения $E_{полн}$ и U_{13} сглажены [11].

B_{13}, что приводит к увеличению алгебраического значения кулоновской энергии и соответственно полной энергии оксида.

Зная δE_λ и δG_λ, можно рассчитать изменение энтропийного вклада

$$T\delta S_\lambda = \delta E_\lambda + p\delta V_\lambda - \delta G_\lambda . \quad (11)$$

Член с $p = 0$ выпадает. Значения $T\delta S_\lambda$, найденные по формуле (11), также приведены в табл. 3, 4. Интересно, что для простых оксидов переход от $B_{13} = 800$ эВ к 2453 эВ, т.е. от B_2O_3 к Fe_2O_3, приводит к заметному росту энтропии (на 20200/2000 = = 10.1 Дж/(г-ион K)), а дальнейшее увеличение B_{13} мало влияет на конфигурационную энтропию оксида. Наиболее вероятной причиной этого является переход от слоистой структуры B_2O_3 с координационным числом z(B–O) = 3.0 к менее упорядоченной структуре оксидов Me_2O_3 со средними координационными числами $\bar{z}$(Me–O) > 4. Например, в случае Al_2O_3 значение $\bar{z}$(Al–O) = 4.50 [8], а в гипотетическом оксиде с $B_{13} = 3500$ эВ у нас получается $\bar{z}$(Me–O) = 5.51. В случае сложных оксидов величина $T\delta S_\lambda$ зависит от B_{13} немонотонно, проходя через максимум (см. табл. 3).

Таблица 5. Изменения термодинамических функций при образовании сложных оксидов $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ из простых при 2000 K (энергии – в кДж/г-ион, изменения энтропии – в Дж/(г-ион K))

B_{13}, эВ	$\delta\Delta E_{обр}$	$\delta\Delta G_{обр}$	$T\delta\Delta S_{обр}$	$\delta\Delta S_{обр}$	$\Delta S_{обр}$
580.0	–9.0	–2.7	–6.3	–3.2	–1.8
800.0	0	0	0	0	1.4
1479.9	4.0	3.2	0.8	0.4	1.8
2114.2	1.6	0.8	0.8	0.4	1.8
3500.0	–5.9	–3.4	–2.5	–1.2	0.2
5000.0	–12.2	–7.6	–4.6	–2.3	–0.9

Рассчитаем изменения избыточных термодинамических величин для процесса образования сложного оксида из простых

$$Me_2O_3 + SiO_2 = Me_2O_3 \cdot SiO_2.$$

Для энергии Гиббса получаем

$$\Delta G_{обр} = G(Me_2O_3 \cdot SiO_2) - G(Me_2O_3) - G(SiO_2).$$

Отсюда изменение $\delta\Delta G_{обр}$ вследствие изменения параметра λ равно:

$$\delta\Delta G_{обр} = \Delta G_{обр}(\lambda_2) - \Delta G_{обр}(\lambda_1) = 8\delta G_\lambda(Me_2O_3 \cdot SiO_2) - 5\delta G_\lambda(Me_2O_3), \quad (12)$$

причем все δG_λ в правой части (12) рассчитаны на 1 г-ион оксида, а величина в левой части – на 8 г-ионов оксида. Аналогично определяются и $\delta\Delta E_{обр} = \Delta E_{обр}(\lambda_2) - \Delta E_{обр}(\lambda_1)$. Кроме того, $T\delta\Delta S_{обр} = \delta\Delta E_{обр} - \delta\Delta G_{обр}$. Результаты расчетов приведены в табл. 5 в кДж/г-ион сложного оксида.

Характерной особенностью полученных данных является то, что и $\delta\Delta E_{обр}$, и $\delta\Delta G_{обр}$ весьма невелики по сравнению с самими δE_λ и δG_λ; изменения $\delta\Delta S_{обр}$ не превышают 3.2 Дж/(г-ион K). Следовательно, избыточные термодинамические величины сложных оксидов довольно слабо зависят от B_{13}. Чтобы перейти от изменений $\delta\Delta S_{обр}$ к самим $\Delta S_{обр}$, требуется знать фактическое значение $\Delta S_{обр}$ хотя бы при одном значении B_{13}. Выше мы отметили, что растворы B_2O_3–SiO_2 очень близки к идеальным. Поэтому для них величину $\Delta S_{обр}$ можно рассчитать по известной формуле (x_1 и x_2 – мольные доли компонентов):

$$\Delta S_{обр} = -Nk(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

При $x_1 = x_2 = 0.5$ получаем $\Delta S_{обр} = 5.76$ Дж/(моль K). Прибавляя эту величину ко всем изменениям $\delta\Delta S_{обр}$, находим значения $\Delta S_{обр}$ сложных оксидов из простых (см. табл. 5). Характерно то, что при небольших B_{13} ($\leq$2115 эВ) величина $\Delta S_{обр}$ реальных оксидов составляет ~1 Дж/(г-ион K) и немного убывает с увеличением B_{13}, т.е. с ростом размеров иона Me^{3+}. По нашим данным, аналогично ведет себя и $\Delta S_{обр}$ для гомологического ряда $2MeO \cdot SiO_2$ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) [3, 14].

Такое сходство поведения энтропии в двух различных сериях оксидов ($Me_2O_3 \cdot SiO_2$ и $2MeO \cdot SiO_2$) позволяет предположить, что величина $\Delta S_{обр}$ определяется чисто структурными факторами, а именно, изменением координации ионов кислорода вокруг иона Me^{2+} или Me^{3+}. Изменения размеров иона Me приводят к изменениям полной энергии порядка сотен кДж/г-ион и значительно превосходят величины $\Delta E_{обр}$ сложного оксида. Поэтому весьма вероятно, что значения $\Delta S_{обр}$ определяются преимущественно размером иона Me и мало чувствительны к наличию дополнительных вкладов в энергию, не учитываемых в потенциале (7). Если это справедливо, то изменение энтропии при образовании сложных оксидов можно предсказывать, используя данные о структуре оксидов (о расстоянии Me–O).

Очевидно, гипотетические оксиды с $B_{13} = 3500$ и 5000 эВ моделируют какие-то реальные объекты. Рассмотрим полученные при компьютерном моделировании расстояния Me^{3+}–O^{2-}($r_1(13)$). В наших моделях сложных оксидов при 2000 K они равны:

B_{13}, эВ	800.0	1479.9	2114.2	3500.0	5000.0
$r_1(13)$, пм	135	169	188	212	228

Ионные радиусы по Полингу для ионов O^{2-}, B^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+} равны соответственно 140, 20, 50 и 67 пм. Следовательно, фактические расстояния ($r_1(13)$) в жидких оксидах $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ систематически меньше на ~20 пм, чем сумма радиусов ионов. Тогда система с $B_{13} = 3500$ эВ должна моделировать оксиды с радиусом иона Me^{3+} около 92 пм. Это могут быть оксиды иттрия (r = 93 пм) или таллия (95 пм). Случай B_{13} = 5000 эВ отвечает радиусу иона Me^{3+} около 108 пм, что близко к радиусу иона лантана (115 пм).

Итак, изменения энтропии при образовании силикатов $Me_2O_3 \cdot SiO_2$ из простых оксидов при 2000 K составляют ~1 Дж/(г-ион K) в случае ионов Me небольшого размера с радиусами $\lesssim$70 пм (B^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) и слабо уменьшаются (до –1 Дж/(г-ион K)) в случае более крупных ионов с радиусами свыше 90 пм (Y, Tl, La). Полученный результат обусловлен, видимо, структурными факторами и поэтому не должен существенно зависеть от фактической теплоты образования сложного оксида из простых. Это необходимо отметить потому, что фактическая теплота образования может отличаться от найденной в компьютерном эксперименте вследствие недостаточной

адекватности парного потенциала Борна–Майера (7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verlet L., Weis J.-J.* // Phys. Rev. 1972. V. A5. N. 2. P. 939.
2. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3166.
3. *Белащенко Д.К., Гопенгауз И.Е., Островский О.И.* // Там же. 1992. Т. 66. № 7. С. 1753.
4. *Woodcock L.V., Angell C.A., Cheeseman P.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N. 4. P. 1565.
5. *Белащенко Д.К., Гопенгауз И.Е., Грищенко А.Б., Островский О.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 3. С. 47.
6. *Белащенко Д.К., Федько А.Д.* // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 1. С. 108.
7. *Белащенко Д.К., Федько А.Д.* // Там же. 1992. Т. 28. № 8. С. 1682.
8. *Белащенко Д.К.* // Там же. 1991. Т. 27. № 10. С. 2127.
9. *Белащенко Д.К.* // Там же. 1992. Т. 28. № 10 - 11. С. 2156.
10. *Белащенко Д.К.* // Там же. 1990. Т. 26. № 1. С. 172.
11. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 5.
12. Атлас шлаков / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. 207 с.
13. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
14. *Belashchenko D.K., Gopengauz I.E., Grytsenko A.B., Ostrovskij O.I.* // J. Iron and Steel Inst. Japan. 1992. V. 32. N. 9. P. 990.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.183

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 1993 г. А. А. Давыдов, А. А. Ефремов, Ю. Д. Панкратьев

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 21.01.92 г.

С помощью сочетания методов ИК-спектроскопии и адсорбционной микрокалориметрии изучены теплоты образования комплексов CO с координационно ненасыщенными катионами поверхности ряда оксидных катализаторов. Сделана попытка установления взаимосвязи спектральных параметров комплексов (ν(CO)) с теплотами адсорбции CO и природой связи "катион–оксид углерода". Проведена оценка коэффициентов экстинкции для карбонильных комплексов.

Сочетание калориметрических методов с адсорбционными может дать весьма важную информацию о химии поверхности – оценить энергетику взаимодействия, число активных центров, подвижность адсорбционных слоев и т.п. Следует, однако, заметить, что перечисленные методы дают лишь суммарные сведения о скоростях адсорбции, заполнениях поверхности, теплотах адсорбции, тогда как хорошо установлено, что адсорбция молекул, как правило, протекает с образованием нескольких форм. Очевидно, что каждый тип поверхностного соединения (ПС) имеет свои характеристики и образуется с участием определенного центра поверхности. Определение первых и выявление второго имеет важное значение.

В связи с этим на первое место выдвигаются физические методы исследования, поскольку необходимо выбрать способы проведения экспериментов и объекты исследования, на поверхности которых реализуется одна или, максимум, две формы адсорбции (например, обратимая и необратимая). Одним из таких методов может быть ИК-спектроскопия адсорбированных молекул. Действительно, в [1 - 4] была показана перспективность сочетания метода ИК-спектроскопии с адсорбционными и калориметрическими методами для установления термодинамических характеристик процесса образования комплексов на оксидных катализаторах.

В [1] были измерены теплоты адсорбции CO на ряде катионов металлов поверхности оксидных систем, в случае которых по данным ИК-спектроскопии реализовывалась только одна форма адсорбции типа Me^{n+}–CO.

В данной работе продолжено исследование этих систем с целью:

1) получения более детальной информации как о поверхностных карбонильных комплексах, так и о свойствах оксидных систем – имеются в виду комплексообразующая способность катионов и число активных центров на поверхности исследуемых систем; 2) развития возможностей ИК-спектроскопии для получения этих характеристик непосредственно из ИК-спектроскопических измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны системы (табл. 1), на поверхности которых при адсорбции CO при 298 K образуются лишь карбонильные комплексы, что устанавливали по ИК-спектрам [2]. В ИК-спектрах им соответствуют полосы поглощения (п.п.) в области 2080 - 2200 $см^{-1}$ (см. табл. 1). Образования карбонатов ИК-спектроскопически обнаружено не было. Образцы перед адсорбцией CO подвергали окислительной обработке в O_2 при 723 K, а Pt/Al_2O_3 – восстановительной обработке в H_2 также при 723 K с последующим вакуумированием при этой же температуре.

Микрокалориметрические измерения проводили на обычной адсорбционной установке с рабочим объемом 250 $см^3$. Тепловые эффекты регистрировали калориметром Кальве, чувствительность которого составляет 10^{-5} K. Используемые навески образцов составляли, как правило, 0.5 - 1.0 г. Условия предварительной обработки были такими же, как и при спектральных исследованиях.

Максимальная ошибка при измерении дифференциальных теплот адсорбции обычно не превышала 4%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции CO. Измерения адсорбции CO на оксидах Cu_2O/Al_2O_3, Ag_2O/Al_2O_3, TiO_2, ZnO и NiO–MgO–MoO_3

Таблица 1. Некоторые характеристики карбонильных комплексов, образующихся на поверхности оксидных систем

Адсорбент	Me^{n+}	ν(CO)	$Q_{адс}$	$\varepsilon \times 10^{19}$	N
ZnO	Zn^{2+}	2190	44	0.6	5.2×10^{18}
TiO_2	Ti^{4+}	2190	44	1.4*; 1.6	1.6×10^{19}
$NiO–MgO–MoO_3$	Ni^{2+}	2190	44	2.0	5.1×10^{18}
$CoO–MgO–MoO_3$	Co^{2+}	2190	44	1.7	6.6×10^{18}
Ag_2O/Al_2O_3	Ag^{1+}	2170	53	12.8	2.0×10^{19}
Cu_2O/Al_2O_3	Cu^{1+}	2130	71	12.2; 6.7*	9.3×10^{19}
Pt/Al_2O_3	Pt^0	2080	120(4)	20.5*	2.4×10^{21}

Примечание. Me^{n+} *– центр адсорбции;* ν(CO) *– частоты колебаний молекул CO в комплексе Me–CO,* $см^{-1}$; $Q_{адс}$, *кДж/моль;* ε, $см^2$/*молек;* N *– число активных центров, приходящихся на 1 г катализатора.*

Таблица 2. Некоторые адсорбционные и термодинамические характеристики изученных систем

Адсорбент	$K_{адс}$	$-\Delta\tilde{G}_1^\circ$	$Q_{адс}$	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$
ZnO	1.3 ± 0.1	0.63 ± 0.19	44 ± 2	148 ± 6
TiO_2	1.3 ± 0.1	0.63 ± 0.19	44 ± 2	148 ± 6
$NiO–MgO–MoO_3$	1.2 ± 0.1	0.41 ± 0.21	44 ± 2	148 ± 6
Ag_2O/Al_2O_3	3.0 ± 0.2	2.68 ± 0.17	53 ± 2	172 ± 7
Cu_2O/Al_2O_3	124.0 ± 2.0	11.74 ± 0.04	71 ± 3	201 ± 10

Примечание. $K_{адс}$, $(мм\ рт.\ ст.)^{-1}$; $\Delta\tilde{G}_1^\circ$, $Q_{адс}$, *кДж/моль;* $\Delta\bar{S}_1^\circ$, *кДж/моль K.*

показали, что изотермы хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Обработка полученных изотерм адсорбции в координатах $1/a–1/p$, где a – число адсорбированных микромолей CO на грамм катализатора, p – равновесное давление в мм рт. ст., свидетельствует о том, что экспериментальные точки укладываются на прямую (за исключением первых точек каждой изотермы) с коэффициентом корреляции 0.93 - 0.97. По построенным в таких координатах изотермам адсорбции методом наименьших квадратов были рассчитаны емкости монослоев исследованных оксидных систем и константы адсорбционных равновесий ($K_{адс}$).

Следует отметить, что адсорбция CO на этих системах носит обратимый характер, так как изотермы, полученные в циклах адсорбции, совпадают с изотермами в циклах десорбции. Причем, полная обратимость для Ag_2O/Al_2O_3, TiO_2, ZnO и $NiO–MgO–MoO_3$ наблюдается при 293 K, тогда как для Cu_2O/Al_2O_3 полная десорбция CO происходит при 393 K, что указывает на более прочную связь адсорбированного CO.

Вычисленные значения $K_{адс}$ были использованы для определения изменения свободной энергии процесса образования адсорбционных карбонильных комплексов (табл. 2).

Дифференциальные теплоты адсорбции CO на изученных оксидах в зависимости от заполнения поверхности (θ) представлены на рис. 2. Видно, что теплоты адсорбции при $\theta > 0.2$ остаются постоянными и для ZnO, TiO_2 и $NiO–MgO–MoO_3$ равными 44 кДж/моль, а для Ag_2O/Al_2O_3 и Cu_2O/Al_2O_3 равными 53 и 71 кДж/моль соответственно (эти данные и приведены в табл. 1).

Повышенные теплоты адсорбции при малых заполнениях связаны, по-видимому, с некоторой энергетической неоднородностью центров адсорбции, однако необходимо указать, что 80 - 90%

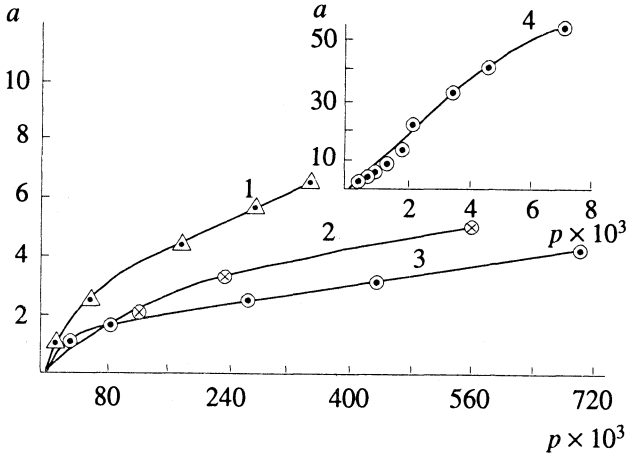


Рис. 1. *Изотермы адсорбции CO (a, мкмоль; p, мм рт. ст.) при комнатной температуре на: 1 –* TiO_2, *2 –* $NiO–MgO–MoO_3$, *3 –* $CoO–MgO–MoO_3$, *4 –* Cu_2O/Al_2O_3.

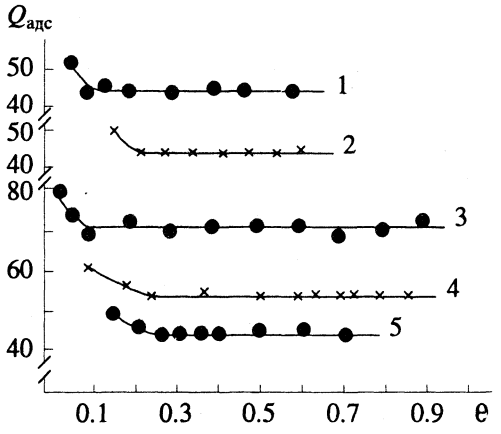


Рис. 2. *Дифференциальные теплоты адсорбции CO (кДж/моль) на некоторых оксидных катализаторах в зависимости от заполнения поверхности: 1 – ZnO, 2 – TiO_2, 3 – Cu_2O/Al_2O_3, 4 – Ag_2O/Al_2O_3, 5 – NiO–MgO–MoO_3.*

всех координационно ненасыщенных катионов поверхности исследуемых систем являются энергетически однородными. Следует указать также, что карбонильные комплексы с энергией образования 44 - 53 кДж/моль полностью разрушаются в вакууме при 293 K, в то время как энергия образования ~71 кДж/моль обеспечивает их термическую стабильность в вакууме до 393 K.

Определенные адсорбционным методом величины $K_{адс}$ и микрокалориметрическим методом – теплоты адсорбции CO (в виде карбонильных комплексов) позволили рассчитать дифференциальное мольное изменение энтропии при адсорбции (табл. 2). Анализ величин энтропий адсорбции CO указывает на то, что адсорбция CO на изученных оксидных системах приводит к образованию неподвижных адсорбционных слоев.

Оценка числа активных центров (координационно ненасыщенных катионов, способных координировать CO) для исследованных систем представлена в табл. 1. Рост энергетики связи CO с катионами в различных валентных состояниях связан с увеличением донирования $d \rightarrow \pi^*$ при увеличении степени восстановления центра [2]. Из табл. 1 следует, что в случае адсорбции CO с участием катионов Ti^{4+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} теплоты адсорбции ($Q_{адс}$) приблизительно постоянны и составляют 44 кДж/моль, а для катионов Ag^+ и Cu^+ они выше и составляют 53 и 71 кДж/моль соответственно. Еще выше эти величины для металлов, в частности, для Pt они равны ~120 кДж/моль [4].

В табл. 1 приведены также значения коэффициентов экстинкции ε полос поглощения CO для комплексов с катионами в различных валентных состояниях, рассчитанные по формулам, приведенным в [2]. Эти значения были рассчитаны для систем, в случае которых спектрально наблюдали лишь одну форму адсорбции, что позволило корректно сопоставить спектральные данные с результатами адсорбционных измерений, когда они проводились в независимых экспериментах. Значения коэффициентов экстинкции устанавливали двумя способами: непосредственно из одновременных (выполненных в одной кювете-реакторе) ИК-спектроскопических и волюмометрических измерений, либо проводя волюмометрические измерения в отдельной установке и измеряя заполнения при максимальном покрытии. ИК-спектроскопический эксперимент в таком случае проводили так, чтобы получить максимальное покрытие при определенной температуре (естественно, что давления адсорбируемого газа в этих случаях могли отличаться). Звездочкой помечены значения ε, полученные при одновременном определении покрытий и ИК-спектров. Для этих систем было установлено выполнение закона Бера. Различия в величинах ε для медьсодержащих систем связаны с тем, что в адсорбционных измерениях не было достигнуто максимального заполнения.

Как следует из табл. 1, значения ε для комплексов CO с катионами существенно различаются в зависимости от величины ν(CO). Впервые это было отмечено в [5], где была приведена зависимость интегрального коэффициента поглощения от ν(CO). Полученные нами данные также указывают на зависимость коэффициента поглощения от частоты ν(CO), определяемой степенью окисления катиона. Значения ε близки для катионов в высших степенях окисления и существенно возрастают при уменьшении степени окисления катиона. Максимальные коэффициенты экстинкции реализуются для одновалентных ионов, а минимальные – для высоковалентных, где вклад дативного взаимодействия мал (табл. 1). Последнее находится в полном согласии с приведенными в [2] рассуждениями, подтверждается результатами работ [5, 6] и указывает на определяющее изменение полярности связи CO, обусловленное π-связыванием [7].

Приведенные значения коэффициентов экстинкции могут быть использованы для установления количества координационно ненасыщенных катионов непосредственно из ИК-спектроскопических данных на поверхности других оксидных систем.

Было показано, что относительную величину комплексообразующей способности катионов непереходных металлов можно оценивать по значениям ν(CO) в комплексах $Me^{n+}CO$, коррелирующим с величинами $Q_{адс}$ молекул CO [8]. При этом чем сильнее донорно-акцепторное взаимодействие, тем выше наблюдаемая частота ν(CO), что можно понять, учитывая электронное строение CO и характер его связывания с такими катионами (реализуется только σ-компонента связи). Полученные нами данные позволяют расширить

Таблица 3. Спектральные характеристики и теплоты адсорбции CO для некоторых комплексов, образующихся при взаимодействии различных систем с CO

№	Адсорбент	Me^{n+}	ν(CO)	$Q_{адс}$
1	BaY	Ba^{2+}	2178 [9]	36 [10]
2	ZnO	Zn^{2+}	2190	44
3	TiO_2	Ti^{4+}	2190	44
4	NiO–MgO–MoO_3	Ni^{2+}	2190	44
5	CaY	Ca^{2+}	2197 [9]	45 [10]
6	MnY	Mn^{2+}	2208 [9]	50 [10]
7	NiY	Ni^{2+}	2217 [9]	52 [10]
8	Al_2O_3	Al^{3+}	2238 [11]	59 [11]
9	Ag_2O/Al_2O_3	Ag^+	2170	53
10	Cu_2O/Al_2O_3	Cu^+	2130	71
11	Rh/Al_2O_3	Rh^0	2070 [11]	118 [11]
12	Pt/Al_2O_3	Pt^0	2060 - 2080 [11]	125 - 60 [11]
13	Pt/Al_2O_3	Pt^0	2020 - 2065 [11]	122 - 60 [11]

Примечание. Me^{n+} – центр адсорбции; ν(CO), $см^{-1}$; $Q_{адс}$, кДж/моль.

эту корреляцию и на катионы переходных металлов в высших степенях окисления (табл. 3, рис. 3), для которых вклад дативного взаимодействия мал.

Однако для катионов переходных металлов в низких степенях окисления, склонных к дативным взаимодействиям, комплексообразующую способность по ν(CO) в комплексах $Me^{n+}CO$ оценить нельзя, так как σ-компонента связи приводит к повышению ν(CO), а π-компонента – к понижению ν(CO), и реализуется свой ряд изменения ν(CO) с $Q_{адс}$ (рис. 3). Из рис. 3 следует, что в случае первых восьми систем при стабилизации CO на двух-, трех- и четырехвалентных катионах переходных и непереходных металлов между величинами ν(CO) и $Q_{адс}$ имеется линейная зависимость, причем, чем выше ν(CO), тем выше $Q_{адс}$.

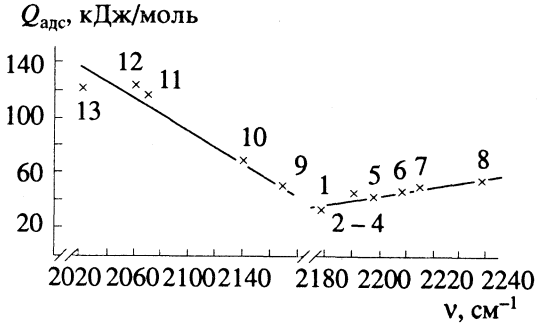


Рис. 3. *Зависимость частоты поглощения ν(CO) в карбонильных и карбонилподобных комплексах от энергии их связывания (нумерация соответствует табл. 3).*

Нетрудно установить вид зависимости между ν(CO) и $Q_{адс}$ в этом случае:

ν(CO) ($см^{-1}$) = 3.2 $Q_{адс}$ (кДж/моль) – 2050 (с коэффициентом корреляции 0.96) [3].

Интересно отметить, что на эту прямую укладываются катионы как непереходных, так и переходных металлов, что свидетельствует о близкой природе связывания CO в карбонильных комплексах (о малом вкладе дативных взаимодействий в комплексах $Me^{n+}CO$ в случае катионов Zn^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}).

В случае ионов Ag^+ и Cu^+, а также металлов Ir, Rh и Pt [4] адсорбционные карбонильные комплексы характеризуются более низкими значениями частот ν(CO) и более высокими энергиями связывания. Причем, чем ниже частота ν(CO), тем выше энергия образования карбонильных комплексов, что указывает на наличие существенных дативных взаимодействий в комплексах такого типа.

Следует отметить, что весьма перспективно прямое измерение энергетики комплексообразования по ИК-спектроскопическим данным [8, 12], однако при таких измерениях корректная оценка энергетики взаимодействия, по-нашему мнению, возможна лишь в случае энергетической неоднородности центров. Кроме того, необходимо дальнейшее совершенствование методик, поскольку ошибки непосредственных спектральных определений теплот адсорбции пока значительны [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Efremov A.A., Pankratiev Yu.D., Davydov A.A., Boreskov G.K.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. N. 1 - 2. P. 87.
2. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
3. *Ефремов А.А., Панкратьев Ю.Д., Давыдов А.А.* // Тр. III Всесоюз. симп. "Калориметрия в адсорбции и катализе". Новосибирск, 1989. С. 39.
4. *Efremov A.A., Bakhmutova N.I., Pankratiev Yu.D., Kuznetsov B.N* // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 28. N. 1. P. 103.
5. *Seanor D.A., Amberg C.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N. 8. P. 2967.
6. *Amberg C.H., Seanor D.A.* // Proc. 3 Intern. Congr. Catal. V. 1. Amsterdam, 1965. P. 450.
7. *Brawn T.L., Darensbourg D.I.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. N. 5. P. 971.
8. *Солтанов Р.И., Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 164.
9. *Angell G.L., Schaffer P.C.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1413.
10. *Egerton T.A., Stone F.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 1. P. 22.
11. *Буднева А.А., Панкратьев Ю.Д., Давыдов А.А.* // Тр. III Всесоюз. симп. "Калориметрия в адсорбции и катализе". Новосибирск, 1989. С. 64.
12. *Paukshtis E.A., Soltanov R.I., Yurchenko E.N.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 16. N. 1. P. 93.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА КОНОВАЛОВА И УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА К ПСЕВДОБИНАРНЫМ СИСТЕМАМ

© 1993 г. О. К. Первухин

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 11.03.92 г.

Установлено, что при формулировке закона Коновалова следует рассматривать зависимость давления (температуры) сосуществования не как функцию состава, а как функцию химического сродства, что позволяет обойти вопрос об условиях устойчивости относительно непрерывных изменений состояния (флуктуационных процессов) в химически неравновесных системах. Показано, что уравнение Клапейрона–Клаузиуса выполняется не только в состоянии химического равновесия, но и в любом изоафинном процессе, когда химическое сродство не обязательно равно нулю, а сохраняет постоянное значение.

Важность теоретических и экспериментальных исследований равновесий жидкость–пар в ходе химической реакции отмечалась во многих работах [1 - 3]. Однако термодинамические результаты в этом направлении чрезвычайно скудны [4 - 8]. Причиной такого положения является недостаточная разработанность теоретических и экспериментальных методик, хотя потребность в них, особенно в связи с задачей выделения целевых продуктов синтеза в ходе химического превращения, чрезвычайно велика [9 - 12].

Если характерное время реакции много больше времени фазовой релаксации (медленный химический, но быстрый фазовый процесс), то реакция будет оказывать малое возмущение на фазовое равновесие. Система будет находиться в состоянии частичного равновесия, когда выполнены условия термического, механического и диффузионного равновесия, но нет химического. Это позволяет использовать аппарат термодинамики гетерогенных равновесий с учетом, естественно, особенностей, обусловленных протеканием химической реакции

$$\nu_1 R_1 + \ldots + \nu_\alpha R_\alpha + \nu_{\alpha+1} R_{\alpha+1} + \ldots + \nu_n R_n = 0, \quad (1)$$

где $\nu_1, \ldots, \nu_\alpha < 0$ – стехиометрические коэффициенты реагентов, а $\nu_{\alpha+1}, \ldots, \nu_n > 0$ – продуктов. Анализ показал [10], что весьма удачными переменными состава являются брутто-моли m_i° и брутто-молярные доли x_i°, характеризующие состав фазы в момент смешения, а также экстенсивная ξ_m и интенсивная (приведенная) ξ_x химические переменные, характеризующие глубину протекания химической реакции. Если исходная смесь получена смешением $n-1$ компонентов, то состав системы (моль) в произвольный момент времени задается соотношениями

$$\begin{gathered} m_i = m_i^\circ + \nu_i \xi_m; \quad i = 1, \ldots, n-1, \\ m_n = \nu_n \xi_m. \end{gathered} \quad (2)$$

Связь брутто-молярных долей и приведенной химической переменной с экстенсивными переменными определяется формулами

$$\begin{gathered} x_i^\circ = m_i^\circ / m^\circ; \quad i = 1, \ldots, n-2, \\ \xi_x = \xi_m / m^\circ, \end{gathered} \quad (3)$$

где m° – общее число брутто-молей. Из выражений (3) следует, что общее число новых интенсивных независимых переменных состава, как и мольных долей, равно $n-1 : n-2$ брутто-молярных долей и приведенная химическая переменная.

Гетерогенное равновесие в двухфазной n-компонентной системе с химической реакцией (1) можно описать с помощью различных уравнений. В частности, в работе [13] была получена следующая формула:

$$\begin{gathered} [(1+\nu\xi_x^{(2)})\, s^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})\, s^{(1)}]\, dT - \\ - [(1+\nu\xi_x^{(2)})\, v^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})\, v^{(1)}]\, dp + \\ + \sum_{i=1}^{n-2} (x_i^{\circ(2)} - x_i^{\circ(1)})\, d(\mu_i - \mu_{n-1}) - \\ - (\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)})\, dA = 0. \end{gathered} \quad (4)$$

Верхние индексы обозначают номер фазы, $\nu = \sum_{i=1}^{n} \nu_i$ – сумма стехиометрических коэффициентов реакции; s и v – мольные энтропия и объем;

T, p, μ_i и A – температура, давление, химический потенциал и химическое сродство, равное, согласно определению [14]:

$$A = -\sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i. \qquad (5)$$

По условиям фазового равновесия последние четыре интенсивных параметра одинаковы в обеих фазах. Очевидно, что уравнение (4) представляет собою аналог разностного фундаментального уравнения Гиббса–Дюгема для интенсивных параметров. Прежде чем рассмотреть его применение, отметим, что оно учитывает в явном виде термодинамические особенности поведения открытой реагирующей системы с химической реакцией. Сродство, выступающее в (4) как независимая переменная, выполняет роль движущей силы химического превращения: оно максимально в начале реакции и уменьшается до нуля при достижении химического равновесия.

Наряду с этим в работе [13] было получено альтернативное соотношение следующего вида:

$$\{(1+\nu\xi_x^{(2)})(s^{(2)}-s^{(1)}) - (1+\nu\xi_x^{(1)}) \times \left[\sum_{i=1}^{n-2}(x_i^{\circ(2)} - x_i^{\circ(1)})\, s_i'^{(1)} + (\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)})\, s_\xi'^{(1)}\right]\} dT -$$

$$- \{(1+\nu\xi_x^{(2)})(v^{(2)}-v^{(1)}) - (1+\nu\xi_x^{(1)}) \times \left[\sum_{i=1}^{n-2}(x_i^{\circ(2)} - x_i^{\circ(1)})\, v_i'^{(1)} + (\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)})\, v_\xi'^{(1)}\right]\} dp +$$

$$+ \{\sum_{i,k=1}^{n-2}(x_i^{\circ(2)} - x_i^{\circ(1)})(1+\nu\xi_x^{(1)})\, g_{ik}''^{(1)} + (\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)}) \sum_{k=1}^{n-2}[\nu g_k'^{(1)} + (1+\nu\xi_x^{(1)})\, g_{k\xi}''^{(1)}]\} \times dx_k^{\circ(1)} + \{\sum_{i=1}^{n-2}(x_i^{\circ(2)} - x_i^{\circ(1)})[\nu g_i'^{(1)} + (1+\nu\xi_x^{(1)})\, g_{i\xi}''^{(1)}] + (\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)}) \times [2\nu g_\xi'^{(1)} + (1+\nu\xi_x^{(1)})\, g_{\xi\xi}''^{(1)}]\}\, d\xi_x^{(1)} = 0. \qquad (6)$$

В формуле (6) использованы обозначения

$$s_i'^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial s}{\partial x_i^\circ}\right)_{p,T,x_{j\neq i},\xi_x}^{(1)}; \quad s_\xi'^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial s}{\partial \xi_x}\right)_{p,T,x_i^\circ}^{(1)},$$

$$g_k'^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial x_k^\circ}\right)_{p,T,x_{j\neq k},\xi_x}^{(1)}; \quad g_{ik}''^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i^\circ\, \partial x_k^\circ}\right)_{p,T}^{(1)}, \qquad (7)$$

$$g_{k\xi}''^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_k^\circ\, \partial \xi_x}\right)_{p,T}^{(1)}; \quad g_{\xi\xi}''^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi_x^2}\right)_{p,T,x_i^\circ}^{(1)}.$$

Уравнение (6) является модификацией обобщенного дифференциального уравнения Вандер-Ваальса, выведенного А.В. Сторонкиным [15]. Оно описывает двухфазное равновесие любого типа: жидкость–пар, жидкость–жидкость, жидкость–твердое тело и т.д. в n-компонентной системе с неравновесной химической реакцией произвольной стехиометрии. Учитывая в явном виде массообмен и химическое превращение, оно составляет основу описания методов выделения целевых продуктов в ходе синтеза путем фазовых процессов дистилляции, ректификации, экстракции, кристаллизации, сублимации и т.д. В работе [13] уравнение (6) было применено к двухкомпонентной (псевдобинарной) системе с равновесием жидкость–пар, что позволило получить аналоги первого и третьего законов Коновалова [15] применительно к химической реакции, правда, лишь для состояний химического равновесия $A = 0$. Последнее ограничение обусловлено тем, что условие устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния (флуктуационных процессов), записываемое для рассматриваемого случая в виде

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi_x}\right)_{p,T,x_i^\circ} = -2\nu g_\xi' - (1+\nu\xi_x)\, g_{\xi\xi}'' < 0 \qquad (8)$$

и совпадающее с точностью до знака с выражением в последней квадратной скобке формулы (6), справедливо только для состояний химического равновесия, когда химическое сродство A, а вместе с ним и первая вариация энергии Гиббса $(\delta G)_{p,T,m_i^\circ} = A\delta\xi_m$ равны нулю.

Это ограничение не позволяет воспользоваться формулой (6) для вывода второго закона Коновалова, поскольку, строго говоря, знак соотношения (8) в химически неравновесных состояниях не установлен. Попытка решения этой задачи, предпринятая в работе [16], опубликованной в разделе "Дискуссии", не может считаться безупречной, а результаты – пригодными для использования. Этот вопрос, выходящий за объем статьи, должен быть предметом отдельного рассмотрения. Сказанное оказывается главным ограничением, препятствующим формулировке второго закона

Коновалова с помощью (6). Дело в том, что речь должна идти о равенстве составов жидкости и пара в стационарной точке (dp или $dT = 0$), не обязательно совпадающей с состоянием химического равновесия.

Воспользуемся формулой (4) и покажем, что второй закон Коновалова справедлив для псевдобинарных систем. При $n = 2$ имеем

$$[(1+\nu\xi_x^{(2)})s^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})s^{(1)}]\,dT - [(1+\nu\xi_x^{(2)})v^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})v^{(1)}]\,dp - (\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)})\,dA = 0. \quad (9)$$

При изотермических и изобарических условиях последнее уравнение приводится к следующим выражениям:

$$\left(\frac{dp}{dA}\right)_T = -\frac{\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)}}{(1+\nu\xi_x^{(2)})v^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})v^{(1)}} \quad (10)$$

и

$$\left(\frac{dT}{dA}\right)_p = -\frac{\xi_x^{(2)} - \xi_x^{(1)}}{(1+\nu\xi_x^{(2)})s^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})s^{(1)}}. \quad (11)$$

Принимая во внимание только те составы на реакционной линии, в которых химическое сродство не стационарно в ходе химической реакции, т.е. полагая, что

$$dA \neq 0, \quad (12)$$

из (10) и (11) находим

$$\left(\frac{dp}{dA}\right)_T = \left(\frac{dT}{dA}\right)_p = 0, \text{ если } \xi_x^{(2)} = \xi_x^{(1)}. \quad (13)$$

Отсюда следует, что в стационарной точке фазовой диаграммы и, в частности, в точке экстремума величин p и T вдоль реакционной линии, составы сосуществующих фаз равны. Доказанное положение, как видно, аналогично формулировке второго закона Коновалова для нереагирующих систем с той лишь разницей, что производная берется не по составу, а по химическому сродству.

Выбор химического сродства в качестве независимой переменной, вообще говоря, не всегда удобен. Это связано с тем, что на концах концентрационного интервала при $\xi_x = 0$ и $\xi_x = \xi_{x,\max}$, химическое сродство равно $+\infty$ и $-\infty$ соответственно. Однако здесь в такой модификации есть все же некоторый положительный момент, поскольку удается избежать вопроса об устойчивости фазы в химически неравновесном состоянии. Тем не менее, следует добавить, что предположение о непостоянстве химического сродства в стационарной точке эквивалентно, строго говоря, утверждению о ненулевом значении суммы в формуле (8), рассмотрение которой с неизбежностью ставит вопрос об условиях устойчивости, в то время как выражение (12) воспринимается как естественное ограничение.

Уравнение (9) позволяет рассмотреть вопрос о поведении системы, остающейся в равновесии как в начальном, так и в конечном состоянии, т.е. вопрос о сдвиге химического равновесия в псевдобинарной системе. В этом случае

$$dA = 0, \quad (14)$$

и уравнение (9) принимает следующий вид:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_A = \frac{(1+\nu\xi_x^{(2)})s^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})s^{(1)}}{(1+\nu\xi_x^{(2)})v^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})v^{(1)}}. \quad (15)$$

Обозначим разности в числителе и знаменателе

$$\Delta s = (1+\nu\xi_x^{(2)})s^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})s^{(1)} \quad (16)$$

и

$$\Delta v = (1+\nu\xi_x^{(2)})v^{(2)} - (1+\nu\xi_x^{(1)})v^{(1)}, \quad (17)$$

где Δs и Δv – разность энтропий (объемов) второй и первой фаз в состоянии полного термодинамического равновесия (включая как фазовое, так и химическое), исходное количество которых равно одному брутто-молю. Этот вывод понятен, если учесть, что $1 + \nu\xi_x$ – текущее количество фазы (моль), если исходное равно одному брутто-молю. С учетом новых обозначений получим

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_A = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \quad (18)$$

Умножая числитель и знаменатель правой части на температуру сосуществования фаз, имеем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_A = \frac{Q}{T\Delta v}, \quad (19)$$

где

$$Q \equiv T\Delta s \quad (20)$$

теплота фазового перехода текущего количества первой фазы во вторую, если вначале их имелось по одному брутто-молю, в состоянии полного термодинамического равновесия. Очевидно, что уравнение (19) по форме совпадает с уравнением Клапейрона–Клаузиуса.

Для равновесия конденсированная фаза (1) – пар (2) в состояниях, далеких от критического, справедливы неравенства

$$(1+\nu\xi_x^{(2)})s^{(2)} \gg (1+\nu\xi_x^{(1)})s^{(1)}, \quad (1+\nu\xi_x^{(2)})v^{(2)} \gg (1+\nu\xi_x^{(1)})v^{(1)}, \quad (21)$$

поэтому из (18) находим

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_A \simeq \frac{s^{(2)}}{v^{(2)}}. \quad (22)$$

Если пар идеален, то $v^{(2)} = RT/p$ и (22) записывается так

$$\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_A \simeq \frac{s^{(2)}}{RT}, \qquad (23)$$

где p и T – давление и температура сосуществования конденсированной фазы и пара при сдвиге химического равновесия. Правая часть (23) положительна, поэтому

$$\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_A > 0. \qquad (24)$$

Таким образом, увеличение температуры сосуществования двухфазной псевдобинарной химически равновесной системы конденсированная фаза–пар сопровождается ростом давления. Причем, этот вывод никоим образом не зависит от свойств образующих ее компонентов – даже от их индивидуальных летучестей. Этот результат, кажущийся на первый взгляд не очевидным, находит, тем не менее, довольно естественное объяснение. Псевдобинарная система при химическом равновесии имеет, согласно существующим представлениям [17], одну переменную состава, т.е. описывается, как и однокомпонентная, разностным фундаментальным уравнением для интенсивных параметров без концентрационного слагаемого.

Отметим также, что этот результат, вообще говоря, будет справедлив не только при сдвиге химического равновесия, но и, как видно при внимательном рассмотрении уравнения (24), в любом изоафинном процессе A = const, когда само химическое сродство может быть совершенно произвольным, отличным от нуля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Т. 2. С. 501 - 506.
2. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
3. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 344 с.
4. *Жаров В.Т.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 8. С. 1967.
5. *Жаров В.Т., Первухин О.К.* // Там же. 1972. Т. 46. № 8. С. 1965.
6. *Жаров В.Т., Первухин О.К.* // Там же. 1972. Т. 46. № 8. С. 1970.
7. *Первухин О.К., Жаров В.Т.* Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений: Сб. статей под ред. А.В. Сторонкина, В.Т. Жарова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. В. 5. С. 3 - 29.
8. *Аптекарь И.Л., Галашин А.Е.* Математические проблемы фазовых равновесий: Сб. статей. Отв. ред. Г.Ф. Воронин, Г.А. Коковин. Новосибирск: Наука, 1983. С. 121 - 142.
9. *Астарита Дж.* Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1971. 224 с.
10. *Балашов М.И.* Теоретические основы реакционно-массообменных процессов. М.: Изд-во МИХМ, 1981. 114 с.
11. *Балашов М.И., Писаренко Ю.А.* Физико-химические основы и технологические принципы организации реакционно-массообменных процессов. М.: Изд-во МИХМ, 1984. 101 с.
12. *Балашов М.И., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А.* Совмещенные процессы в химической технологии. М.: Знание, 1986. 32 с.
13. *Первухин О.К.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 2891.
14. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
15. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
16. *Никольский С.С.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 67. № 7. С. 1848.
17. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. С. 296.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.21:669.017

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ A_3BD_x, СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРИМЕСЬЮ ВНЕДРЕНИЯ

© 1993 г. З. А. Матысина

Днепропетровский государственный университет

Поступила в редакцию 09.04.92 г.

Теоретически изучен переход типа $L'I_2 \rightleftharpoons DO_{19}$ в сплаве A_3BD_x, стимулированный примесью внедрения D малой концентрации x. Построена фазовая диаграмма сплава в области превращения.

Примесь внедрения в бинарном сплаве может стимулировать фазовые переходы мартенситного типа от одной сверхструктуры к другой. Так, например, в сплавах Fe_3SnN, Ni_3AlB, Ni_3AlC, Ni_3InN, Mn_3GeC, Ti_3AlC, обладающих гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой $L'I_2$ типа перовскита [1], с удалением атомов внедрения (азота, бора, углерода) происходит сжатие или растяжение кристаллической решетки вдоль одной из пространственных диагоналей куба, совершается сверхструктурный переход, образуется решетка с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой DO_{19} типа Ni_3Sn [2] с параметрами c и d, такими, что отношение c/d не превосходит величину $2\sqrt{2}/\sqrt{3} \approx 1.633$. Появление примеси бора или углерода в сплаве Ni_3Al увеличивает параметр порядка, при этом формируется из фазы LI_2 типа Cu_3Au сверхструктура $L'I_2$, в которой атомы примеси размещаются в тех октаэдрических междоузлиях, в которых они полностью окружены атомами Ni.

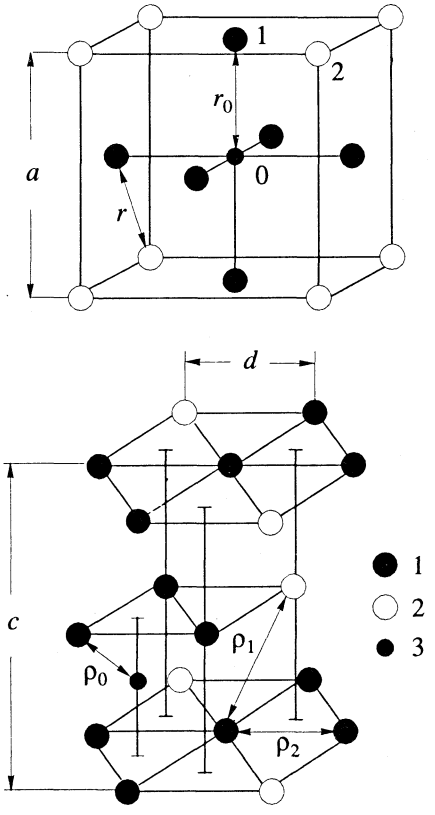


Рис. 1. *Структуры $L'I_2$ и DO_{19}; 1 – узлы первого типа, законные для атомов A; 2 – узлы второго типа, законные для атомов B; 3 – междоузлия, занимаемые атомами примеси D.*

Представляет интерес разработка теории описанного сверхструктурного фазового перехода ГЦК $\rightleftharpoons$ ГПУ, выяснение условий такого перехода, расчет концентрации примеси, при которой происходит мартенситное превращение, зависимости этой концентрации от степени атомной упорядоченности сплава, выяснение влияния примеси внедрения на температурную зависимость степени дальнего порядка, построение диаграммы фазового перехода. Эти вопросы могут быть выяснены в результате исследования свободных энергий ГЦК- и ГПУ-фаз.

На рис. 1 представлены структуры $L'I_2$ и DO_{19} (a, c, d – параметры решеток, $r = a/\sqrt{2}$, $r_0 = a/2$ – расстояния между ближайшими узлами и между междоузлием и ближайшими узлами в структуре $L'I_2$, $\rho_1 = (4d^2 + 3c^2)^{1/2}/2\sqrt{3}$, $\rho_2 = d$, $\rho_0 = (16d^2 + 3c^2)^{1/2}/4\sqrt{3}$ – такие же расстояния в структуре DO_{19}).

В обеих структурах каждый узел имеет 12 ближайших соседних узлов, при этом в структуре DO_{19} шесть из них находятся на расстоянии ρ_1 и шесть – на расстоянии ρ_2, и междоузлие имеет шесть ближайших соседних узлов. В идеальном случае, когда $c/d = 2\sqrt{2}/\sqrt{3}$ имеем $\rho_1 = \rho_2 = d$. При фазовом переходе реализуется этот идеальный случай, и связь между параметрами решеток $L'I_2$ и DO_{19} определяется равенствами $r = \rho_1 = \rho_2$, $r_0 = \rho_0$, т.е. $a/\sqrt{2} = d$.

При малых концентрациях x примеси D структура DO_{19} оказывается сжатой по оси c, т.е.

$$c/d < 2\sqrt{2}/\sqrt{3}, \quad (1)$$

$$\rho_1 < r < \rho_2 \text{ или } d[4 + 3(c/d)^2]^{1/2}/2\sqrt{3} < a/\sqrt{2} < d, \quad (2)$$

$$\rho_0 < r_0 \text{ или } d[16 + 3(c/d)^2]^{1/2}/4\sqrt{3} < a/2. \quad (3)$$

Это вытекает из соотношений между экспериментально измеренными параметрами решеток a, c, d реальных сплавов.

Свободную энергию определяем в приближении парного взаимодействия ближайших атомов, пренебрегая корреляцией в замещении узлов и междоузлий атомами соответственно A, B, D. Расчет свободных энергий фаз $L'I_2$, DO_{19} приводит к результату [3, 4]

$$F_1 = E_1 - \frac{3}{8}Nw\eta_1^2 + \Delta_1 - \frac{3}{2}Nx\Big[(c_A + \frac{1}{4}\eta_1)\,v_{AD} + (c_B - \frac{1}{4}\eta_1)\,v_{BD}\Big] + \frac{1}{4}kTN[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)], \quad (4)$$

$$F_2 = E_2 - \frac{3}{16}N(\omega+\omega')\eta_2^2 + \Delta_2 - \frac{3}{2}Nx[(c_A + \frac{1}{4}\eta_2)\,\omega_{AD} + (c_B - \frac{1}{4}\eta_2)\,\omega_{BD}] + \frac{1}{4}kTN[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)], \quad (5)$$

где N – число узлов (атомов) сплава; c_A, c_B, x – атомные концентрации компонентов A, B, D; η_1 и η_2 – степени дальнего порядка фаз $L'I_2$ и DO_{19}, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура,

$$E_1 = -6N(c_A^2 v_{AA} + c_B^2 v_{BB} + 2c_A c_B v_{AB}), \quad (6)$$

$$E_2 = -3N[c_A^2(\omega_{AA} + \omega'_{AA}) + c_B^2(\omega_{BB} + \omega'_{BB}) + 2c_A c_B(\omega_{AB} + \omega'_{AB})], \quad (7)$$

$$\Delta = \frac{1}{4}kTN\Big[3(c_A + \frac{1}{4}\eta)\ln(c_A + \frac{1}{4}\eta) + (c_A - \frac{3}{4}\eta)\ln(c_A - \frac{3}{4}\eta) + 3(c_B - \frac{1}{4}\eta) \times \ln(c_B - \frac{1}{4}\eta) + (c_B + \frac{3}{4}\eta)\ln(c_B + \frac{3}{4}\eta)\Big], \quad (8)$$

$$\Delta_1 = \Delta(\eta_1),\ \Delta_2 = \Delta(\eta_2), \quad (9)$$

$$w = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB},\ \omega + \omega' = 2\omega_{AB} - \omega_{AA} - \omega_{BB} + 2\omega'_{AB} - \omega'_{AA} - \omega'_{BB} \quad (10)$$

– энергии упорядочения фаз и

$$v_{\alpha\beta} = v_{\alpha\beta}(r),\ \omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta}(\rho_1),\ \omega'_{\alpha\beta} = \omega'_{\alpha\beta}(\rho_2),\ v_{\alpha D} = v_{\alpha D}(r_0),\ \omega_{\alpha D} = \omega_{\alpha D}(\rho_0),\ \alpha, \beta = A, B \quad (11)$$

– энергии взаимодействия, взятые с обратным знаком, пар атомов AB, AA, BB, AD, BD, находящихся на указанных в скобках расстояниях.

Энергии упорядочения положительны. Энергии межатомного взаимодействия убывают с ростом расстояния. Поэтому, учитывая соотношения (2), (3), можно утверждать, что

$$\omega > w > \omega', \quad (12)$$

$$|\omega_{\alpha\beta}| > |v_{\alpha\beta}| > |\omega'_{\alpha D}|,\ |v_{\alpha D}| < |\omega_{\alpha D}|. \quad (13)$$

В состоянии равновесия из условий минимума свободных энергий вытекают соотношения

$$kT\ln\frac{(c_A + \frac{1}{4}\eta_1)(c_B + \frac{3}{4}\eta_1)}{(c_A - \frac{3}{4}\eta_1)(c_B - \frac{1}{4}\eta_1)} = 4w\eta_1 + 2x(v_{AD} - v_{BD}), \quad (14)$$

$$kT\ln\frac{(c_A + \frac{1}{4}\eta_2)(c_B + \frac{3}{4}\eta_2)}{(c_A - \frac{3}{4}\eta_2)(c_B - \frac{1}{4}\eta_2)} = 2(\omega+\omega')\eta_2 + 2x(\omega_{AD} - \omega_{BD}), \quad (15)$$

$$x_1 = \left\{1 + \exp\left(6\Big[(c_A + \frac{1}{4}\eta_1)\,v_{AD} + (c_B - \frac{1}{4}\eta_1)\,v_{BD}\Big]/kT\right)\right\}^{-1} \quad (16)$$

$$x_2 = \left\{1 + \exp\left(6\Big[(c_A + \frac{1}{4}\eta_2)\,\omega_{AD} + (c_B - \frac{1}{4}\eta_2)\,\omega_{BD}\Big]/kT\right)\right\}^{-1}. \quad (17)$$

Уравнения (14), (15) определяют равновесные значения параметров порядка η_1, η_2 в каждой из фаз в зависимости от температуры и состава сплава. Из этих соотношений следует, что примесь внедрения D концентрации x влияет на атомное упорядочение фаз: при положительных значениях величин $v_{AD} - v_{BD}$, $\omega_{AD} - \omega_{BD}$ примесь D увеличивает параметры порядка.

Уравнения (16), (17) определяют равновесные концентрации x_1, x_2 примеси D в фазах $L'I_2$, DO_{19}, которые зависят от температуры, состава сплава и атомных порядков. Для частного случая сплава стехиометрического состава ($c_A = 3/4$, $c_B = 1/4$) и малых концентраций x_1, x_2 получаем

$$x_1 = \exp\frac{3(3v_{AD} + v_{BD})}{2kT},\quad x_2 = \exp\frac{3(3\omega_{AD} + \omega_{BD})}{2kT} \text{ для } \eta_1 = \eta_2 = 0, \quad (18)$$

$$x_1 = \exp\frac{6v_{AD}}{kT},$$
$$x_2 = \exp\frac{6\omega_{AD}}{kT} \quad \text{для} \quad \eta_1 = \eta_2 = 1. \tag{19}$$

При соотношениях (13) между энергетическими параметрами концентрация x меньше в фазе DO_{19}, т.е. $x_2 < x_1$, если энергии $v_{\alpha D}$, $\omega_{\alpha D}$ отрицательны, что соответствует отталкивающему характеру взаимодействия пар атомов AD, BD. В этом случае с уменьшением концентрации x примеси внедрения для сохранения термодинамического равновесия должен происходить фазовый переход $L'I_2 \rightarrow DO_{19}$. Если при этом $|v_{BD}| > |v_{AD}|$ и $|\omega_{BD}| > |\omega_{AD}|$, то атомный порядок будет увеличивать концентрацию x, т.е. процесс растворения примеси D в сплаве A_3B и атомное упорядочение будут усиливать друг друга.

Повышение температуры сплава при отрицательных энергиях $v_{\alpha D}$, $\omega_{\alpha D}$ также будет способствовать возрастанию концентрации x. При этом процесс возрастания x с повышением температуры будет конкурировать с процессом ее убывания при разупорядочении сплава, поскольку атомный порядок падает с повышением температуры. Следует однако отметить, что характер указанных закономерностей взаимного влияния атомного упорядочения и установления равновесной концентрации примеси внедрения может в принципе несколько измениться, поскольку на процессы установления порядка и равновесной концентрации x в фазах сплава будет накладываться процесс фазового превращения $L'I_2 \rightleftharpoons DO_{19}$.

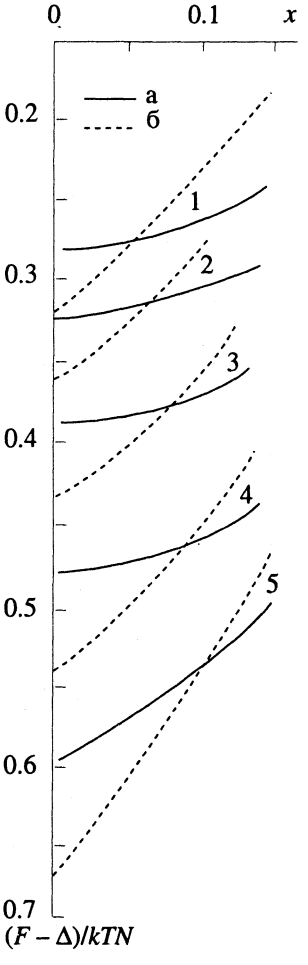


Рис. 2. *Зависимости свободной энергии фаз $L'I_2$ (а) и DO_{19} (б) от концентрации примеси внедрения при различных значениях η: 1 – 0.2; 2 – 0.4; 3 – 0.6; 4 – 0.8; 5 – 1.*

Выясним условия фазового перехода $L'I_2 \rightleftharpoons DO_{19}$: при какой концентрации x_0 он происходит, как влияет атомный порядок на концентрацию x_0 и концентрация x_0 на температуру T_c фазового превращения. Решим эти задачи для частного случая сплавов стехиометрического состава $c_A = 3/4$, $c_B = 1/4$ и в предположении, что параметры атомного порядка в обеих фазах одинаковы ($\eta = \eta_1 = \eta_2$). Тогда и энтропийные слагаемые свободных энергий фаз сплава A_3BD_x одинаковы ($\Delta = \Delta_1 = \Delta_2$).

В точке фазового перехода свободные энергии фаз равны ($F_1 = F_2$), поэтому

$$\Phi_1 = \frac{F_1 - \Delta}{kTN} = \frac{F_2 - \Delta}{kTN} = \Phi_2. \tag{20}$$

Для построения графиков $\Phi_1(x)$, $\Phi_2(x)$ энергетические параметры, взятые в единицах kT, в соответствии с неравенствами (2), (3) и (12), (13), выбираем такими

$$w = 0.9; \quad \frac{1}{2}(\omega + \omega') = 1; \quad \frac{E_1}{N} = 0.26;$$
$$\frac{E_2}{N} = 0.3; \quad v_{AD} = -0.5; \quad v_{BD} = -0.62; \tag{21}$$
$$\omega_{AD} = -1; \quad \omega_{BD} = -1.2.$$

При этих значениях энергетических параметров равенство (20) дает

$$x_0 = (E_2 - E_1)/N(3v_{AD} + v_{BD} - 3\omega_{AD} - \omega_{BD}) = 0.048 \quad \text{для} \quad \eta = 0,$$
$$x_0 = [(E_2 - E_1)/N + \frac{1}{2}(\omega + \omega') - w]/4(v_{AD} - \omega_{AD}) = 0.1 \quad \text{для} \quad \eta = 1. \tag{22}$$

Из оценок (22) вытекает, что при $0 \le \eta \le 1$ имеем $0.048 \le x_0 \le 0.1$, т.е. в соответствии с экспериментом фазовый переход $L'I_2 \rightleftharpoons DO_{19}$ происходит при малых концентрациях x_0.

На рис. 2 представлены графики функций $\Phi_1(x)$, $\Phi_2(x)$, построенные для разных значений степени дальнего порядка. Эти графики позволяют установить состояние системы A_3BD_x, соответствующее термодинамическому равновесию.

Как видно из рисунка, функции $\Phi_1(x)$, $\Phi_2(x)$ отличны от линейных, имеют минимум при $x = 0$, при этом в интервале $0 \le x \le x_0$ справедливо $\Phi_2 < \Phi_1$, т.е. термодинамически равновесной является фаза DO_{19} сплава A_3B при $x = 0$, что соответствует эксперименту. Однако изменение функции $\Phi_2(x)$ в интервале $0 \le x \le x_0$ слабое, поэтому в указанном интервале может реализоваться фаза DO_{19} при малом отличном от нуля значении x.

Пересечение кривых $\Phi_1(x)$, $\Phi_2(x)$ (рис. 2) определяет концентрацию x_0 для каждого значения η, при которой происходит фазовое превращение. По этим данным на рис. 3 построен график зависимости $x_0(\eta)$. Из рис. 3 видно, что значение x_0 растет с увеличением параметра порядка η в соответствии с экспериментальными данными, согласно которым примесь внедрения бора или углерода стимулировала упорядочение сплава Ni_3Al. Зависимость $x_0(\eta)$ оказалась монотонной и нелинейной.

Знание зависимости $x_0(\eta)$, а также $\eta(T)$ может позволить построить фазовую диаграмму, т.е. определить зависимость температуры T_c фазового перехода $L'I_2 \rightleftharpoons DO_{19}$ от концентрации x.

На рис. 4 представлены зависимости $\eta_1(T)$, $\eta_2(T)$, построенные по соотношениям (14), (15) для сплавов стехиометрического состава и энергетических параметров (21). Как видно из рис. 4, добавление примеси D к сплаву A_3B в соответствии с экспериментальными данными повышает степень упорядоченности сплава. При этом зависимости $\eta_1(T)$, $\eta_2(T)$ оказались такими, что в сплавах возможны предсказанные в работе [5] эффекты скачкообразного изменения параметра порядка при температуре T_0 Курнакова от некоторого значения η_0 до малого отличного от нуля значения η_0'. В нашем случае такой эффект обусловлен примесью внедрения и мог бы реализоваться или при малой концентрации x, или при малой положительной разности $\omega_{AD} - \omega_{BD}$. Однако для рассматриваемых сплавов, по-видимому, этот случай не реализуется, поскольку при температуре $T_c < T_0$ совершается мартенситный переход $L'I_2 \rightarrow DO_{19}$.

Из рис. 4 видно также, что значения параметров порядка при одинаковой температуре в фазах $L'I_2$, DO_{19} отличаются (хотя для упрощения расчетов концентрации x_0 мы полагали $\eta_1 = \eta_2$). При этом параметр порядка в равновесной фазе DO_{19} больший, чем в фазе $L'I_2$ ($\eta_2 > \eta_1$), т.е. опять-таки в соответствии с экспериментальными данными переход ГЦК $\rightarrow$ ГПУ стимулирует рост степени дальнего порядка.

Знание зависимостей $\eta_1(T)$, $\eta_2(T)$ и $x_0(\eta)$ позволяет построить фазовую диаграмму, соответствующую фазовым переходам ГЦК $\rightleftharpoons$ ГПУ, т.е. зависимость температуры фазового перехода T_c от концентрации x, которая представлена на

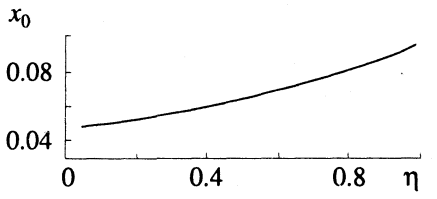


Рис. 3. *Зависимость равновесной концентрации фазового перехода $L'I_2 \rightleftharpoons DO_{19}$ от степени дальнего порядка.*

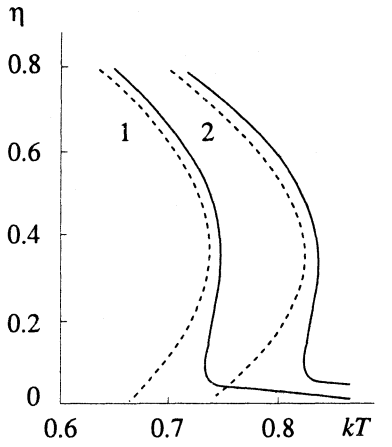


Рис. 4. *Температурные зависимости параметров порядка фаз сплава A_3BD_x: 1 – $L'I_2$, 2 – DO_{19}. Пунктирные кривые соответствуют случаю, когда $x = 0$.*

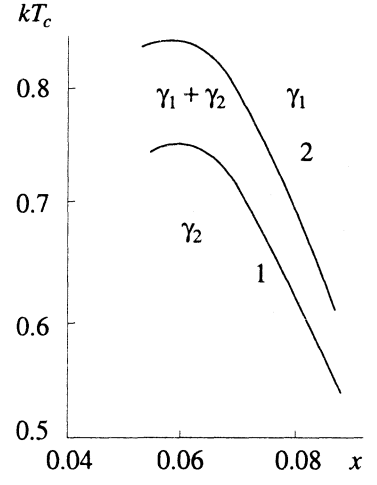


Рис. 5. *Зависимости температур фазовых переходов: 1 – $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ (при уменьшении концентрации x), 2 – $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ (при увеличении x в сплаве A_3BD_x) от концентрации примеси внедрения D; $\gamma_1 = L'I_2$, $\gamma_2 = DO_{19}$.*

рис. 5. Видно, что зависимость $T_c(x)$ экстремальная, при этом ее максимум имеет место при $x = 0.06$. Увеличение x от 0.06 до 0.1 приводит к резкому падению температуры T_c от максимального значения до нуля. Поэтому при низких температурах (сравнительно больших x) фазовое превращение $L'I_2 \rightleftharpoons DO_{19}$ может быть затруднено. Ход кри-

вых зависимости $T_c(x)$ указывает на то, что фазовый переход должен происходить при малых концентрациях x.

Отметим еще одно обстоятельство. В соответствии с рис. 5, переход ГЦК $\rightarrow$ ГПУ происходит при T_c', обратный переход ГПУ $\rightarrow$ ГЦК – при T_c''. Область на диаграмме состояния между кривыми $T_c'(x)$, $T_c''(x)$ соответствует двухфазному состоянию, в этой области сосуществуют обе фазы $L'I_2$ и DO_{19}, как и должно быть при фазовых переходах первого рода. Количество каждой из фаз в двухфазной области может быть определено по правилу отрезков Гиббса.

Таким образом, примесь D в сплаве A_3BD_x со структурой перовскита способствует атомному упорядочению, стимулирует фазовый переход $L'I_2 \rightarrow DO_{19}$, происходящий при малых концентрациях x_0 и являющийся переходом первого рода.

Все указанные закономерности проявляются для отрицательных энергий взаимодействия пар атомов AD, BD, т.е. взаимодействие этих пар должно носить отталкивающий характер. Экспериментальная проверка данного обстоятельства представляет научный интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольдшмидт Х.* Сплавы внедрения. М.: Мир, 1971. Т. 1. 424 с.; Т. 2. 404 с.
2. *Masahashi N., Takasugi T., Izumi O.* // Acta Metall. 1988. V. 36. N. 7. P. 1815.
3. *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
4. *Матысина З.А.* // Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: Изд-во АН УССР, 1979. С. 170 - 188.
5. *Смирнов А.А.* Обобщенная теория упорядочения сплавов. Киев: Наук. думка, 1986. 168 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.565.2.:536.242

СОЛЬВАТАЦИЯ НАФТАЛИНА И ЕГО ОКСИПРОИЗВОДНЫХ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

© 1993 г. В. И. Смирнов, Е. В. Касторина, Г. А. Крестов, А. Я. Фридман

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Методом калориметрии определены энтальпии растворения нафталина, 1-оксинафталина, 1,4-диоксинафталина в 11 органических растворителях при 298.15 K. Рассчитаны их стандартные значения (ΔH°_{pc}). Методом переноса с использованием инертного газа-носителя (азота) определены энтальпии сублимации указанных соединений ($\Delta H_{субл}$). Проведен корреляционный анализ ΔH°_{pc} со свойствами органических растворителей (полярностью, поляризуемостью, плотностью энергии когезии, основностью и электрофильностью).

Показано, что процесс взаимодействия оксинафталин–органический растворитель носит донорно-акцепторный характер, а энергетика процесса определяется преимущественно электронодонорной способностью растворителя; введение второго бензольного кольца в молекулу оксибензола усиливает сольватацию в основном за счет универсальной составляющей. Установлено, что сольватация ароматических соединений, не содержащих реакционных групп и имеющих плоское строение молекул, находится в линейной связи с количеством π-электронов сопряженной системы π-связей, зная которое, можно рассчитать энтальпию сольватации этого соединения в органических растворителях различной природы.

Представленная работа является продолжением цикла работ [1 - 6] по исследованию особенностей сольватации ароматических соединений в неводных средах. В ней проведено термохимическое исследование процессов растворения и сольватации полициклических ароматических соединений – нафталина(I), 1-оксинафталина(II), 1,4-диоксинафталина(III) при 298.15 K в бензоле (1), толуоле (2), тетрахлорметане (3), нитробензоле (4), ацетонитриле (5), диоксане (6), ацетоне (7), формамиде (8), диметилформамиде (9), диметилсульфоксиде (10), пиридине (11).

Термохимическое исследование выполнено на калориметре с изотермической оболочкой, аналогичном описанному в [7], с точностью определения энтальпий растворения (ΔH^m_{pc}) до 0.1%, которая определяется величиной теплового эффекта в единичном опыте.

Органические растворители очищали и осушали по методикам, описанным в [8, 9]. Исследованные вещества дважды перекристаллизовывали из раствора бензола и высушивали в вакуумном "пистолете" Фишера до постоянной массы. Температуры плавления веществ соответствуют справочным данным [10].

Энтальпии сублимации I, II и III определены на установке и по методике, подробно описанным в [11]; они составили 73.0 ± 0.5; 88.9 ± 0.4 и 115.3 ± ±0.5 кДж/моль соответственно.

В результате проведенных исследований установлено, что в области концентраций 10^{-4} - 10^{-2} моль/кг величина ΔH^m_{pc} не зависит от концентрации. Для расчета стандартного значения энтальпии растворения (ΔH°_{pc}) определялась величина ΔH^m_{pc} в 8 - 10 опытах. Значения ΔH°_{pc} приведены в табл. 1.

При интерпретации результатов эксперимента имели в виду различные типы взаимодействий, обусловленные как строением растворенного вещества, так и природой органических растворителей. Исходя из этого, мы провели корреляции значений ΔH°_{pc} для I - III со свойствами органических растворителей с привлечением уравнения

$$\Delta H^\circ_{pc} = A_0 + A_1 f(n) + A_2 f(\varepsilon) + A_3 f(\delta^2) + A_4 B + A_5 E, \quad (1)$$

где $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ и $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ – параметры, характеризующие поляризуемость и полярность растворителя соответственно, $\delta^2 = (\Delta H_{исп} - RT)/V$ – плотность энергии когезии, B – основность, E – электрофильность растворителя. Значения параметров растворителей указаны в [12 - 14].

Результаты вычислений, статистическая оценка "добротности" уравнения (1) по F-критерию Фишера ($F_{выч}$), множественные и парные коэффициенты корреляции приведены в табл. 2 и 3. Из данных табл. 2 и 3 следует, что энергетика процесса взаимодействия нафталина и его окси-

Таблица 1. Стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta H^\circ_{рс}$), переноса ($-\Delta H^\circ_{пер}$) и сольватации ($-\Delta H^\circ_{сол}$) соединений I - III в органических растворителях при 298.15 K (кДж/моль)

Растворитель	I			II			III		
	$\Delta H^\circ_{рс}$	$-\Delta H^\circ_{пер}$	$-\Delta H^\circ_{сол}$	$\Delta H^\circ_{рс}$	$-\Delta H^\circ_{пер}$	$-\Delta H^\circ_{сол}$	$\Delta H^\circ_{рс}$	$-\Delta H^\circ_{пер}$	$-\Delta H^\circ_{сол}$
1	19.6 ∓ 0.2	1.1	53.4	19.7 ∓ 0.2	9.2	69.2	23.6 ∓ 0.2	2.2	91.7
2	17.7 ∓ 0.2	0.8	55.3	23.9 ∓ 0.3	5.0	65.0	22.0 ∓ 0.2	3.8	93.3
3	18.5 ∓ 0.3	0	54.3	28.9 ∓ 0.2	0	60.0	25.8 ∓ 0.4	0	89.5
4	23.2 ∓ 0.2	−3.6	49.8	14.0 ∓ 0.1	14.9	74.9	17.0 ∓ 0.2	8.8	98.3
5	24.3 ∓ 0.1	−5.8	48.7	11.3 ∓ 0.1	17.6	77.6	10.5 ∓ 0.3	15.3	104.8
6	19.3 ∓ 0.3	0.8	53.7	5.7 ∓ 0.2	23.2	83.2	−4.8 ∓ 0.1	30.6	120.1
7	16.9 ∓ 0.2	1.6	56.1	4.7 ∓ 0.1	24.2	84.2	−6.5 ∓ 0.1	32.3	121.8
8	18.1 ∓ 0.3	0.4	54.9	–	–	–	–	–	–
9	18.4 ∓ 0.1	0.1	56.6	−2.8 ∓ 0.1	31.7	91.7	−14.1 ∓ 0.1	39.9	129.4
10	19.5 ∓ 0.1	1.0	53.5	−1.7 ∓ 0.1	30.6	90.6	−11.6 ∓ 0.1	37.4	126.9
11	16.6 ∓ 0.1	1.9	56.4	−4.9 ∓ 0.1	33.8	93.8	−15.5 ∓ 0.1	41.3	130.8

Таблица 2. Коэффициенты регрессионного уравнения (1) для I, II, III, множественный коэффициент корреляции (R), вычисленные и табличные значения критериев Фишера (F) для уровня значимости $p = 2.5\%$ ($n = 10, F_{таб} = 6.681$)

Вещество	A_0	A_1	A_2	$-A_3$	$-A_4$	A_5	R	$F_{выч}$
I	4.985	31.441	23.894	0.005	0.014	0.049	0.955	8.378
II	37.950	−21.387	−22.369	0.006	0.059	−1.003	0.970	12.861
III	−4.621	118.700	2.423	0.019	0.089	1.784	0.977	16.659

производных с молекулами органических растворителей удовлетворительно описывается уравнением (1) и определяется преимущественно электронодонорной способностью растворителя. Нафталины при этом выступают в качестве акцептора электронов, процесс же взаимодействия носит донорно-акцепторный характер.

Как свидетельствуют парные коэффициенты корреляции, а также последовательное исключение из уравнения (1) отдельных параметров растворителей, преобразование уравнения (1) в четырех-, трех- и двухпараметрическое уравнение нецелесообразно, поскольку статистически значимы все типы взаимодействий растворенное вещество–растворитель. Уравнение (1) с коэффициентами из табл. 2 может быть использовано для расчета величины $\Delta H^\circ_{рс}$ соединений I - III в органических растворителях, где ее калориметрическое определение невозможно.

Так как процесс растворения I - III в органических растворителях обусловлен только переходом их из твердой фазы в раствор в результате сольватации, то термодинамические параметры процесса растворения будут определяться параметрами сольватации и кристаллической решетки исследованных веществ. Используя известное соотношение между энтальпиями растворения и сольватации неэлектролитов при бесконечном разведении

$$\Delta H^\circ_{рс} = \Delta H^\circ_{сол} + \Delta H_{субл}, \qquad (2)$$

мы рассчитали значения $\Delta H^\circ_{сол}$ I - III в представленной группе растворителей (табл. 1).

Анализ данных по $\Delta H^\circ_{сол}$ нафталина показывает, что его сольватация практически не зависит от природы органического растворителя и носит универсальный характер. Сравнение $\Delta H^\circ_{сол}$ нафталина и бензола [15] в исследованных растворителях показывает их идентичный характер, а увеличение числа бензольных ядер до двух в молекуле ароматического углеводорода усиливает его сольватацию более чем в 1.6 раза, что обусловлено универсальной сольватацией дополнительного бензольного кольца. Само взаимодействие осуществляется, видимо, по π–π-типу, так как практически все исследованные растворители имеют либо сопряженную систему π-связей (например, толуол, нитробензол, пиридин) или π-орбитали двойных и тройных связей (ацетон, ацетонитрил). Из этого следует, что величина $\Delta H^\circ_{сол}$ нафталина и бензола будет определяться состоянием сопряженной системы π-связей, а именно числом делокализованных π-электронов. Поэтому мы сопоставили $\Delta H^\circ_{сол}$ бензола и нафта-

лина с числом π-электронов в сопряженной системе π-связей (6 и 10 соответственно).

Оказалось, что величина $\Delta H^\circ_{сол}$, приходящаяся на один π-электрон сопряженной системы π-связей ($\Delta^\pi H^\circ_{сол}$), постоянна и составляет −5.4 кДж/моль (табл. 4). Мы предположили, что сольватация аналогичных ароматических соединений с более протяженной системой π-связей будет иметь аналогичный характер и определяться числом делокализованных π-электронов. Для подтверждения этого тезиса были рассчитаны $\Delta^\pi H^\circ_{сол}$ для антрацена и дифенила (14 и 12 π-электронов) (табл. 4). Значения $\Delta H^\circ_{сол}$ для антрацена и дифенила приведены в [15]. Данные табл. 4 подтверждают наше предположение. Небольшое снижение $\Delta^\pi H^\circ_{сол}$ для дифенила связано с некомпланарностью бензольных колец в растворе [16].

Таким образом, можно констатировать, что энтальпия сольватации ароматического углеводорода, не содержащего функциональных заместителей и имеющего плоскую структуру, в органических растворителях определяется числом делокализованных π-электронов сопряженной системы π-связей, а численное значение $\Delta H^\circ_{сол}$ может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta H^\circ_{сол}, \text{ кДж/моль} = -5.4n, \qquad (3)$$

где n – число делокализованных π-электронов в сопряженной системе π-связей ароматического углеводорода. Данное соотношение, по-видимому, справедливо и для тетрапиррольных ароматических макроциклов (порфиринов), где реакционный центр не сольватируется молекулами органических растворителей вследствие макроциклического эффекта сольватации [17]. Исходя из изложенного, мы рассчитали энтальпии сольватации для тетрацена и порфина, равные −97.2 и −108.0 кДж/моль соответственно.

Введение в молекулу нафталина электронодонорных ОН-групп усиливает сольватацию за счет специфической составляющей, обусловленной образованием водородных связей с молекулами электронодонорных растворителей. Поскольку сольватация оксинафталинов будет определяться как универсальной, так и специфической составляющими, возникает необходимость в разделении данных вкладов. Для этого были рассчитаны энтальпии переноса ($\Delta H^\circ_{пер}$) из растворителя, специфически с ним не взаимодействующего, в исследуемый. В качестве стандартного выбран тетрахлорметан. Бензол, видимо (см. табл. 1), образует с оксинафталинами молекулярные комплексы π–π-типа, и в качестве стандартного растворителя его использование нежелательно.

Таблица 3. Парные коэффициенты корреляции r_{0i} для различных параметров растворителей

Параметр	I	II	III
$f(n)$	0.017	0.179	0.127
$f(\varepsilon)$	0.065	0.684	0.326
δ^2	0.079	0.941	0.935
B	0.355	0.941	0.935
E	0.034	0.275	0.010

Таблица 4. Энтальпия сольватации ($-\Delta^\pi H^\circ_{сол}$, кДж/моль), приходящаяся на один π-электрон сопряженной системы π-связей некоторых ароматических соединений

Растворитель	Бензол	Нафталин	Антрацен	Дифенил
1	–	5.45	5.43	5.22
2	–	5.48	5.42	5.37
3	5.47	5.47	5.44	5.20
5	5.15	5.01	5.20	4.96
6	5.59	5.54	5.58	5.33
7	5.46	5.34	5.37	5.13
9	5.54	5.59	5.59	5.44
10	5.13	5.23	5.39	5.10
11	5.08	5.49	5.52	5.32
Бензонитрил	5.54	5.40	5.37	5.32
Среднее	5.37	5.40	5.43	5.24

Анализ величин $\Delta H^\circ_{пер}$ для II и III свидетельствует об усилении специфической сольватации с ростом электронодонорной способности органического растворителя (за счет образования более сильных водородных связей). Сопоставление значений $\Delta H^\circ_{пер}$ оксинафталинов и соответствующих оксибензолов [18] показывает незначительное усиление специфической сольватации ОН-групп в молекуле оксинафталина (~3 - 3.5 кДж/моль), что может быть связано с бóльшим смещением электронной плотности с атома кислорода ОН-группы, электронная пара которого находится в p–π-сопряжении с сопряженной системой цикла, в результате чего связь О–Н ослабляется, а водородная связь с молекулой органического растворителя – усиливается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 4. С. 42.

2. *Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3213.

3. *Перлович Г.Л., Смирнов В.И., Фридман А.Я.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 1. С. 28.
4. *Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 267.
5. *Смирнов В.И., Касторина Е.В., Фридман А.Я.* // Там же. 1992. Т. 66. № 6. С. 1466.
6. *Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я.* // Там же. 1992. Т. 66. № 8. С. 2025.
7. *Прусов А.И., Захаров Г.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1523.
8. *Вайсбергер А.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
9. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 447.
10. Краткая химическая энциклопедия // Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 445.
11. *Перлович Г.Л., Смирнов В.И.* Определение энтальпий сублимации полиоксибензолов и *орто*-замещенных 1,4-диоксибензолов. М., 1991. 13 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.06.1991. № 2570-В91.
12. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций Л.: Химия, 1977. С. 359.
13. *Коппель А.И., Паю И.А.* // Реакционная способность органических соединений. 1974. Т. 11. № 2. С. 121.
14. *Коппель А.И., Паю И.А.* // Там же. 1974. Т. 11. № 2. С. 139.
15. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1622.
16. *Травень В.Ф.* Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. С. 384.
17. *Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 58. № 8. С. 2245.
18. *Перлович Г.Л., Смирнов В.И., Фридман А.Я.* // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 3113.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63

ВЫЧИСЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПО ИХ ПЛОТНОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НА ОСНОВЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

© 1993 г. П. П. Пугачевич*, Ю. В. Зеленев*, Т. Н. Кыштымова**

*Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, Москва

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Тувинский комплексный отдел, Кызыл

Поступила в редакцию 11.03.92 г.

Предлагается метод вычисления удельной теплоемкости полимеров на основе феноменологической теории. Предлагаемый метод выгодно отличается простотой и общностью термодинамических и кинетических характеристик; с использованием одной и той же математической модели позволяет проводить вычисления с достаточной степенью точности, при этом объем экспериментальных сведений, необходимых для таких расчетов, сведен к минимуму. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Расчет теплофизических характеристик (и среди них удельной теплоемкости) твердых полимеров встречает значительные трудности в связи с отсутствием строго количественных, теоретически обоснованных методов расчета или надежных эмпирических корреляций, позволяющих производить вычисления с достаточной степенью точности. Экспериментально было найдено, что теплоемкость твердых полимеров не может быть объяснена с позиций теории Дебая [1], развитой для твердых полимеров, или теории Тарасова [2 - 4], Лифшица [5] и других континуальных теорий, не учитывающих структуру макромолекул, анизотропию сил, действующих в различных направлениях, и других факторов.

До сих пор наиболее надежными для расчета физико-химических характеристик полимеров считаются методы, использующие принцип аддитивности. Этот принцип, теоретически никак не обоснованный, позволил Ван-Кревелену [6] эмпирическим путем определить, в частности, групповые вклады (структурные инкременты) в мольную теплоемкость полимеров. Тогда, зная эти вклады, химическую формулу повторяющегося звена макромолекулы полимера и молярную массу звена, можно рассчитать его удельную теплоемкость. Однако полученные результаты нельзя считать достаточно надежными вследствие недостатков, присущих аддитивному методу [7].

Применяя ту же самую аддитивную схему вычислений, А.А. Аскадский и Ю.И. Матвеев [7] усовершенствовали способ расчета, предложенный Ван-Кревеленом, но получили слишком сложные соотношения, которые не могут обеспечивать достаточную точность вычислений.

Таким образом, отсутствуют способы расчета, позволяющие получать надежные сведения о теплоемкости твердых полимеров, а по мнению Вундерлиха и Баура [8], "теоретический расчет теплоемкости полимеров чрезвычайно сложен и практически невозможен". В связи с этим представляет интерес феноменологическая теория расчета физико-химических характеристик веществ, предложенная П.П. Пугачевичем [9 - 11], которая позволяет довольно просто вычислять физико-химические характеристики индивидуальных веществ и их смесей с точностью, удовлетворяющей требования научных работников, конструкторов и технологов. Эта теория основана на строгой аксиоматике, включающей понятия и определения, основной постулат и три принципа [11].

Согласно основному постулату теории, между любыми обобщенными характеристиками обобщенной линейной динамической системы имеют место глубокие, существенные, устойчивые, повторяющиеся, однозначные и непрерывные связи. Исходя из основного постулата для обобщенной системы, включающей конечное число объектов, состояние которой характеризуется n обобщенными величинами

$$Q_1, Q_2, \ldots, Q_n, \qquad (1)$$

можно написать линейное дифференциальное уравнение

$$dQ = \kappa Q dq, \qquad (2)$$

где κ – коэффициент пропорциональности, dQ – элементарное изменение обобщенной величины Q, dq – элементарное изменение независимой переменной q, произвольно выбранной из n обобщенных величин Q.

В общем случае коэффициент пропорциональности κ и обобщенная величина Q будут функциями всех m обобщенных величин q, выбран-

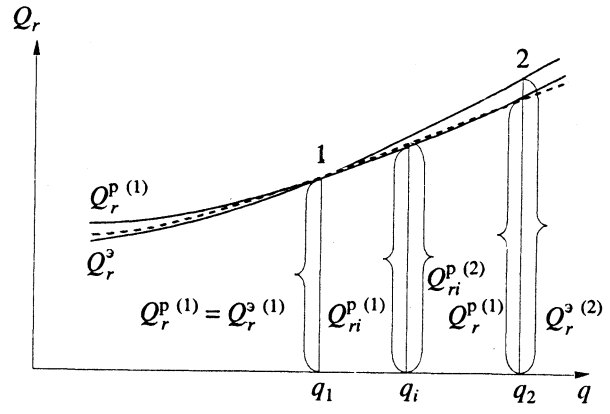


Рис. 1. *К расчету обобщенной величины Q_r по Q_z.*

ных из n обобщенных величин Q в качестве независимых переменных, описывающих состояние или поведение обобщенной системы, и решить такую задачу вряд ли возможно. Поэтому, учитывая сложность решения задачи в целом, мы рассмотрели простейший случай, полагая κ в уравнении (2) величиной постоянной, не зависящей от обобщенной величины q, а обобщенную величину Q считали входящей в уравнение (2) в первой степени и зависящей только от одной обобщенной величины q.

Решением такого дифференциального уравнения будет выражение

$$Q = Q_0 e^{\kappa q}, \tag{3}$$

где Q_0 – постоянная интегрирования. Уравнение (3) позволяет устанавливать связи не только между данной обобщенной величиной Q и какой угодно независимой переменной q, но с его помощью можно легко найти связь между любыми обобщенными величинами любых объектов обобщенной системы, получить соотношения, в которые не будут входить независимые переменные q в явном виде. Действительно, если выражение (3) записать для двух разных по своей природе обобщенных величин Q_r и Q_z

$$\begin{aligned} Q_r &= Q_{r0} e^{\kappa_r q}, \\ Q_z &= Q_{z0} e^{\kappa_z q} \end{aligned} \tag{4}$$

(где Q_{r0} и Q_{z0} – постоянные интегрирования), а затем исключить из полученных уравнений переменную q, то найдем следующее выражение для величины E, названной нами обобщенной аддитивной величиной [9, 10]

$$E = Q_r^a / Q_z, \tag{5}$$

где a и E – постоянные, определяемые из опытных данных; величина

$$a = \kappa_z / \kappa_r \tag{6}$$

представляет собою отношение двух обобщенных термодинамических коэффициентов

$$\kappa_z = dQ_z / Q_z dq, \tag{7}$$

$$\kappa_r = dQ_r / Q_r dq. \tag{8}$$

В процессе теоретического рассмотрения было показано, что постоянные a и E в уравнении (5) обладают замечательными свойствами, а именно, для данной пары обобщенных величин Q_r и Q_z постоянная E практически не зависит от обобщенной величины q, но оказывается различной для разных объектов обобщенной системы, поскольку постоянные интегрирования Q_{r0} и Q_{z0}, входящие в выражение (4), зависят от природы этих объектов и состава системы. Что касается постоянной a, то она для той же пары обобщенных величин Q_r и Q_z не зависит ни от природы объектов обобщенной системы, ни от обобщенной величины q, ни от состава обобщенной системы в случае, когда имеют дело со смесью.

Следует отметить, что постоянная a остается практически неизменной в широких интервалах переменной величины q, тогда как κ_r и κ_z, определяющие величину a, будучи различными для разных значений q, могут рассматриваться постоянными величинами лишь в узких интервалах q. Все это означает, что для данной пары обобщенных величин Q_r и Q_z постоянная a, рассчитанная, например, по экспериментальным значениям для органических соединений, в соответствии с феноменологической теорией может быть использована для вычислений физико-химических характеристик любых других веществ, включая их смеси. В частности, вычисленная таким способом постоянная a может быть использована при расчете Q_r по Q_z для олигомеров и полимеров, фреонов и неорганических жидкостей, металлических, полупроводниковых и солевых расплавов, полярных и неполярных, ассоциированных и неассоциированных соединений, изомеров и соединений нормального состава, веществ, не имеющих определенной молярной массы (масла, топлива, эмульсии, дымы, пищевые продукты) и т.д. и т.п.

Более того, в соответствии с феноменологической теорией формула (5) с успехом может быть использована для расчета физико-химических характеристик любых веществ, находящихся в любых агрегатных состояниях. И все различие здесь будет заключаться в том, что для данной пары обобщенных величин Q_r и Q_z постоянная a, входящая в формулу (5), записанную для разных агрегатных состояний, будет отличаться по величине.

Таким образом, зная E и a в формуле (5), можно рассчитать Q_r по Q_z (или наоборот) в широком интервале q.

Для того чтобы использовать выражение (5) для вычисления Q_r по Q_z, необходимо вначале найти постоянные a и E, отвечающие данной паре обобщенных величин Q_r и Q_z. Для этого исполь-

Таблица 1. Уравнения политерм удельной теплоемкости ($C_p^p \times 10^3$, Дж/кг К = $C_{p0} + \alpha T + \beta T^2$) полимеров, вычисленные по теплопроводности при использовании одного и двух экспериментальных значений рассчитываемой величины C_p [15]

Полимер	T, K	C_{p0}	$\alpha \times 10^2$	$-\beta \times 10^4$	ε_1, %	ε_2, %
Политетрафторэтилен	90 - 240	0.1045	0.3064	0.0052	12.0	2.0
Полиэтилметакрилат	90 - 330	0.0325	0.5584	0.0262	2.0	2.0
Полибутилметакрилат	90 - 270	0.2273	1.0920	0.2094	7.1	7.1
Полипропилен атактический	90 - 240	0.3968	1.2610	0.2114	14.1	5.5
Поливинилхлорид	100 - 340	0.00013	0.4284	0.0334	6.0	4.7
Полиметилметакрилат атактический	140 - 340	0.2969	0.7679	0.1097	3.6	2.4

Примечание. Средние значения ε_1 и ε_2 соответственно равны 7.5 и 4.0%.

Таблица 2. Уравнения политерм удельной теплоемкости ($C_p^p \times 10^3$, Дж/кг К = $C_{p0} + \alpha T + \beta T^2$) полимеров, вычисленные по плотности при использовании одного и двух экспериментальных значений рассчитываемой величины C_p

Полимер	T, K	C_{p0}	$\alpha \times 10^2$	$\beta \times 10^4$	ε_1, %	ε_2, %
Поливинилхлорид	220 - 340	0.1558	0.2172	0.01547	8.7	0.9
Полистирол	300 - 480	1.3154	−0.2706	0.09288	13.2	8.4
Полиэтилен низкого давления	180 - 380	0.8439	0.2311	−0.00334	2.9	1.4
Полипропилен	260 - 385	5.5214	−2.3539	0.40071	5.4	1.2

Примечание. Средние значения ε_1 и ε_2 соответственно равны 7.6 и 3.0%.

зуют формулу (5), которую записывают в виде следующего линейного уравнения:

$$\ln E = a \ln Q_r - \ln Q_z. \qquad (9)$$

Располагая надежными экспериментальными данными, полученными для любого базового вещества, выбранного для расчета a и E, используют уравнение (9) для вычисления указанных величин по методу наименьших квадратов.

Найденное значение a может быть использовано для расчета Q_r по Q_z любых веществ, но постоянная E, не зависящая от обобщенного параметра q, будет относиться только к базовому веществу, характеристики Q_r и Q_z которого были использованы для расчетов E и a. Чтобы рассчитать величину E для другого вещества, используют формулу (5): зная a, хотя бы одно экспериментальное значение Q_r и зависимость $Q_z = f(q)$, находят постоянную E для этого вещества и используют ее для расчета Q_r по Q_z данного вещества в широком интервале q, так как E не зависит от q. Например, постоянную a = 0.2573, найденную для вычисления поверхностного натяжения (σ) по плотности (ρ), когда в качестве базового вещества были взяты нормальные алканы, мы использовали для расчетов величин σ по значениям ρ для олигомеров [12 - 14], металлических и полупроводниковых расплавов, а также других веществ. Следует отметить, что в действительности постоянные a, вычисленные для данной пары значений Q_r и Q_z, но для разных веществ, несколько отличаются друг от друга, поэтому при расчетах используют их средние $\langle a \rangle$. С другой стороны, необходимо учитывать, что благодаря структуре формулы (5) различия в a в значительной мере компенсируются величиною E: при изменении постоянной a

Таблица 3. Экспериментальные уравнения политерм удельной теплоемкости ($C_p^э \times 10^3$, Дж/кг К = $C_{p0} + \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2$) полимеров

Полимер	T, K	C_{p0}	$\alpha \times 10^2$	$\beta \times 10^5$
Поливинилхлорид	220 - 340	0.7193	0.2306	0.7131
Полистирол	300 - 480	1.0462	1.1885	−3.1698
Полиэтилен низкого давления	180 - 380	1.2685	0.1873	0.0088
Полипропилен	260 - 385	2.1034	−0.1549	2.3779

Таблица 4. Экспериментальные уравнения политерм плотности ($\rho \times 10^3$, кг/м^3 = $\rho_0 + \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2$) полимеров

Полимер	T, K	ρ_0	$-\alpha \times 10^3$	$-\beta \times 10^5$
Поливинилхлорид	220 - 340	1.4118	0.1941	0.0586
Полистирол	300 - 480	1.0991	0.0219	0.1287
Полиэтилен низкого давления	180 - 380	1.3906	0.0482	0.1116
Полипропилен	260 - 385	0.9221	0.1163	0.3737

изменяется и постоянная E, которая служит основой для расчета Q_r по Q_z.

Как правило, кривая зависимости вычисляемой величины $Q_r^{\text{р}} = f(q)$, рассчитанная по формуле (5), пересекает экспериментальную кривую $Q_r^{\text{э}} = \varphi(q)$ в одной точке, выбранной для расчета Q_r по Q_z (рис. 1), но возможны и другие случаи пересечения. Такое взаимное расположение экспериментальной и вычисленной кривых позволяет улучшить результаты расчетов Q_r по Q_z в широком интервале q, если воспользоваться вторым экспериментальным значением $Q_r^{\text{э}(2)}$. В этом случае вычисления проводят по формуле

$$Q_{ri}^{\text{р}(2)} \cong Q_{ri}^{\text{р}(1)} + \frac{Q_r^{\text{э}(2)} - Q_r^{\text{р}(1)}}{q_2 - q_1}(q_i - q_1),$$

где $Q_{ri}^{\text{р}(2)}$ – значение Q_r, рассчитываемое для параметра q_i по двум экспериментальным значениям $Q_r^{\text{э}(1)}$ и $Q_r^{\text{э}(2)}$; $Q_{ri}^{\text{р}(1)}$ – значение Q_r, рассчитываемое по одному экспериментальному значению $Q_r^{\text{э}(1)}$ для параметра q_i; $q_1, q_2, ..., q_n$ – значения параметра q (см. рис. 1). В общем случае значения $Q_{ri}^{\text{р}(1)}$ и $Q_{ri}^{\text{э}}$ отличаются несущественно.

В данной работе приведены результаты вычислений удельной теплоемкости (C_p) шести твердых полимеров по их теплопроводности (λ) и четырех твердых полимеров по их плотности (ρ) (табл. 1, 2) по формуле (5), которая в этих случаях имела вид

$$E = (C_p/\lambda)^{0.3070},$$

$$E = (C_p/\rho)^{-0.2822}.$$

Экспериментальные данные, использованные для вычисления C_p по λ твердых полимеров (табл. 1) были взяты из работы [15], а для вычисления C_p по ρ (табл. 2) – получены нами ранее экспериментально и приведены в табл. 3, 4.

В табл. 1, 2 ε_1 и ε_2 – относительные погрешности расчетов соответственно при использовании одного экспериментального значения ($C_p^{\text{э}(1)}$) и двух ($C_p^{\text{э}(1)}$ и $C_p^{\text{э}(2)}$):

$$\varepsilon_1 = \frac{C_p^{\text{э}} - C_p^{\text{р}(1)}}{C_p^{\text{э}}} \times 100\%,$$

$$\varepsilon_2 = \frac{C_p^{\text{э}} - C_p^{\text{р}(1)}}{C_p^{\text{э}}} \times 100\%.$$

Преимущества способов вычисления C_p по λ и ρ на основе феноменологической теории по сравнению с другими способами расчетов, указанными выше, очевидны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Debye P.* // Ann. d. Phys. 1912. Bd. 39. N. 4. S. 789.
2. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
3. *Тарасов В.В.* // Там же. 1953. Т. 27. № 9. С. 1430.
4. *Тарасов В.В.* Новые вопросы физики стекла. М.: Госстройиздат, 1959. 270 с.
5. *Лифшиц И.М.* // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.
6. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414 с.
7. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
8. *Вундерлих Б., Баур Г.* Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 238 с.
9. *Пугачевич П.П., Дагаев М.Г.* // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений / Сб. науч. тр. Калининск. гос. ун-та. Калинин, 1984. С. 100 - 105.
10. *Пугачевич П.П., Дагаев М.Г., Жалсабон Б.Б.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2325.
11. *Пугачевич П.П.* Феноменологическая теория расчета физико-химических характеристик веществ. I. Черкассы, 1990. 179 с. – Деп. в ОНИИТЭхим, № 88-ХП90.
12. *Пугачевич П.П., Нурзат О.Н.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 510.
13. *Пугачевич П.П., Нурзат О.Н.* // Изв. вузов. Физика. 1987. № 5. С. 121.
14. *Нурзат О.Н., Пугачевич П.П., Лавыгин И.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2980.
15. *Привалко В.П.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. Т. 2. 329 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63

МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

© 1993 г. Ю. В. Зеленев*, П. П. Пугачевич*, Т. Н. Кыштымова**

*Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, Москва

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Тувинский комплексный отдел, Кызыл

Поступила в редакцию 02.06.92 г.

На основании феноменологической теории физико-химических характеристик веществ вычислены значения теплоемкости твердых полимеров политетрафторэтилена, полиэтилметакрилата, полибутилметакрилата, полипропилена атактического, поливинилхлорида, полиметилметакрилата атактического по их теплопроводности в широком интервале температур. Установлено, что разность между экспериментальными и рассчитанными значениями удельной теплоемкости указанных полимеров не превышает 4.0%.

Феноменологическая теория физико-химических свойств веществ, разрабатывавшаяся П.П. Пугачевичем [1, 2], позволяет получать расчетные значения физико-химических свойств индивидуальных веществ и их смесей с достаточной степенью точности, удовлетворяющей требования и научных работников, и практиков. Она оказалась в состоянии довольно просто рассчитывать физико-химические характеристики как равновесных, так и неравновесных процессов.

Согласно основному постулату феноменологической теории, между любыми обобщенными величинами обобщенной динамической линейной системы имеют место глубокие, существенные, устойчивые, повторяющиеся, однозначные и непрерывные связи.

Исходя из постулата для обобщенной системы, состоящей из конечного числа объектов, поведение которых характеризуется n обобщенными величинами Q, можно написать линейное дифференциальное уравнение, согласно которому, элементарное изменение dQ_i обобщенной величины Q будет пропорционально самой величине Q и элементарному изменению dq_i независимой переменной величины q_i

$$dQ_i = \kappa Q dq_i, \qquad (1)$$

где κ – коэффициент пропорциональности.

Если κ и Q будут зависеть от обобщенных величин $q_1, q_2, \ldots, q_n$

$$\kappa = \kappa(q_1, q_2, \ldots, q_n),$$
$$Q = Q(q_1, q_2, \ldots, q_n), \qquad (2)$$

то для элементарного изменения обобщенной величины Q будем иметь следующее выражение:

$$dQ_i = \kappa(q_1, q_2, \ldots, q_n)\, Q(q_1, q_2, \ldots, q_n) dq_i. \qquad (3)$$

Если взаимодействия объектов обобщенной системы описываются линейными дифференциальными уравнениями (3), то к такой системе применим принцип суперпозиции. Следовательно, суммарное элементарное изменение обобщенной величины Q, обусловленное изменением n независимых обобщенных величин q_i будет равно

$$dQ = \sum_{i=1}^{n} dQ_i =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \kappa(q_1, q_2, \ldots, q_n)\, Q(q_1, q_2, \ldots, q_n)\, dq_i. \qquad (4)$$

Уравнение (4) приобретает конкретный смысл лишь в том случае, если будут известны функциональные зависимости κ и Q от значений $q_1, q_2, \ldots, q_n$. Это позволит тем или иным способом решить уравнение (4), а затем использовать найденные конкретные выражения для практических расчетов, описания свойств рассматриваемой системы и т.п.

Учитывая сложность задачи в целом, мы начали решение уравнения (4) с простейшего случая, в котором положили κ величиной постоянной, не зависящей от обобщенной величины q, а обобщенную величину Q считали входящей в уравнение (1) в первой степени и зависящей только от одной обобщенной величины q. Легко показать, что решением такого дифференциального уравнения будет выражение

$$Q = Q_0 e^{\kappa q}, \qquad (5)$$

где Q_0 – постоянная интегрирования.

Уравнение (5) позволяет установить связь не только между данной обобщенной величиной Q и какой угодно независимой переменной q, но и

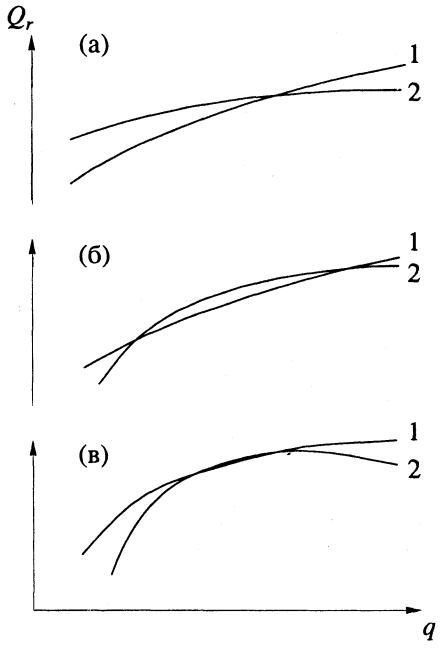


Рис. 1. *Экспериментальная зависимость Q_r от q (1) и вычисленная с использованием одного значения рассчитываемой величины Q_r (2).*

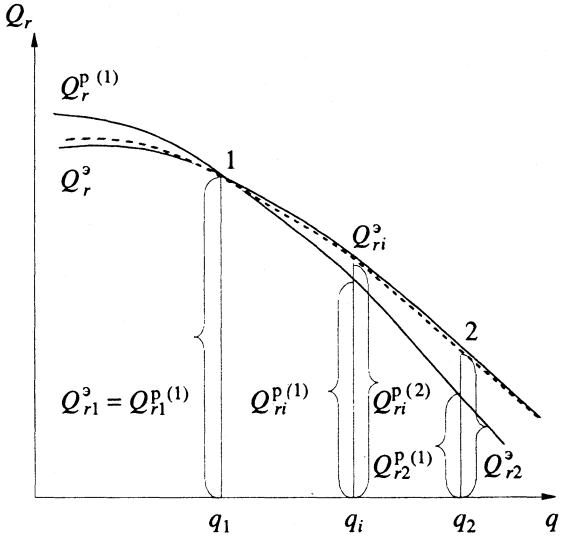


Рис. 2. *К расчету Q_r по Q_z.*

между любыми обобщенными величинами любых объектов обобщенной системы, получить соотношения, в которые не будут входить независимые переменные q в явном виде. Действительно, если записать уравнение (5) для двух обобщенных величин Q_r и Q_z

$$Q_r = Q_{0r}e^{\kappa_r q},$$
$$Q_z = Q_{0z}e^{\kappa_z q}, \tag{6}$$

а затем исключить переменную q, то получим следующее выражение:

$$E = Q_r^a/Q_z, \tag{7}$$

где

$$E = Q_{0r}^a/Q_{0z},$$
$$a = \kappa_z/\kappa_r. \tag{8}$$

Здесь Q_{0r} и Q_{0z} – постоянные интегрирования.

Величина E называется обобщенной аддитивной величиной; постоянная a представляет собою отношение двух обобщенных коэффициентов

$$\kappa_z = dQ_z/Q_z aq,$$
$$\kappa_r = dQ_r/Q_r dq. \tag{9}$$

Оказывается, что для данной пары Q_r и Q_z постоянная a остается практически неизменной в широких интервалах значений q и не зависит от природы объектов обобщенной системы.

Из уравнения (8) для той же пары обобщенных величин видно, что обобщенная аддитивная величина E также не зависит от q, но она зависит от природы объектов, поскольку постоянные интегрирования Q_{0r} и Q_{0z} для одного и того же значения $q = 0$ будут различными для различных объектов обобщенной системы.

Формула (7) применима для любых индивидуальных веществ и их смесей: полярных и неполярных, ассоциированных и неассоциированных, органических и неорганических, находящихся в любом агрегатном состоянии.

Постоянную a для данной пары обобщенных величин Q_r и Q_z рассчитывают по экспериментальным значениям для любых веществ, выбранных для расчетов. Для этого логарифмируют формулу (7) и получают следующее линейное уравнение:

$$\ln Q_z = -\ln E + a\ln Q_r. \tag{10}$$

Используя экспериментальную зависимость обобщенных величин Q_r и Q_z для каждого выбранного вещества от параметра q рассчитывают значения a и E, применяя метод наименьших квадратов, который для линейной зависимости (10) дает следующую систему нормальных уравнений:

$$-n\ln E + a\sum_{i=1}^{n}\ln Q_{ri} = \sum_{i=1}^{n}\ln Q_{zi},$$
$$-\ln E\sum_{i=1}^{n}\ln Q_{ri} + a\sum_{i=1}^{n}(\ln Q_{ri})^2 = \sum_{i=1}^{n}\ln Q_{ri}\ln Q_{zi}. \tag{11}$$

Как показывают наши расчеты, для данной пары обобщенных величин Q_r и Q_z значения постоянной a для различных веществ, использован-

Таблица 1. Уравнения политерм удельной теплоемкости ($C_p \times 10^{-3}$, Дж/(кг К) = $C_{p0} + \alpha T + \beta T^2$) полимеров, вычисленные по теплопроводности, при использовании одного и двух экспериментальных значений рассчитываемой величины C_p

Полимер	T, К	C_{p0}	$\alpha \times 10^2$	$-\beta \times 10^4$	ε_1, %	ε_2, %
Политетрафторэтилен	90 - 240	0.1045	0.3064	0.0052	12.0	2.0
Полиэтилметакрилат	90 - 330	0.0325	0.5584	0.0262	2.0	2.0
Полибутилметакрилат	90 - 270	0.2273	1.0920	0.2094	7.1	7.1
Полипропилен атактический	90 - 240	0.3968	1.2610	0.2114	14.1	5.5
Поливинилхлорид	100 - 340	0.00013	0.4284	0.0334	6.0	4.7
Полиметилметакрилат атактический	140 - 340	0.2969	0.8779	0.1097	3.6	2.4

Примечание. Значение $\langle\varepsilon_1\rangle = 7.5\%$; $\langle\varepsilon_2\rangle = 4.0\%$.

ных для вычисления a, мало отличаются друг от друга, поэтому для a находят среднее значение

$$\langle a \rangle = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} a_i, \qquad (12)$$

где m – число веществ, использованных для вычислений $\langle a \rangle$, и применяют это значение при расчете Q_r по Q_z для любых веществ в широких интервалах q.

Как правило, кривая зависимости вычисляемой величины $Q_r^{\text{р}} = f(q)$, рассчитанная по формуле (7), пересекает экспериментальную кривую $Q_r^{\text{э}} = \varphi(q)$ в одной точке (рис. 1а), но возможны и другие случаи пересечения (рис. 1б, 1в). В случае рис. 1а точкой пересечения будет значение Q_r, выбранное для расчета E. Такое положение экспериментальной и вычисленной кривых позволяет улучшить результаты расчетов Q_r по Q_z в широком интервале q, если воспользоваться вторым экспериментальным значением $Q_{r2}^{\text{э}}$. В этом случае вычисления проводят по формуле

$$Q_{ri}^{\text{р}(2)} \cong Q_{ri}^{\text{р}(1)} \pm \frac{Q_{r2}^{\text{э}} - Q_{r2}^{\text{р}(1)}}{q_2 - q_1}(q_i - q_1), \qquad (13)$$

где $Q_{ri}^{\text{р}(2)}$ – значение Q_r, рассчитываемое для параметра q_i по двум экспериментальным значениям $Q_{r1}^{\text{э}}$ и $Q_{r2}^{\text{э}}$; $Q_{ri}^{\text{р}(1)}$ – значение Q_r, рассчитываемое по одному экспериментальному значению $Q_{r1}^{\text{э}}$ для параметра q_i; $q_1, q_2, \ldots, q_n$ – значения параметра q, очевидные из рис. 2. В общем случае величина $Q_{ri}^{\text{р}(2)}$ отличается от $Q_{ri}^{\text{э}}$ незначительно.

В данной работе приведены результаты вычислений теплоемкости твердых полимеров: политетрафторэтилена, полиэтилметакрилата, полибутилметакрилата, полипропилена атактического, поливинилхлорида, полиметилметакрилата атактического по их теплопроводности в широком интервале температур на основе методов феноменологической теории.

Для расчетов было использовано вытекающее из феноменологической теории уравнение (7) для обобщенной аддитивной величины. Записывая его уравнение для двух обобщенных величин – удельной теплоемкости C_p и теплопроводности λ, получаем выражение

$$E = C_p^a/\lambda. \qquad (14)$$

Из литературных данных было рассчитано значение a для величин C_p и λ, которое оказалось равным 0.3070. Затем были вычислены значения удельной теплоемкости по теплопроводности указанных полимеров с использованием одного $C_{p1}^{\text{э}}$ и двух экспериментальных значений $C_{p1}^{\text{э}}$, $C_{p2}^{\text{э}}$ [3]. Как показывают расчеты, относительная погрешность с использованием одного экспериментального значения $C_{p1}^{\text{э}}$ равна 7.5%, а при использовании двух экспериментальных значений $C_{p1}^{\text{э}}$, $C_{p2}^{\text{э}}$ – соответственно 4.0%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пугачевич П.П., Дагаев М.Г.* //Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: Изд-во КГУ, 1984. С. 100.
2. *Пугачевич П.П., Дагаев М.Г., Жалсабон Б.Б.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2325.
3. *Привалко В.П.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. Т. 2. С. 329.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63

ВЫЧИСЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ИХ ПЛОТНОСТИ

© 1993 г. Ю. В. Зеленев*, П. П. Пугачевич*, Т. Н. Кыштымова**

*Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, Москва

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Тувинский комплексный отдел, Кызыл

Поступила в редакцию 02.06.92 г.

На основе феноменологической теории физико-химических характеристик веществ вычислены значения теплоемкости твердых полимеров по их плотности в широком интервале температур. Получено удовлетворительное согласие рассчитанных значений теплоемкости с экспериментальными.

Исследованию теплоемкости твердых полимеров посвящены работы [1 - 7]. На основании феноменологической теории физико-химических свойств веществ, предложенной П.П. Пугачевичем [8, 9], нами были вычислены теплоемкости ряда твердых полимеров [10].

В соответствии с аксиоматикой этой теории, для обобщенной системы, состоящей из конечного числа объектов, поведение которых характеризуется n обобщенными величинами Q, можно получить выражение для произвольной обобщенной аддитивной величины E в виде [10]

$$E = \frac{Q_r^a}{Q_z}, \qquad (1)$$

где a и E – постоянные, определяемые из опытных данных. Для данной пары величин Q_r и Q_z постоянная a не зависит от природы объектов обобщенной системы и параметров, определяющих ее состояние, тогда как величина E не зависит от параметров, но оказывается различной для разных объектов.

Если положить $Q_r = C_p$ (удельной теплоемкости), а $Q_z = \rho$ (плотности), то формула (1) запишется в виде

$$E = \frac{C_p^a}{\rho}. \qquad (2)$$

Формула (2) и была использована нами для расчета C_p твердых полимеров по их плотности. Для этого необходимо было знать постоянную a (она

Таблица 1. Экспериментальные уравнения политерм удельной теплоемкости ($C_p \times 10^{-3}$, Дж/(кг К) = $C_{p0} + \alpha T + \beta T^2$) твердых полимеров

Полимер	C_{p0}	$\alpha \times 10^2$	$\beta \times 10^5$
Поливинилхлорид	0.7194	0.23061	0.71313
Полистирол	1.0462	0.18853	–3.16978
Полиэтилен низкого давления	1.2685	0.18727	–0.00882
Полипропилен	2.1034	–0.15485	2.37793

Таблица 2. Экспериментальные уравнения политерм плотности (ρ, кг/м^3 = $\rho_0 + \alpha T + \beta T^2$) твердых полимеров

Полимер	ρ_0	$-\alpha \times 10^2$	$-\beta \times 10^5$
Поливинилхлорид	1.4118	0.19410	0.05859
Полистирол	1.0991	0.02187	0.12869
Полиэтилен низкого давления	1.3906	0.04818	0.11157
Полипропилен	0.9221	0.11628	0.37375

Таблица 3. Уравнения политерм удельной теплоемкости ($C_p^p \times 10^{-3}$, Дж/(кг К) = $C_{p0} + \alpha T + \beta T^2$) полимеров, вычисленные по плотности при использовании одного и двух экспериментальных значений рассчитываемой величины $C_p^э$

Полимер	T, К	C_{p0}	$\alpha \times 10^2$	$\beta \times 10^4$	ε_1, %	ε_2, %
Поливинилхлорид	220 - 340	0.1558	0.2172	0.01547	8.7	0.9
Полистирол	300 - 480	1.3154	–0.2706	0.09288	13.2	8.4
Полипропилен	260 - 385	5.5214	–2.3539	0.40071	5.4	1.2
Полиэтилен низкого давления	180 - 380	0.8439	0.2311	–0.00334	2.9	1.4

Примечание. Значение $\langle \varepsilon_1 \rangle = 7.6\%$; $\langle \varepsilon_2 \rangle = 3.0\%$.

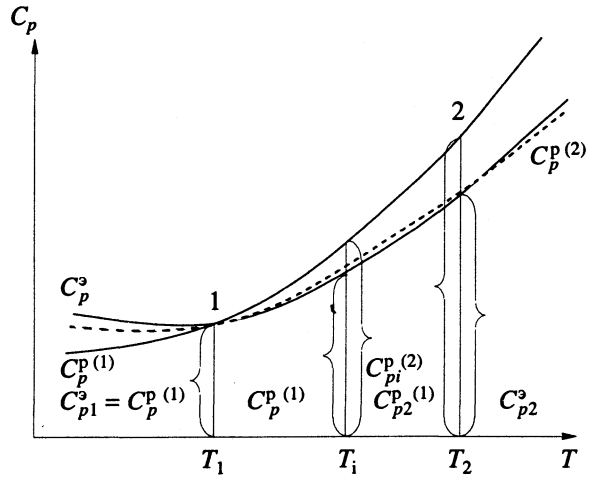


Рис. 1. *К расчету обобщенной величины C_p по ρ.*

была найдена равной −0.2822 из экспериментальных данных), зависимость ρ твердого полимера от температуры и хотя бы одно его значение C_p. Располагая указанными сведениями, можно вычислить значение E, а затем использовать его для расчета C_p по ρ в широком интервале температур.

Расчет удельной теплоемкости твердых полимеров по двум экспериментальным значениям C_p (рис. 1) производили по формуле

$$C_{pi}^{p(2)} \cong C_{pi}^{p(1)} \pm \frac{C_{p2}^э - C_{p2}^p}{T_2 - T_1}(T_i - T_1), \qquad (3)$$

где $C_{pi}^{p(2)}$ – значение C_p, рассчитываемое для T_i ($T_1 < T_i < T_2$) по двум экспериментальным значениям $C_{p1}^э$ и $C_{p2}^э$; $C_{pi}^{p(1)}$ – значение C_p, рассчитываемое по одному экспериментальному значению $C_{p1}^э$ для параметра T_i. Для расчетов были использованы данные по плотности и удельной теплоемкости, помещенные в табл. 1, 2.

Результаты расчетов (табл. 3) показывают, что вычисленные значения C_p при использовании одного экспериментального значения $C_{p1}^э$ отличаются от экспериментальных значений в среднем на 7.6%, а при использовании двух экспериментальных значений $C_{p1}^э$, $C_{p2}^э$ – менее чем на 3%.

Преимущества способов вычисления C_p по ρ на основе предложенной методики по сравнению с другими способами расчетов, которые были указаны выше, очевидны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Debye P.* // Ann. Phys. 1912. B. 39. N. 4. S. 789.
2. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
3. *Тарасов В.В.* // Там же. 1953. Т. 27. № 9. С. 1430.
4. *Тарасов В.В.* Новые вопросы физики стекла. М.: Госстройиздат, 1959. С. 270.
5. *Лифшиц И.М.* // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.
6. *Ван-Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
7. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 248.
8. *Пугачевич П.П., Дагаев М.Г.* // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин, 1984. С. 110.
9. *Пугачевич П.П., Дагаев М.Г., Жалсабон Б.Б.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2325.
10. *Пугачевич П.П., Зеленев Ю.В., Кыштымова Т.Н.* // Там же. 1993. Т. 67. № 6. С.1127.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.039.32 + 54.386

ФАЗОВОЕ И ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРОТИЙ–ТРИТИЙ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

I. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

© 1993 г. С. Г. Катальников, А. В. Хомуев

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

Поступила в редакцию 15.06.92 г.

Изучено равновесное распределение ионов аммония между водными растворами бромида, иодида и роданида аммония и растворами дициклогексано-18-краун-6-эфира в хлороформе и 1,1,2,2-тетрахлорэтане, обусловленное комплексообразованием иона аммония с краун-эфиром. Показана зависимость коэффициента распределения и концентрационной константы экстракции от температуры, природы аниона и растворителя краун-эфира, концентрации соли в растворе. Выведено уравнение для изотерм экстракции. Изучено поведение воды в исследованных системах. Показано, что вероятность образования комплексного соединения воды с краун-эфиром уменьшается за счет комплексообразования с ионом аммония.

Работа [1], посвященная разделению изотопов кальция с использованием дибензо- и дициклогексано-18-краун-6-эфиров, открыла новую область применения макроциклических полиэфиров – разделение изотопов. Особенностью макроциклических полиэфиров – краун-эфиров и криптандов – является их способность образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами металлов, а также ионом аммония. Известно [2], что в реакциях изотопного обмена с участием комплексных соединений достигаются максимально высокие значения коэффициента разделения изотопов α. Именно поэтому макроциклические полиэфиры были использованы для разделения изотопов водорода, лития, калия, кальция, магния, церия и даже урана. Подробный обзор этих работ дан в статье [3]. Из обзора следует, что действительно значения $\varepsilon = \alpha - 1$ во всех реакциях изотопного обмена с применением краун-эфиров и криптандов превышают общеизвестные иногда на порядок.

Реакции изотопного обмена с участием макроциклических полиэфиров протекают между катионом в водной фазе и комплексным соединением этого катиона с макроциклом (коронатом), растворенным в несмешивающемся с водой органическом растворителе. Поэтому для изучения изотопного равновесия необходимо знать фазовое равновесие в исследуемых системах и факторы, на него влияющие: природа и концентрация участвующих в обмене веществ, температура, растворитель для макроцикла. Целью данной работы является изучение влияния указанных факторов на фазовое равновесие в системах: водные растворы солей аммония – растворы дициклогексано-18-краун-6-эфира (далее I, в формулах L) в хлороформе (далее ХФ) и 1,1,2,2-тетрахлорэтане (далее ТХЭ).

Фазовое равновесие в указанных системах устанавливается в результате экстракции иона аммония краун-эфиром из водной фазы. Литературных данных по экстракции обычных солей аммония макроциклическими полиэфирами практически нет, за исключением работы [4], где приведены константы экстракции $K_{экс}$ пикратов щелочных металлов и аммония растворами макротетралидных нактинов. Для целей разделения изотопов водорода наиболее подходящи соли аммония, а не многочисленные аммониевые соли первичных, вторичных или третичных аминов типа RNH_3^+, $RRNH_2^+$ или $RRRNH^+$, где R – органический радикал.

Выбор I (смесь изомеров) в качестве лиганда обусловлен несколькими причинами. Известно [5], что комплексообразующая способность краун-эфиров зависит от степени соответствия размера полости макроцикла размеру комплексуемого им катиона. Этому условию соответствуют все 18-краун-6-эфиры. Сам 18-краун-6-эфир хорошо растворяется в воде, что не отвечает условию двухфазности системы и всему, что с этим связано. В работе [6] показано, что коэффициент распределения D роданида аммония для I составляет 0.100 против 0.025 для дибензо-18-краун-6-эфира (далее II) в сопоставимых условиях. А в работе [7] измеренное значение α при разделении изотопов лития составило 1.0070 и 1.0032 для I и II соответственно. Эти примеры показывают, что экстракционные и изотопные характеристики I лучше, чем у II. Совокупность указанных свойств,

вместе с малой растворимостью I в воде (порядка 0.6 г/100 г раствора) и обусловила наш выбор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракция солей аммония из водной фазы в органическую описывается уравнением

$$NH^+_{4\text{водн}} + A^-_{\text{водн}} + L_{\text{орг}} \rightleftharpoons NH^+_4LA^-_{\text{орг}},$$

где A^- – анион соли аммония. В ходе экспериментов по фазовому и изотопному уравновешиванию определяли коэффициент распределения D иона аммония между водной и органической фазами

$$D = \frac{[NH^+_4]_{\text{орг}}}{[NH^+_4]_{\text{водн}}}$$

и концентрационную константу экстракции $K_{\text{экс}}$

$$K_{\text{экс}} = \frac{[NH^+_4LA^-]_{\text{орг}}}{[NH^+_4]_{\text{водн}}[A^-]_{\text{водн}}[L]_{\text{орг}}}. \qquad (1)$$

С этой целью в стеклянный термостатируемый сосуд для уравновешивания помещали активный по тритию раствор соли аммония в воде и раствор I в хлороформе и ТХЭ. Фазы перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин, хотя предварительными экспериментами было установлено, что равновесие достигается за время порядка 3 - 5 мин. Из сосуда эмульсию переливали в термостатируемую делительную воронку для отстаивания и разделения фаз. Часть органической фазы подвергали реэкстракции 10-кратным объемом дистиллированной воды, а часть анализировали на содержание воды титрованием реактивом Фишера. Концентрацию иона аммония в обеих фазах (в водной и в реэкстракте) определяли титрованием с формальдегидом. Сходимость материального баланса между исходным содержанием иона аммония и содержанием его в водной фазе и реэкстракте находилась в пределах ±3%.

Нами изучены распределение иона аммония (в виде бромида, иодида и роданида) между его водными растворами (концентрации от 0.03 до 3.0 М) и 0.1 М раствором I в хлороформе и ТХЭ (T = 298 K), а также температурная зависимость коэффициентов D и $K_{\text{экс}}$ для растворов NH_4Br и NH_4I, 0.1 и 1.0 М растворов I в хлороформе и ТХЭ (T = 283, 298 и 313 K). Полученные при этом данные приведены в табл. 1 и 2.

Из выражения (1) для константы экстракции получим следующее уравнение, описывающее изотермы экстракции:

$$[NH^+_4LA^-]_{\text{орг}} = \frac{0.1[NH^+_4]^a_{\text{водн}}}{b + [NH^+_4]^a_{\text{водн}}}, \qquad (2)$$

в котором 0.1 – концентрация краун-эфира в органической фазе, М; a и b – коэффициенты ($b = 1/K_{\text{экс}}$ – коэффициент, выражающий среднюю константу экстракции во всем интервале исследованных концентраций). Значения коэффициентов a и b представлены табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных, приведенных в табл. 1 (или изотерм экстракции, построенных по этим данным), показывает, что с увеличением концентрации соли аммония в водной фазе растет и концентрация коронатa аммония в органической фазе, в

Таблица 1. Результаты экспериментов по фазовому и изотопному равновесию

$[NH^+_4]_{\text{водн}}$, М	$[NH^+_4]_{\text{орг}}$, М	D	$K_{\text{экс}}$	αH–T
Система 1				
0.098	0.0025	0.026 ± 0.001	2.67 ± 0.05	6.5 ± 0.6
0.192	0.0070	0.036 ± 0.001	2.04 ± 0.06	3.5 ± 0.4
0.470	0.0260	0.055 ± 0.002	1.59 ± 0.05	1.10 ± 0.05
0.940	0.0570	0.061 ± 0.002	1.50 ± 0.05	1.02 ± 0.04
2.90	0.0895	0.031 ± 0.001	1.01 ± 0.03	1.26 ± 0.04
Система 2				
0.043	0.0088	0.20 ± 0.01	52.2 ± 0.8	1.93 ± 0.11
0.078	0.0230	0.29 ± 0.01	49.1 ± 0.8	1.59 ± 0.05
0.152	0.0510	0.34 ± 0.01	45.0 ± 0.8	1.17 ± 0.04
0.415	0.0825	0.20 ± 0.01	27.4 ± 0.6	1.22 ± 0.05
0.900	0.0875	0.097 ± 0.003	8.6 ± 0.4	1.25 ± 0.06
2.90	0.0950	0.033 ± 0.005	2.3 ± 0.4	1.28 ± 0.06
Система 3				
0.040	0.0102	0.25 ± 0.01	71.0 ± 1.3	1.69 ± 0.07
0.074	0.0270	0.36 ± 0.01	67.5 ± 1.5	1.36 ± 0.04
0.143	0.0545	0.38 ± 0.01	58.6 ± 0.6	1.20 ± 0.04
0.410	0.0870	0.21 ± 0.01	39.8 ± 0.4	1.23 ± 0.04
0.900	0.0965	0.11 ± 0.01	34.0 ± 0.2	1.24 ± 0.04
2.90	0.1	0.034 ± 0.005	–	1.29 ± 0.05
Система 4				
0.017	0.0142	0.84 ± 0.01	577 ± 23	1.04 ± 0.03
0.025	0.0260	1.04 ± 0.03	562 ± 19	0.98 ± 0.05
0.051	0.0490	0.96 ± 0.02	369 ± 19	1.03 ± 0.04
0.122	0.0765	0.63 ± 0.01	219 ± 11	1.11 ± 0.04
0.412	0.0875	0.21 ± 0.01	41 ± 3	1.09 ± 0.05
0.910	0.0905	0.10 ± 0.01	11 ± 1	1.10 ± 0.04
2.88	0.0925	0.03 ± 0.01	1.5 ± 0.6	1.16 ± 0.04

Примечание. Система 1 – NH_4Br, I в $CHCl_3$; система 2 – NH_4I, I в $CHCl_3$; система 3 – NH_4SCN, I в $CHCl_3$; система 4 – NH_4I, I в $CHCl_2$–$CHCl_2$.

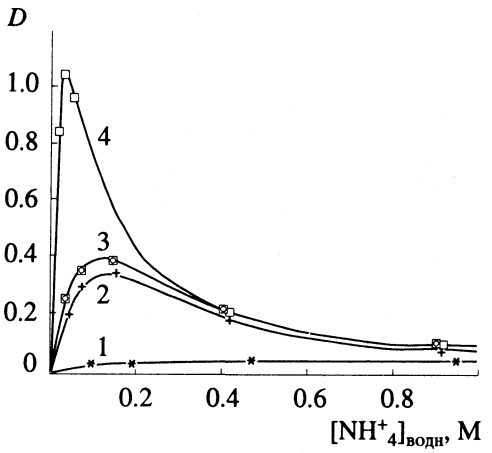


Рис. 1. *Зависимости коэффициента распределения D от равновесной концентрации соли аммония в водной фазе, T = 298 K: 1, 2, 3, 4 – системы 1, 2, 3, 4 (табл. 1) соответственно.*

пределе стремящаяся к исходной концентрации краун-эфира – 0.1 М. Этот предельный случай соответствует образованию комплекса I с солью аммония состава 1 : 1.

Таблица 2. Влияние температуры на фазовое и изотопное равновесие

T, K	$[NH_4^+]_{водн}$, M	$[NH_4^+]_{орг}$, M	D	$K_{экс}$	αH–T
Исходная система А					
283	0.0603	0.0405	0.67 ± 0.01	187 ± 10	1.23 ± 0.05
298	0.0780	0.0230	0.29 ± 0.02	49 ± 4	1.59 ± 0.05
313	0.0903	0.0105	0.12 ± 0.01	14 ± 1	1.87 ± 0.07
Исходная система Б					
283	0.178	0.019	0.11 ± 0.01	7.4 ± 0.3	1.6 ± 0.2
298	0.190	0.007	0.037 ± 0.005	2.1 ± 0.1	3.5 ± 0.4
313	0.194	0.003	0.015 ± 0.003	0.8 ± 0.1	8.2 ± 1.2
Исходная система В					
283	0.165	0.830	5.0 ± 0.1	179 ± 27	1.13 ± 0.04
298	0.225	0.795	3.5 ± 0.1	77 ± 8	1.13 ± 0.04
313	0.315	0.745	2.37 ± 0.05	29 ± 1	1.18 ± 0.04
Исходная система Г					
283	0.180	0.805	4.47 ± 0.05	127 ± 17	–
298	0.220	0.780	3.5 ± 0.1	73 ± 13	–
313	0.280	0.745	2.66 ± 0.07	37 ± 4	–

Примечание. Исходные системы: А – 0.1М раствор NH_4I в H_2O, 0.1М раствор I в $CHCl_3$; Б – 0.2М раствор NH_4Br в H_2O, 0.1М раствор I в $CHCl_3$; В – 1.0М раствор NH_4I в H_2O, 1.0М раствор I в $CHCl_3$; Г – 1.0М раствор NH_4I в H_2O, 1.0М раствор I в $CHCl_2$–$CHCl_2$.

На рис. 1 показана зависимость коэффициента распределения D от равновесной концентрации соли аммония в водной фазе. Этот рисунок наглядно иллюстрирует влияние природы аниона и органического растворителя на распределение иона аммония между фазами. Так, при использовании в качестве органической фазы 0.1 М раствора I в хлороформе роданид и иодид аммония экстрагируются примерно одинаково, однако намного лучше, чем бромид. Эти данные согласуются с представлениями о лучшей экстрагируемости так называемых "мягких" анионов по сравнению с более "жесткими" [5]. При рассмотрении влияния природы растворителя видно, что коэффициент распределения иодида аммония при растворении I в ТХЭ существенно выше, чем при растворении его в хлороформе (в области концентраций до 0.4 М). Использование ТХЭ особенно эффективно в области малых (порядка 0.05 М) концентраций соли в растворе, когда половина иодида переходит в органическую фазу. Отметим, что на рис. 1 каждая кривая проходит через максимум. Чем меньше коэффициент распределения, тем сильнее максимум смещается в сторону бóльших концентраций иона аммония в водной фазе.

Анализируя влияние температуры на фазовое равновесие, можно констатировать, что при всех концентрациях соли аммония в водном растворе и I в органическом растворителе коэффициенты D и $K_{экс}$ увеличиваются с уменьшением температуры. Увеличение концентрации соли в водном растворе и I в органическом растворителе до 1 М ведет к резкому увеличению D, тогда как $K_{экс}$ существенно не изменяется. Константы экстракции и коэффициенты распределения при использовании различных растворителей I при концентрациях в фазах порядка 1 М отличаются друг от друга незначительно, а при 298 K практически совпадают. В то же время в области малых концентраций при 298 K различие величин D и $K_{экс}$ существенно (см. табл. 1 и рис. 1). Значения энтальпии и энтропии комплексообразования, рассчитанные по значениям концентрационных констант экстракции, для систем А, Б, В, Г (см. табл. 2) представлены ниже:

Система	А	Б	В	Г
$-\Delta H_{экс}$, кДж/моль	63.6	54.3	44.6	30.2
$-\Delta S_{экс}$, Дж/моль K	181	177	114	60

Рассматривая фазовое равновесие в системе водный раствор соли аммония – раствор I в хлороформе и ТХЭ, нельзя не затронуть вопроса о растворимости воды в органической фазе. Это необходимо сделать, имея в виду перспективу определения коэффициента разделения изотопов водорода в той же системе, а также имеющиеся в литературе сведения о комплексообразовании молекул H_2O с краун-эфирами [8].

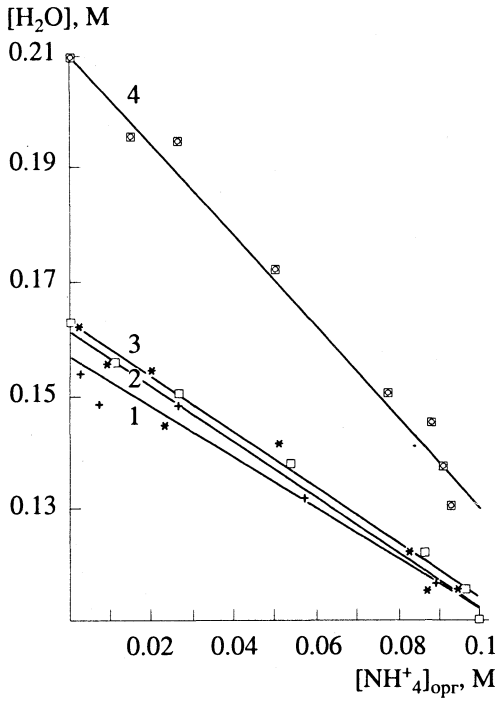


Рис. 2. *Зависимости равновесной концентрации воды в органической фазе от равновесной концентрации соли аммония в органической фазе, T = 298 K: 1, 2, 3, 4 – системы 1, 2, 3, 4 (табл. 1) соответственно.*

Известно, что растворимость воды в хлороформе при 298 K составляет 93.2 мг/100 г раствора (0.0766 моль/л), а в 1,1,2,2-тетрахлорэтане 110,0 мг/100 г раствора (0.0965 моль/л) [9]. На рис. 2 представлены результаты наших измерений концентрации воды в органической фазе, содержащей равновесное с водной фазой количество короната аммония с I. Как видно из рис. 2, фактически измеренные концентрации воды в органической фазе значительно превышают значения растворимости воды для чистого растворителя и для 0.1 M раствора I в $CHCl_3$ составляет 0.162 моль/л, в ТХЭ – 0.210 моль/л. При увеличении концентрации иона аммония в органической фазе, обусловленной образованием комплекса с краун-эфиром, концентрация воды в органической фазе падает.

Таблица 3. Коэффициенты *a* и *b* уравнения (2)

Система	*a*	*b*
NH_4SCN – 0.1M раствор I в $CHCl_3$	1.743	0.029
NH_4I – 0.1M раствор I в $CHCl_3$	1.540	0.060
NH_4Br – 0.1M раствор I в $CHCl_3$	1.789	0.704
NH_4I – 0.1M раствор I в $CHCl_2$–$CHCl_2$	1.250	0.027

Имеющиеся в литературе данные, посвященные взаимодействию макроциклических полиэфиров с водой [8, 10], показывают, что вода может образовывать с краун-эфиром аддукты состава 1 : 1. Мы предполагаем, что при экстракции солей аммония из водных растворов органическими растворами I наряду с коронатом $L{-}NH_4^+$ образуются аддукты краун-эфира с водой. В отсутствие в растворе соли аммония это, вероятнее всего, аддукт состава 1 : 1, что следует из рис. 2. Конкуренция иона аммония в комплексообразовании приводит к уменьшению концентрации воды в органической фазе. Вопрос о характере связи воды с краун-эфиром в настоящей работе не рассматривался.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jepson B.E., deWitt R.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1175.
2. *Жаворонков Н.М., Князев Д.А., Ивлев А.А. и др.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 385.
3. *Катальников С.Г., Мышлецов И.А.* // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1989. В: 156. С. 3.
4. *Eisenman G., Ciani S.M., Szabo G.* // J. Membr. Biol. 1969. V. 1. P. 294.
5. *Хираока М.* Краун-соединения. М.: Мир, 1986. С. 133.
6. *Чечиков И.А., Катальников С.Г.* // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции. М.: Наука, 1991. С. 133.
7. *Цивадзе А.Ю., Демин С.В., Левкин А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 34. № 8. С. 2158.
8. Химия комплексов гость–хозяин. Под ред. Ф. Фёгтле, Э. Вебер. М.: Мир, 1988. С. 163.
9. *Вайсбергер А., Проскауер Э., Типс Э.* Органические растворители М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
10. *Bryan S.A., Willis R.R., Moyer B.A.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. N. 13. P. 5230.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.039.32+54.386

ФАЗОВОЕ И ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРОТИЙ–ТРИТИЙ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

II. ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ

© 1993 г. С. Г. Катальников, А. В. Хомуев

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

Поступила в редакцию 15.06.92 г.

В системах: водные растворы бромида, иодида и роданида аммония – растворы дициклогексано-18-краун-6-эфира в хлороформе и 1,1,2,2-тетрахлорэтане измерены значения коэффициентов разделения изотопов водорода – протия и трития – α_{H-T}. Показано, что тяжелый изотоп водорода концентрируется в органической фазе; при увеличении температуры от 283 до 313 K коэффициент разделения увеличивается. Сделана попытка объяснить аномальную температурную зависимость коэффициента α_{H-T} изменением условий фазового равновесия, обусловленного тем же изменением температуры.

В работе [1] уже упоминалось, что комплексные соединения иона аммония с дициклогексано-18-краун-6-эфиром (далее I, в формулах L) использовались [2 - 4] для разделения изотопов водорода по реакции

$$н\text{-Bu}-NH_2T^+_{водн} + н\text{-Bu}-NH_3^+L_{орг} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons н\text{-Bu}-NH_3^+{}_{водн} + н\text{-Bu}-NH_2T^+L_{орг}. \quad (1)$$

В реакции (1) иодистая соль *н*-бутиламмония растворена в воде, с которой также возможна реакция изотопного обмена типа

$$HTO + н\text{-Bu}-NH_3^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons H_2O + н\text{-Bu}-NH_2T^+.$$

В соответствии с работой [5], для последней реакции коэффициент разделения изотопов водорода α_{H-T} при комнатной температуре практически равен единице. По этой же причине реакция изотопного обмена

$$HTO_{водн} + н\text{-Bu}-NH_3L^+_{орг} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons H_2O_{водн} + н\text{-Bu}-NH_2T^+L_{орг} \quad (2)$$

характеризуется тем же значением коэффициента α_{H-T}, что и для реакции (1). Можно также предположить, что реакция (2) отражает конечный результат происходящих в системе реакций изотопного обмена. Такое предположение определяет практическую значимость системы, в частности для очистки загрязненных тритием вод.

В соответствии с литературными данными [2 - 4], реакция (1) характеризуется двумя особенностями, отличающими ее от аналогичных реакций изотопного обмена других элементов. Во-первых, в реакции (1) тяжелый изотоп водорода концентрируется в комплексном соединении иона аммония с краун-эфиром (коронате), т.е. в органической фазе. Во-вторых, в реакции изотопного обмена (1) имеет место аномальный характер температурной зависимости коэффициента α_{H-T}: с увеличением температуры от 273 до 313 K значение α_{H-T} увеличивается от 2.58 до 7.4. Такой резкой температурной зависимости α не наблюдается ни в одной ранее описанной химобменной системе [6], что вызывает сомнение в природе наблюдаемого эффекта. Сам же факт наличия такой сильной температурной зависимости α_{H-T} представляет большой интерес для двухтемпературного способа разделения изотопов водорода.

Целью данной работы является получение новых данных по изотопному равновесию в системах: водные растворы солей аммония – растворы короната аммония $L-NH_4^+$ в хлороформе (далее ХФ) и 1,1,2,2-тетрахлорэтане (далее ТХЭ) и попытка связать изотопные эффекты с данными по фазовому равновесию в исследуемых системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении фазового равновесия между водными растворами солей аммония и растворами короната аммония $L-NH_4^+$ в хлороформе и ТХЭ указывалось на повышенную, сверх физически растворенной, концентрацию воды в органической фазе [1]. Обращалось также внимание на возможное образование комплекса воды с эфиром I, что может сопровождаться своим изотопным эффектом. В связи с этим были проведены эксперименты по обмену активной (по тритию) воды с 0.1 M растворами I в хлороформе и ТХЭ. В пределах ошибки измерения (±0.02 в значении α – 1) коэффициент разделения α_{H-T} ока-

зался равным 1.00. Это свидетельствует об отсутствии изотопного эффекта при обмене между водой водной фазы и водой, находящейся в комплексе с краун-эфиром за счет любого из возможных вариантов связи. На основе полученных результатов в дальнейших определениях коэффициентов α_{H-T} предполагалось равенство удельных активностей воды водной фазы и воды, находящейся в органической фазе (см. далее). Кроме того, равенство коэффициента разделения α_{H-T} единице подтверждает отсутствие изотопного обмена водорода в самой молекуле I.

Определение коэффициента разделения изотопов водорода – протия и трития – в реакции изотопного обмена

$$NH_3T^+A^-_{водн} + NH_4^+LA^-_{орг} \rightleftharpoons NH_4^+A^-_{водн} + NH_3T^+LA^-_{орг}$$

проводилось в тех же экспериментах, в которых изучалось фазовое равновесие (см. табл. 1 в [1]). В отдельных аликвотах водной фазы и реэкстракта определяли удельную активность. Для предотвращения гашения сцинтилляций в присутствии соли аммония при измерении активности использовали дистиллят перегонки водной фазы и реэкстракта. С целью обеспечения приблизительно одинаковой скорости счета реэкстракта и водной фазы дистиллят последней разбавляли в 2000 раз. Сходимость материального баланса по активности находилась в пределах ±1%.

Коэффициент разделения α_{H-T} вычисляли по соотношению удельных активностей

$$\alpha_{H-T} = y^{орг}/y^{водн}, \quad (3)$$

где $y^{орг}$ и $y^{водн}$ – удельная активность органической и водной фазы, т.е. отношение суммарной активности трития в органической и водной фазе к общему количеству молей водорода (в пересчете на H_2) в соответствующей фазе

$$y^{водн} = \frac{A^{водн}}{2n^{водн}_{NH_4^+} + n^{водн}_{H_2O}}, \quad (4)$$

$$y^{орг} = \frac{A^{орг} - y^{водн} n^{орг}_{H_2O}}{2n^{орг}_{NH_4^+}}. \quad (5)$$

В уравнениях (4), (5): $A^{водн}$ и $A^{орг}$ – активность водной фазы (дистиллята) и органической фазы (дистиллята реэкстракта), имп/мин; $n^{водн}_{H_2O}$ и $n^{орг}_{H_2O}$ – количество молей водорода (H_2) в воде водной и органической фазы; $2n^{водн}_{NH_4^+}$ и $2n^{орг}_{NH_4^+}$ – количество молей водорода (H_2) в ионе аммония в водной и органической фазе.

Определение коэффициентов разделения изотопов водорода α_{H-T} осуществляли в интервале концентраций водных растворов солей аммония от 0.3 до 3.0 М, уравновешиваемых с 0.1 М растворами I в ХФ и ТХЭ. Результаты экспериментов приведены в табл. 1 работы [1] вместе с данными по фазовому равновесию в исследуемых системах. Во всех исследованных нами системах значения $\alpha_{H-T} > 1$ отвечают концентрированию тяжелого изотопа водорода – трития в органической фазе, что согласуется с литературными данными.

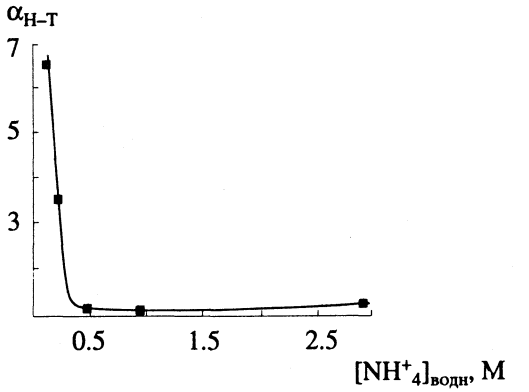


Рис. 1. *Зависимость коэффициента разделения изотопов водорода α_{H-T} от равновесной концентрации NH_4Br в водной фазе (I в хлороформе, T = 298 K).*

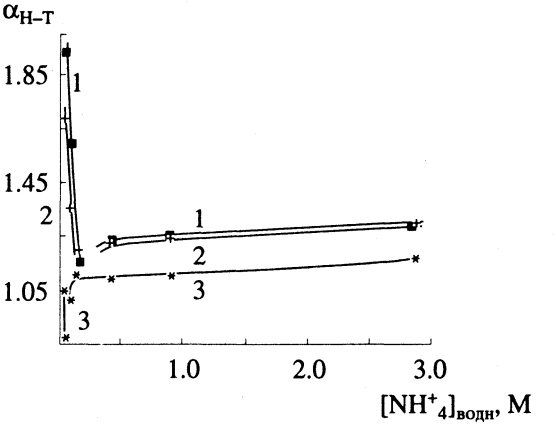


Рис. 2. *Зависимость коэффициента разделения изотопов водорода α_{H-T} от равновесной концентрации соли аммония в водной фазе; T = 298 K; 1, 2 – раствор NH_4I и NH_4SCN – раствор ДЦГ-18-К-6 в хлороформе; 3 – раствор NH_4I – раствор ДЦГ-18-К-6 в ТХЭ.*

Как следует из таблицы [1], а также из рис. 1 и 2, для всех систем наблюдается зависимость величин α_{H-T} от равновесных концентраций соли аммония в водной и органической фазах. По мере увеличения концентрации соли аммония в каждой из фаз вначале наблюдается уменьшение коэффициента α_{H-T}, а затем его увеличение. Минимальное значение α_{H-T} наблюдается при равновесных концентрациях NH_4^+ в водной фазе порядка 0.94; 0.15 и 0.14 М для растворов бромида, иодида и роданида (I в хлороформе) и 0.88 М для раствора иодида (I в ТХЭ), при-

чем в последнем случае меняется даже направление разделения.

Анализ значений величин α_{H-T} для различных солей аммония показывает, что резкая зависимость α_{H-T} от природы аниона наблюдается в области малых равновесных концентраций соли аммония в водной фазе. Здесь различия значений α_{H-T} огромны. Максимальное значение $\alpha_{H-T} = 6.5$ зарегистрировано для NH_4Br. Различия в α_{H-T} для исследованных солей аммония весьма существенны в области концентраций, промежуточных между концентрацией, отвечающей минимальному значению коэффициента разделения, и концентрацией порядка 2 - 3 М. При более высоких концентрациях соли аммония различия в значениях α_{H-T} не существенны.

На примере иодида аммония прослеживается зависимость α_{H-T} от природы растворителя, в котором растворен комплексообразователь. Как следует из полученных результатов, обмен в системе: водный раствор NH_4I – раствор $(L{-}NH_4^+)I^-$ в ТХЭ характеризуется при всех концентрациях соли аммония значительно меньшими значениями α_{H-T}.

Из выявленных в настоящей работе зависимостей α_{H-T} основной интерес представляет зависимость α_{H-T} от концентрации соли аммония в водной и органической фазе. Эта зависимость имеет как теоретическое, так и практическое значение. Впервые о зависимости α от концентрации соли в водной фазе сообщалось в работе [7], в которой было показано, что коэффициент разделения изотопов лития меняется от 0.997 до 1.045 при изменении концентрации соли LiCL' в водном растворе от 2.0 до 10.0 М (L'-бензо-15-краун-5-эфир, ^7Li концентрируется в водной фазе). Авторы работы [7] отмечают, что причиной зависимости коэффициента α от концентрации соли в растворе является состояние иона лития в растворе. В слабоконцентрированных растворах ион Li^+ находится в гидратированном состоянии, где возможны большие различия в свойствах. В сильноконцентрированных растворах ион лития находится в виде ионных пар, когда проявляются только разделительные свойства самих краун-эфиров.

В работе [8] продолжено исследование зависимости величин α от концентрации хлорида, бромида и иодида лития с использованием того же краун-эфира. Характер зависимости коэффициента α от концентрации соли в растворе для всех солей одинаков. В исследуемом диапазоне концентраций (от 0.1 до 12.0 М) авторы [8] выделили два участка. В области концентраций, условно названной разбавленной – с концентрацией соли в водной фазе до 1.0 М, значение α резко уменьшается, проходит через минимум и при более высоких концентрациях соли в водной фазе α начинает увеличиваться до некоторой постоянной величины.

Для значений α на обоих участках были выведены полуэмпирические уравнения. При выводе уравнений исходили из того, что в разбавленной области различная гидратация изотопных ионов лития приводит к различным значениям коэффициентов активности для легкого и тяжелого иона изотопа, что и приводит к различным α. Для более концентрированных растворов различие значений α для растворов разных концентраций авторы работы [8] объясняют разницей ионных взаимодействий между ионом $^6Li^+$ и анионом, с одной стороны, и ионом $^7Li^+$ и анионом, с другой стороны. Минимальное значение α наблюдается при введении авторами "пороговой" концентрации, определяющей начало ионной ассоциации. Предположение авторов работ [7, 8] о различиях в сольватации изотопных ионов лития нашло экспериментальное подтверждение в работе [9], в которой были измерены стандартные энтальпии растворения ^6LiCl и ^7LiCl в воде, тяжелой воде, диметилсульфоксиде и водных растворах диметилсульфоксида. В воде они составили −36.664 и −37.01 кДж/моль для ^6LiCl и ^7LiCl соответственно. Данных по гидратации различных изотопных форм иона аммония в литературе не обнаружено. Однако, исходя из общих соображений о зависимости изотопных эффектов от массы, у изотопных водородсодержащих ионов их можно предполагать. Такое предположение позволяет нам провести аналогию в объяснении полученных результатов с результатами работ [7, 8].

В области малых концентраций солей аммония концентрирование трития в органической фазе означает, что ион NH_3T^- гидратируется в меньшей степени, чем ион NH_4^+, энтальпия гидратации легкого изотопа больше, чем тяжелого, а уменьшение α_{H-T} с ростом концентрации соли аммония свидетельствует об уменьшении разницы в гидратации ионов NH_4^+ и NH_3T^+. При дальнейшем увеличении концентрации соли в водной фазе значения α_{H-T} начинают возрастать, что может быть связано с образованием ассоциатов NH_4^+–анион и NH_3T^+–анион и различием ионных взаимодействий в них.

Указанный выше подход к зависимости α_{H-T} от концентрации иона аммония в растворе может, на наш взгляд, объяснить и аномальную температурную зависимость α_{H-T}, которую мы по-существу подтвердили, имея в виду данные работ [2 - 4]. Результаты по зависимости α_{H-T} от температуры приведены в табл. 2 работы [1] вместе с данными по фазовому равновесию. Анализ этих результатов показывает, что во всех опытах повышение температуры приводит к увеличению коэффициента α_{H-T}. Однако это повышение, вероятнее всего, не является следствием изменения термодинамичес-

кого коэффициента разделения с температурой, а следствием изменения фазового равновесия.

Повышение температуры приводит к некоторому увеличению концентрации иона аммония в водной фазе и к значительному уменьшению концентрации иона аммония в органической фазе (см. табл. 2 в работе [1]). Так как конечный результат по разделению изотопов определяется комплексообразованием в органической фазе, то мы попытались сопоставить значения α_{H-T} со значениями равновесной концентрации иона аммония в органической фазе. Результаты такого сопоставления даны на рис. 3а, 3б. На этих рисунках по оси абсцисс отложена равновесная концентрация иона аммония в органической фазе, полученная в одном случае за счет изменения концентрации иона аммония в исходном растворе (T = 298 K), в другом – за счет изменения температуры уравновешивания.

Рисунки наглядно показывают, что значение α_{H-T} целиком определяется значением равновесной концентрации иона аммония в органической фазе, независимо от того, как эта концентрация достигнута: изменением исходной концентрации соли аммония в водной фазе при постоянной температуре или изменением температуры уравновешивания водного раствора определенной концентрации. При проведении опытов, результаты которых изображены на рис. 3а, 3б, исходные концентрации соли в водной фазе выбирались такими, чтобы равновесные концентрации были в области малых концентраций, как в области с предполагаемыми значительными различиями в величинах α_{H-T}.

Эксперименты, проведенные для исходной системы 1.0 M раствор NH_4I в воде – 1.0 M раствор I в хлороформе показали, что равновесные концентрации иодистого аммония в фазах соответствуют области относительно концентрированных растворов, где изменения в α_{H-T} незначительны. Коэффициенты разделения α_{H-T} в этом случае имеют небольшие значения и практически не зависят от температуры.

Высказанные соображения позволяют нам говорить не о температурной зависимости коэффициента разделения, как таковой, а о зависимости коэффициента разделения от равновесной концентрации иона аммония в органической фазе, если даже эта зависимость и вызвана температурой.

Анализ данных табл. 1, приведенной в работе [1], по зависимости α_{H-T} от равновесной концентрации соли аммония в водной фазе для NH_4Br, NH_4I и NH_4SCN в случае использования в качестве растворителя для I хлороформа позволяет рассмотреть влияние природы аниона на α_{H-T}. Так, при одной и той же малой концентрации соли аммония в водной фазе в ряду солей NH_4Br, NH_4I и NH_4SCN бромид обеспечивает достижение максимального значения α_{H-T}, роданид – минимально-

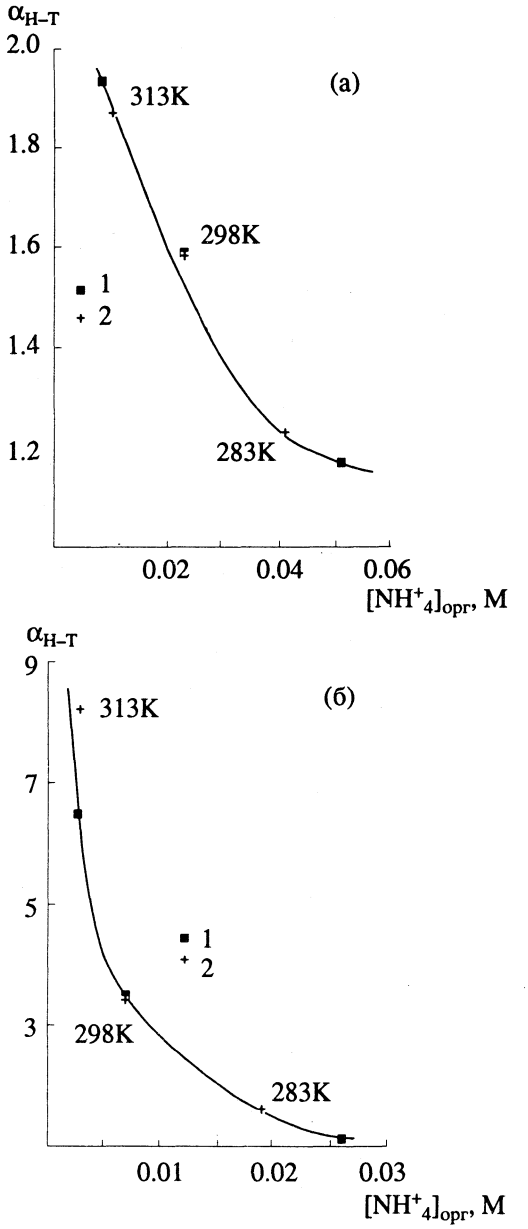


Рис. 3. *Зависимости коэффициента разделения изотопов водорода α_{H-T} от равновесной концентрации NH_4^+ в органической фазе: 1 – при изменении концентрации NH_4^+ в исходном растворе, T = 298 K; 2 – при изменении температуры уравновешивания (исходная система: 0.1 M раствор NH_4I (а) или 0.2 M раствор NH_4Br (б) в H_2O – 0.1 M раствор I в $CHCl_3$).*

го. В зависимости от природы аниона положение "пороговой" концентрации изменяется, оно смещается в сторону бóльших концентраций для SCN^-, I^- и Br^- соответственно. Отметим, что аналогичные зависимости зафиксированы и в работе [8] для изотопов лития (на примере LiI и LiBr).

Замена растворителя для I на ТХЭ влияет на значения α_{H-T}. Как видно из рис. 2, различия в коэффициентах разделения при одной и той же концентрации NH_4I для хлороформа и ТХЭ весьма

существенны. Значения диэлектрической проницаемости [10] для ТХЭ составляет 8.08 (293 K), а для хлороформа 4.72 (298 K), что позволяет говорить о значительной разнице в сольватирующей способности этих двух растворителей, и следовательно, и о вкладе этой разницы в значение α_{H-T}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Катальников С.Г., Хомуев А.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1136.
2. *Nishizawa K., Watanabe H., Shimobayashi Y.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. V. 21. N. 1. P. 74.
3. *Shinagawa M.* Патент Японии. Заявка № 60-125237. Публ. 11.05.85 NC-312.
4. *Shinagawa M.* Патент Японии. Заявка № 63-24406. Публ. 20.05.88. N2-611.
5. *Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э.* // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 1434.
6. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
7. *Nishizawa K., Takano T.* // Ser. Sci. Technol. 1988. V. 23. N. 6 - 7. P. 751.
8. *Nishizawa K., Yoshikawa T., Nishio T., Yamamoto T.* International Symposium on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment. Tokyo. Oct. 29 - Nov. 1. 1990. Abstracts. P. 124.
9. *Крестов Г.А., Егоров Г.И., Королев В.П.* // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 1. С. 136.
10. Справочник химика. Т. 1. М.; Л.: Госхимиздат, 1963. С. 1072.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СПИРОСОЧЛЕНЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 1993 г. В. А. Лукьянова, С. М. Пименова, В. П. Колесов, Т. С. Кузнецова, О. В. Кокорева, С. И. Кожушков, Н. С. Зефиров

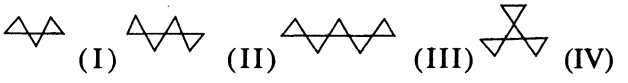
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 25.06.92 г.

В водяном калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии сгорания четырех спиросочлененных циклопропанов. Вычислены энтальпии образования для жидкого и газообразного состояний исследованных соединений. Все величины получены впервые. В рамках аддитивной схемы вычислен вклад четвертичного спироатома в величину энтальпии образования.

Термохимические свойства спиросочлененных циклопропанов представляют безусловный интерес для теоретической и прикладной химии [1]. Между тем, экспериментально эти свойства почти не исследованы. В литературе имеются лишь данные по определению энтальпий сгорания ($\Delta_c H°$) спиропентана, существенно расходящиеся между собою [2, 3].

В настоящей работе определены энтальпии сгорания ($\Delta_c H°$) и образования ($\Delta_f H°$) четырех спиросочлененных циклопропановых углеводородов: диспиро/2.0.2.1/гептана, C_7H_{10}(ж)(I); триспиро/2.0.0.2.1.1/нонана, C_9H_{12}(ж)(II); тетраспиро/2.0.0.0.2.1.1.1/ундекана, $C_{11}H_{14}$(ж)(III) и триспиро/2.0.2.0.2.0/нонана, C_9H_{12}(ж)(IV):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеводороды I - IV синтезированы циклопропанированием соответствующих метиленспироциклопропанов диазометаном в присутствии диацетата палладия [4] и очищены методом препаративной хроматографии. Чистота образцов определена хроматографически.

В табл. 1 приведены чистота и физико-химические характеристики исследуемых веществ. Перед термохимическими определениями вещества I - IV осушали над металлическим натрием. Для определения энергий сгорания веществ ($\Delta_b U$) использовали прецизионные водяные калориметры с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [5]. Энергетический эквивалент (W) устанавливали по эталонной бензойной кислоте ($-\Delta_b U$ = 26434.4 Дж/г при 298.15 K и стандартизированных условиях сжигания). Температуру измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с чувствительностью ~4×10^{-5} K.

Образцы веществ помещали в платиновый тигель в герметично запаянных ампулах из териленовой пленки толщиной 20 мкм. Учитывая взрывообразный характер горения исследуемых веществ, навески уменьшали до 0.05 - 0.10 г. Бензойную кислоту (таблетки 0.2 - 0.3 г) использовали как вспомогательное вещество во всех калориметрических опытах. Начальное давление очищенного кислорода в бомбе для всех веществ составляло 3.04 МПа. Для поджигания веществ использовали платиновую проволочку. Спираны I - III сжигали при начальной температуре опыта 298 K. Углеводород IV при 298 K находился в твердом и частично жидком состояниях. Поэтому опыты с IV проводили при начальной температуре 303 K для жидкой фазы. В газообразных продуктах сгорания количественно определяли CO_2 весовым методом (точность анализа $\pm 2 \times 10^{-4}$ г) и контролировали отсутствие CO с помощью инди-

Таблица 1

Вещество	Чистота	M	d_4^{20}, г/см^3	$T_{кип}$, K	$T_{пл}$, K
Iа(ж)	100.0	94.156	0.835	373	203
Iб(ж)	99.5				
II(ж)	99.6	120.1938	0.865	395	203
III(ж)	99.8	146.2316	0.916	343(267)	208
IV	100.0	120.1938	0.97	393	303

Примечание. Величина d_4^{20}(IV) оценена для твердого состояния. В скобках указано давление, Па; M – молекулярная масса. Указана чистота по данным ГЖХ, масс. %.

Таблица 2. Результаты опытов по определению энергий сгорания соединений I - IV

№	m, г	$m_{пл}$, г	$m_{б.к.}$, г	ΔR_c, Ом	$W'\Delta R_c$, Дж	$q_{пл}$, Дж	$q_{б.к.}$, Дж	q_{HNO_3}, Дж	q_c, Дж	A, %	$-\Delta_b U$, Дж/г
I, W' = 54287 ± 11 Дж/Ом (опыты 1 - 3), W' = 54298 ± 10 Дж/Ом (опыты 4 - 8)											
1	0.078916	0.010684	0.217664	0.179115	9724.9	245.1	5753.4	1.4	–	99.70	47202.1
2	0.048254	0.009900	0.202504	0.144812	7862.5	227.1	5352.7	0.9	–	99.60	47287.3
3	0.065930	0.009387	0.186716	0.152242	8265.9	215.4	4935.4	0.9	–	99.65	47234.9
4	0.088372	0.031012	0.203611	0.189173	10271.7	711.5	5382.0	1.1	–	99.83	47267.2
5	0.089976	0.009308	0.246004	0.201938	10964.8	213.6	6502.5	1.3	–	99.73	47205.9
6	0.118851	0.009571	0.184593	0.197302	10713.1	219.6	4879.3	1.3	–	99.76	47226.4
7	0.070138	0.009613	0.256711	0.190019	10317.7	220.6	6785.5	1.3	–	99.77	47197.0
8	0.090123	0.010341	0.233282	0.196330	10660.3	237.3	6166.2	1.3	–	99.80	47218.8
II, W' = 58350.2 ± 8.4 Дж/Ом											
9	0.074078	0.009625	0.282945	0.191553	11177.2	220.7	7479.2	0.1	1.7	99.99	46962.7
10	0.046487	0.007972	0.332593	0.191180	11155.4	182.8	8791.6	0.1	–	99.96	46914.2
11	0.049353	0.008610	0.333812	0.194279	11336.2	197.4	8823.8	0.6	–	100.00	46894.8
12	0.073117	0.008807	0.298286	0.197374	11516.8	202.1	7884.7	0.4	–	99.93	46905.6
III, W' = 58342.8 ± 12.6 Дж/Ом											
13	0.069806	0.008076	0.284980	0.188070	10972.5	185.2	7532.8	1.2	1.1	99.90	46620.6
14	0.079311	0.008454	0.267900	0.188084	10973.3	193.8	7081.3	1.2	–	99.85	46614.0
15	0.116851	0.008904	0.188151	0.182045	10621.0	204.2	4973.3	0.2	2.0	–	46600.4
16	0.056865	0.011525	0.304227	0.187753	10954.0	264.2	8041.5	1.5	0.5	99.95	46554.1
17	0.063296	0.010570	0.294440	0.188097	10974.1	242.5	7782.9	1.2	0.4	99.90	46573.2
18	0.044712	0.010068	0.317733	0.183598	10711.6	231.0	8398.5	0.5	–	100.01	46555.7
IV, W' = 58314.7 ± 13.6 Дж/Ом											
19	0.063158	0.007877	0.283610	0.182259	10628.4	180.6	7494.9	0.7	–	99.74	46864.8
20	0.065165	0.009358	0.276213	0.181152	10563.8	214.6	7299.4	0.2	–	99.94	46826.2
21	0.069461	0.009248	0.269875	0.181645	10592.6	212.0	7132.0	0.9	–	99.78	46858.9
22	0.082193	0.008865	0.251012	0.183162	10681.0	203.3	6633.4	0.7	–	99.83	46842.9
23	0.077869	0.009456	0.253596	0.181139	10563.1	217.0	6701.7	0.7	–	99.80	46886.6
24	0.060918	0.008474	0.286783	0.182106	10619.5	194.4	7578.8	1.0	–	99.58	46904.2
25	0.076613	0.008939	0.256899	0.181259	10570.1	205.0	6789.0	0.8	–	99.60	46854.8
26	0.081054	0.008808	0.248964	0.181230	10568.4	202.0	6579.3	1.0	–	99.72	46842.0

Примечание. Средние значения $\Delta_b U$ для I, II, III и IV соответственно равны –47230.4 (10.2), –46919.3 (15.0), –46586.3 (12.0), –46860.0 (8.9) Дж/г; в скобках указано стандартное отклонение среднего; величина $\Delta_b U$ (IV) определена при 303 K.

каторных трубок (чувствительность анализа 6×10^{-6} г).

Результаты опытов приведены в табл. 2, где m – масса сгоревшего вещества, $m_{пл}$ – масса терилеповой пленки, $m_{б.к.}$ – масса бензойной кислоты, ΔR_c – изменение сопротивления термометра, исправленное поправкой на теплообмен, Ом; $W'\Delta R_c$ – общее количество выделившейся энергии, Дж (W' – энергетический эквивалент для данного опыта, Дж/Ом); $q_{пл}$, $q_{б.к.}$, q_{HNO_3} и q_c – соответственно поправки на энергии сгорания пленки, бензойной кислоты, энергию образования 0.1н. раствора HNO_3 из O_2 (г), N_2 (г) и H_2O (ж) ($-\Delta_b U$ = 59.8 кДж/моль) и энергию сгорания сажи ($-\Delta_b U$ = 32762.8 Дж/г). Было использовано два образца пленки с $\Delta_b U = -22927.9 \pm 6.3$ и $-22944.2 \pm \pm 11.7$ Дж/г.

В подавляющем большинстве опытов, как видно из табл. 2, сажа не обнаружена. На количество найденной в платиновом тигле сажи при сожжении II, III (опыты 9, 13, 15 - 17) рассчитывали поправку q_c. Результаты определения массы CO_2 даны в виде отношения A (в %) масс CO_2 экспериментальной к рассчитанной по массе взятого для сжигания вещества.

Таблица 3. Термодинамические функции исследованных веществ при 298.15 K (кДж/моль)

Вещество	$-\Delta_c U°$(ж)	$-\Delta_c H°$(ж)	$\Delta_f H°$(ж)	$\Delta_v H°$	$\Delta_f H°$(г)
I	4445.3 ± 3.4	4451.5 ± 3.4	267.8 ± 3.5	35.0 ± 0.5	302.8 ± 3.5
II	5637.0 ± 6.7	5644.4 ± 6.7	387.8 ± 6.8	42.1	429.9
III	6809.4 ± 6.6	6818.0 ± 6.6	488.6 ± 6.8	55.4 ± 0.4	544.0 ± 6.8
IV	(5632.3 ± 4.8)	(5637.5 ± 4.8)			
		5638.1 ± 4.8	381.5 ± 4.9	(42.1 ± 0.6)	423.6 ± 4.9

Примечание. Значения $\Delta_v H°$ для I, III, IV определены В.П. Воробьевой на микрокалориметре Кальве. Величина $\Delta_v H°$(II) принята равной $\Delta_v H°$ (IV). В скобках приведены величины при 303 K.

Вещество I сжигали в виде двух образцов (опыты 1 - 3, образец а, опыты 4 - 8, образец б). Во всех опытах с I и IV обнаружен недостаток CO_2. Для углеводорода IV установлено анализом по Фишеру незначительное увлажнение образца, для I анализ не проводился. Полагая, что в I также присутствовали следы влаги, для обоих веществ массу сгоревшего вещества вычисляли по результатам CO_2-анализа (A). Содержание CO_2 в продуктах сгорания углеводородов II и III близко к 100.00%; величину m брали по навеске.

Энергию сгорания – $\Delta_b U$ вычисляли по формуле:

$$-\Delta_b U(298\ \text{K}) = (1/m)(W'\Delta R_c - q_{\text{пл}} - q_{\text{б.к.}} - q_{\text{HNO}_3} + q_c)$$

(для IV при 303 K).

Погрешность $\Delta_b U$ вычислена для 5%-ного уровня значимости с учетом погрешностей в определении W, $\Delta_b U$ териленовой пленки, бензойной кислоты и исследуемого вещества.

Из средних величин $\Delta_b U$ с использованием молекулярных масс (табл. 1), поправок к стандартному состоянию (1.7 (I), 2.4 (II, IV), 3.0 (III) Дж/моль) и величин ΔnRT (–6.2 (I), –7.4 (II), –8.6 (III) и –7.6 (IV) Дж/моль) вычислены стандартные энергии ($\Delta_c U°$) и энтальпии сгорания ($\Delta_c H°$) для реакции:

$$C_aH_b(\text{ж}) + (a + b/4)O_2(\text{г}) \rightarrow aCO_2(\text{г}) + (b/2)H_2O(\text{ж}).$$

Для пересчета $\Delta_c H$ (IV) от 303 к 298 K приняты следующие значения C_p (298 K), Дж/моль K: CO_2(г) 37.11; H_2O(ж) 75.299; O_2(г) 29.351 [6]; C_9H_{12} 321.3 (оцененная величина). При вычислении $\Delta_f H°$ (ж) для I - IV использованы рекомендованные значения ключевых величин $\Delta_f H°$ (298 K) = −393.51 ± 0.13 кДж/моль для CO_2(г) и −285.83 ± 0.04 кДж/моль для H_2O(ж) [7]. Полученные значения термодинамических функций приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные углеводороды I - IV являются членами ряда спиросочлененных циклопропанов. Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования I - IV получены впервые. Используя значения $\Delta_f H°$(г), приведенные в табл. 3, вычислили вклады на спироатом для каждого из исследованных спиранов. Расчет проводили по уравнению

$$\Delta_f H°(\text{г}) = aC_2^3 + bC_{4\ \text{спиро}}^{3.3},$$

где a и b – числа вторичных атомов и четвертичных спироатомов углерода [8, 9]. Вклад вторичного атома углерода в трехчленном цикле C_2^3 принят равным (1/3)$\Delta_f H°$ (г) циклопропана, т.е. 17.77 ± ± 0.17 кДж/моль [10]. Отсюда получены следующие значения вклада $C_{4\text{спиро}}^{3.3}$ (кДж/моль):

Вещество	I	II	III	IV
$C_{4\ \text{спиро}}^{3.3}$	107.0 ± 1.8	107.8	104.9 ± 1.7	105.7 ± 1.7

средняя величина для I - IV составляет 106.4 кДж/моль и на 65 кДж/моль превышает вклад четвертичного атома углерода в алкилзамещенных циклопропанах (C_4^3), который в результате совместной обработки экспериментальных данных по энтальпиям образования замещенных циклопропанов составляет 41.8 ± 5.0 кДж/моль [11]. Расхождение в величинах этих вкладов свидетельствует о дестабилизации спироциклопропанов вследствие искажений геометрических параметров молекулы. Дестабилизация при последовательном спиросочленении циклопропановых колец была отмечена также ранее [1] на основе анализа значений $\Delta_f H°$ спиранов, рассчитанных методом ММ/2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе А.И., Святкин В.А., Нефедов О.М.* Строение производных циклопропана. М.: Наука, 1986. 160 с.
2. *Humphrey G.L., Spitzer R.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 902.
3. *Fraser F.M., Prosen E.J.* // J. Research NBS. 1955. V. 54. N. 3. P. 143.
4. *Zefirov N., Kozhushkov S., Kuznetsova T. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. N. 21. P. 7702.
5. *Козина М.П., Тимофеева Л.П., Лукьянова В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1203.
6. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965, 1970. В. I, IV.
7. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 271 p.
8. *Кабо Г.Я., Роганов Г.И.* // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 9. С. 832.
9. *Грикина О.Е., Татевский В.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 1. С. 22.
10. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* // Thermochemical Data of Organic Compounds. Second Edition. L.; N.Y., 1986. 792 p.
11. *Лукьянова В.А.* Энтальпии сгорания соединений ряда бицикло-/4.1.0/гептана и некоторых моно- и полициклических углеводородов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987. 103 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.60:548.0

СООТНОШЕНИЕ ЭНЕРГИЯ–МЕЖЪЯДЕРНОЕ РАССТОЯНИЕ ДЛЯ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ТИТАНА. НОВЫЙ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОДХОД

© 1993 г. С. П. Ионов, А. С. Алиханян, Г. Е. Суханова, В. В. Кириленко

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

Поступила в редакцию 09.07.92 г.

На основе достижений квантовой химии сложных атомных структур по оценке максимумов радиальной функции распределения для внешних оболочек представлена новая полуэмпирическая формула взаимосвязи энергии кристалла (молекулы) с равновесным межъядерным расстоянием, ранее апробированная на соединениях непереходных элементов. Исследованы оксиды, фториды и оксифториды титана – типичного представителя *d*-элементов.

В последнее время наблюдается ускоренное развитие структурного моделирования, базирующегося на кристаллохимической основе и на потенциале Морзе [1 - 3], который 60 лет успешно модифицируется. Полуэмпирические потенциалы создают удобный и гибкий аппарат для изучения взаимодействия атомов в молекуле или кристалле и позволяют найти их структуру. Основная трудность в традиционном подходе – оценка эффективных зарядов атомов [2], так как чисто ионная модель для большинства химических связей непригодна.

В настоящей работе нами предложен подход, позволяющий практически исключить указанную трудность. Возможности нового подхода демонстрируются на примере оксидов, фторидов и оксифторидов титана. Сущность нового подхода – удачная аппроксимация соотношения энергия–расстояние. Функциональная зависимость проста и не имеет аналогов среди известных формул, хорошо описывающих атом-атомное взаимодействие с использованием многочисленных дополнительно привлекаемых подгоночных параметров.

Общую схему процедуры вычислений удобно рассмотреть на конкретном примере четырех оксидов титана в газовой и кристаллической фазах.

УРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИЯ–РАССТОЯНИЕ И ПРОЦЕДУРА ЕГО КАЛИБРОВКИ

В работах [4 - 6] представлено уравнение энергия–расстояние (E–D)[1], которое связывает энергию разрыва химической связи D_0 и равновесное межъядерное расстояние R_e с использованием чисто атомных характеристик. В [4 - 6] рассмотрены примеры соединений непереходных 2*p*-элементов. В данной работе рассматривается применимость этого подхода к *d*-элементам, а именно к 3*d*-элементу – титану.

Основное уравнение для связи A–B имеет вид:

$$D_0^{AB} = k\theta_R^{AB}\theta_B^{AB}, \quad k = 1 \text{ эВ},$$

$$\ln\theta_A = A_0^A + \frac{{}^AR_0^2 - R_e^2}{R_0R_e} = A_0^A + \gamma(A), \qquad (1)$$

$$\ln\theta_B = A_0^B + \frac{{}^BR_0^2 - R_e^2}{R_0R_e} = A_0^B + \gamma(B), \qquad (2)$$

где ${}^iR_0$ – радиус *i*-го атома (i = A, B), который отвечает максимальной электронной плотности на внешней атомной оболочке, A_0^i – постоянная, чисто атомная характеристика, которую мы будем рассматривать как эмпирический параметр в ряду соединений со связью A–B или металл–кислород (M–O).

Теперь представим схему процедуры на примере кристалла диоксида титана TiO_2(к) и условно разобьем процедуру на четыре этапа.

Первый этап состоит в определении суммы:

$$A_0^A + A_0^B \equiv A_0(Ti) + A_0(O) = A_0(TiO)$$

по экспериментальным данным реперной системы. Выберем в качестве репера газообразную молекулу TiO(г) в основном состоянии $X^3\Delta_{1-3}$. Основной аргумент в выборе реперной молекулы связан с высокой точностью опытных значений D_0 и R_e.

По данным работ [2, 7, 8] R_e(TiO) = 1.6202 Å и $\Delta_f H°$(O) = D_0(TiO(г)) = 668 ± 10 кДж/моль. Выбрать R_0 можно из таблиц Вебера и Кромера [9], Фраги, Карвовского и Саксены [10] или Декло [11]. В [11] большое внимание уделено релятивистским

[1] E–D – аббревиатура "energy–distances".

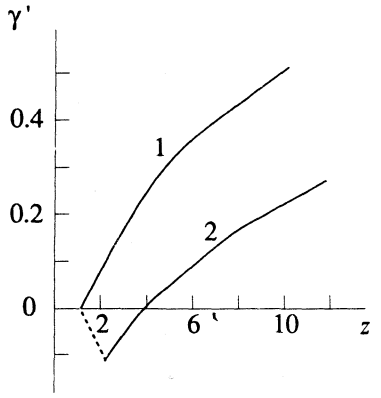


Рис. 1. *Зависимости поправки γ' от координационного числа атома: 1 – Ti, 2 – O.*

поправкам по уравнению Дирака–Фока. Для атома кислорода $R_0(O) = 0.44$ Å [10], 0.45 Å [9] и 0.4629 Å [11]; для атома титана $R_0(Ti) = 1.477$ Å [9] и 1.63 Å [11]. В данной работе мы будем использовать $R_0(O) = 0.463$ Å и $R_0(Ti) = 1.63$ Å, считая, что ошибка в оценке R_0 компенсируется эмпирическим определением A_0.

Итак, имеем уравнение

$$\ln 7.129 = A_0(TiO(г)) + \gamma(Ti) + \gamma(O) = A_0(TiO(г)) + \gamma(TiO) = 1.964.$$

Отсюда $A_0(TiO(г)) = 5.188$.

Второй этап – определение поправки на координационное число атома (z) в валентных взаимодействиях в TiO_2(к). Эта поправка находится по эмпирической формуле:

$$\gamma'(A) = \frac{z - V + n^*}{zV} \ln z,$$

где V – номер группы, а n^* – эффективный номер периода $n^* = (n + 2)/2$ в периодической системе элементов. На рис. 1 дан общий характер зависимости $\gamma'(Ti)$ и $\gamma'(O)$ от z. При $z = 1$ имеем $\gamma'(A) = 0$.

В уравнениях (1) и (2) при $z \neq 1$ поправка будет входить через величину

$$\gamma^* = \gamma + \gamma'.$$

Теперь оценим поправку для кристалла рутила TiO_2(к):

$$\gamma'(TiO) = \gamma'(Ti) + \gamma'(O),$$

где $\gamma'(Ti) = 0.3733$, $\gamma'(O) = -0.061$. Окончательно имеем $\gamma'(TiO) = 0.3123$.

Таблица 1. Параметры TiO_2 (к), Å

Фаза	R_e(TiO)(×4)	R_e(TiO)(×2)	$\bar{R}_e$(TiO)	$\bar{R}_e$(O–O)
Рутил	1.948	1.980	1.959	2.536
Анатаз	1.930	1.973	1.944	2.459

Третий этап – определение величин γ и γ^* для рассматриваемого кристалла TiO_2(к). В табл. 1 представлены результаты структурных исследований для двух фаз TiO_2(к): рутила и анатаза [2].

Величина $\bar{R}_e(TiO) = 1.95$ Å $\pm$ 0.01 – есть среднее значение для двух близколежащих фаз: рутила и анатаза. Будем проводить оценку с этим средним значением, при этом получим $\gamma(Ti) = -0.3605$,

$$\gamma(O) = -3.974,$$

$$\gamma(TiO) = -4.335, \quad \gamma^*(TiO) = -4.023.$$

Четвертый этап – определение D_0. Запишем уравнение (2) для TiO_2(к) в виде:

$$\ln(D_0/k) = A_0(TiO(г)) + \gamma^*(TiO) = 5.188 - 4.023 = 1.165$$

или перепишем

$$D_0^{TiO_2(к)}(TiO) = kl^{1.165} = 3.207 \text{ эВ/моль} = 74 \text{ ккал/моль} = 309.6 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, мы оценили энергию разрыва одной координационной связи Ti–O в рутильной структуре TiO_2(к). Полная энергия химических связей Ti–O на молекулу TiO_2(к) равна:

$$\Delta_f H°(TiO_2(к), 0) \equiv D_0^{TiO_2(к)}(TiO) z(Ti) = 309.6 \times 6 = 1858 \pm 50 \text{ кДж/моль}.$$

Ошибка, конечно, дана приближенно.

Опытная величина $\Delta_f H°(TiO_2(к)$, рутил, 0) = = 1913 кДж/моль [7]. Можно поступить иначе, а именно, по величине $\Delta_f H°(TiO_2(к))$ вычислить $\bar{R}_e$ с точностью $\pm$ 0.01 Å, т.е. 2% суммарного отклонения от экспериментального значения R_e. Получим $\bar{R}_e(TiO) = 1.94$ Å с $\Delta_f H°(TiO_2(к)$, рутил, 0) = = 1918 кДж/моль и $D_0^{TiO_2(к)}(TiO) = 319.7$ кДж/моль.

Отсюда энтальпия сублимации

$\Delta_s H°(TiO_2(к)$; рутил, 0) = 633 кДж/моль,

так как опытная энергия связей в TiO_2(г) равна

$\Delta_f H°(TiO_2(г), 0) = 1285$ кДж/моль [7],

а энтальпия образования TiO_2(к) составляет

$$\Delta_f H°(TiO_2(к); 298.15 \text{ K}) = 969.4 - 1918 = -948.6 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, удовлетворительное согласие достигается с ошибкой в $\Delta\bar{R}_e$(TiO), равной 2%, без учета невалентных взаимодействий кислород–кислород. Наши оценки показывают, что вклад данных взаимодействий достаточно мал и в оценочных расчетах им можно пренебречь, т.е. ограничиться только валентными взаимодействиями Ti–O.

Оценим этот вклад. Примем за реперную точку молекулу O_2 в основном состоянии с $R_e = 1.207$ Å и $D_0(O_2) = 493.6$ кДж/моль. Получим $A_0(O) = 3.041$ с $R_0(O) = 0.463$ Å и $\gamma(O) = -2.224$.

В TiO_2(к) (табл. 1) значение $\bar{R}_e$(O–O) = 2.46 Å. Отсюда D_0(OO) ≈ 10 кДж/моль, а для z(O–O) = 8 имеем ΣD_0 ~ 80 кДж/моль. Важно заметить, что учет взаимодействий O–O должен увеличить расчетное значение $\bar{R}_e$(TiO), т.е. изменить $\bar{R}_e$ в сторону экспериментального значения.

Пример расчета энергий связей для решетки рутила убеждает в удовлетворительности подхода, а сам подход сильно выигрывает по эффективности в сравнении с другими полуэмпирическими подходами, использующими потенциал Морзе с учетом ковалентных поправок [2, 12]. С потенциалом Морзе лучший результат достигнут в [2] для TiO_2(к) с отклонениями в R_e на 1.5% от опытных значений.

Потенциал Морзе модифицировался с использованием полуэмпирических формул Беджера и Полинга. Степень ковалентности находилась с привлечением дополнительных соображений. Совершенно очевидно, что наш подход E–R нуждается в определении границ его применимости. Эти границы можно очертить только при проведении массовых расчетов так же, как и в квантовой химии. Однако очевидно также, что новый подход E–R дает основу для удобного и гибкого аппарата изучения взаимодействия атомов в кристаллах и молекулах без привлечения многочисленных подгоночных параметров, сильно затрудняющих использование потенциала Морзе [1]. И еще одно важное обстоятельство. В нашем подходе требуются современные значения R_0.

На рис. 2 показан возможный разброс значений A_0(AA), возникающий при использовании таблиц R_0 из работ [9, 11] для гомоядерных двухатомных молекул A_2 [8]. На рисунке учтены все молекулы A_2 в основном состоянии, для которых в [8] имеются значения D_0 и R_e. Очевидно, что возникают новые требования перед квантовой химией атомных систем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО МЕЖЪЯДЕРНОГО РАССТОЯНИЯ ПО ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ В TiO_2(г)

Для TiO_2 в состоянии $\tilde{X}^1A_1$ [8] экспериментальные значения R_e(TiO) не определены. В термохимических исследованиях получено $\Delta_fH°(TiO_2(г), 0) =$ $= 1284.566 \pm 20$ кДж/моль. С учетом только валентных взаимодействий, т.е. для z(Ti) = 2, z(O) = 0; с R_0(Ti) = 1.63 Å [10]; R_0(O) = 0.463 Å [11] и с $A_0(TiO(г)) + \gamma' = 5.275$ получим $R_e = 1.66 \pm 0.01$ Å. Это расстояние соответствует значению $\Delta_fH°(0) =$ $= 1331 \pm 50$ кДж/моль и $\gamma^* = -3.256$. В [7] для TiO_2(г) получено оценочное значение $R_e = 1.63 \pm$ ± 0.03 Å по R_e(TiO) и R_e(NbO) в NbO_2.

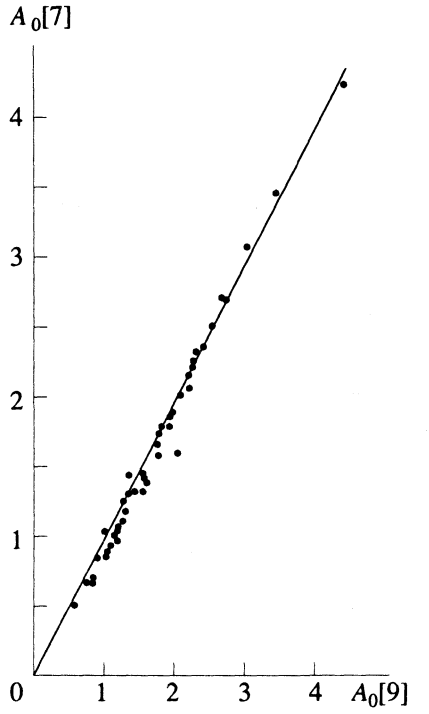


Рис. 2. *Корреляция параметров A_0 для значений R_0 молекул A_2(г), определенных в рамках различных приближений: Хартри–Фока [7] и Хартри–Фока–Дирака [9].*

СООТНОШЕНИЕ E–R ДЛЯ TiO(к)

Для кристаллического TiO(к) со структурой NaCl имеются и структурные и термохимические данные, что позволяет оценить ошибку в определении R_e для кристаллического состояния по термохимическим данным. Значение $\Delta_fH°(TiO(г), 0) =$ $= 1272 \pm 50$ кДж/моль, близкое к опытному (1262 ± 20 кДж/моль) получается с $R_e = 2.12$ Å, что на 0.03 Å больше экспериментального значения R_e(TiO) = 2.091 Å [13]. При этом были использованы и вычислены следующие параметры: z(Ti) = $= z$(O) = 6, γ'(TiO) = 0.4728, $A_0(TiO(г)) + \gamma' = 5.661$, $\gamma^* = -4.400$. Энтальпия сублимации получается равной $\Delta_sH(0) = 1272 - 668 = 604$ кДж/моль (эксперимент дает 589 кДж/моль [7, 13]). Такое сравнение важно как дополнительный контроль оценок.

На рис. 3 представлена зависимость $\ln(D/k)$ от γ^*. Простая линейная зависимость позволяет статистически обрабатывать данные по связи Ti–O для многих соединений и находить среднее статистическое значение $\bar{A}_0$(TiO).

СООТНОШЕНИЕ E–R ДЛЯ ФТОРИДОВ И ОКСИФТОРИДОВ ТИТАНА

Рассмотрим ряд газообразных фторидов TiF_n (n = 1 - 4). Наиболее детально изучена тетраэдрическая молекула TiF_4(г). Определим из этих опытных данных A_0(TiF(г)). Для $R_e = 1.745$ Å [8],

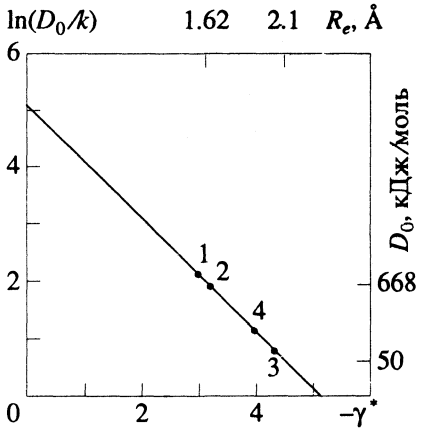


Рис. 3. *Определение A_0(TiO) в координатах $\ln(D_0/k) - \gamma^*$; 1 – TiO(г), 2 – TiO_2(г), 3 – TiO(к), 4 – TiO_2(к).*

R_0(Ti) = 1.63 Å, R_0(F) = 0.38 Å [10] получим γ(Ti) = = – 0.1469, R_0(F) = –4.401 Å, γ(TiF) = –4.548. При γ'(Ti) = 0.2599 и γ'(F) = 0 величина γ'(TiF) = 0.2599.

Из термохимических данных $\Delta_f H°(TiF_4, г, 0)$ = = 2430 кДж/моль [14], а D_0(TiF) = 2430 : 4 = = 607 кДж/моль = 6.3 эВ.

Легко теперь найти A_0(TiF(г)) из уравнения:

$$\ln 6.3 = A_0(TiF(г)) + \gamma'(TiF) + \gamma(TiF) = A_0(TiF(г)) + 0.2599 - 4.548 = 1.841.$$

Итак, A_0(TiF(г)) = 6.129.

Теперь имеются все параметры, чтобы вычислить R_e(TiF) в TiF(г), TiF_2(г) и TiF_3(г) по имеющимся термохимическим данным: D_0(TiF(г)) = = 565.0 ± 34 кДж/моль, $\Delta_f H°(TiF_2, г, 298.15K)$ = = – 610.9 ± 50 кДж/моль и $\Delta_f H°(TiF_3, г)$ = = 1187 кДж/моль.

Молекула TiF_3(г) [13, 14]. С точностью до 0.01 Å лучшее (в сравнении с опытной величиной энергии связи) значение R_e(TiF) = 1.73 Å дает D_0(TiF) = 619 ± 50 кДж/моль (опытное значение D_0(TiF) в TiF_3 равно 630 ± 40 кДж/моль). При оценке использовано A_0(TiF(г)) = 6.129 и γ' = = 0.1831. В работе [8] рекомендовано оценочное значение R_e = 1.9 Å.

Молекула TiF_2(г) [13 - 15]. Аналогичным образом получим R_e = 1.71 Å для D_0(TiF) = = 608 ± 5 кДж/моль. Опытное значение D_0(TiF) = = 618 ± 40 кДж/моль.

Молекула TiF(г) [13 - 15]. Опытное значение D_0(TiF) = 564 ± 40 кДж/моль. Для R_e = 1.71 Å получаем D_0(TiF) = 558 ± 40 кДж/моль.

Итак, для простых газообразных фторидов TiF_n (n = 1 - 4) равновесные межъядерные расстояния имеют следующие значения:

n	1	2	3	4
R_e, Å	1.71	1.71	1.73	1.754

Молекула оксифторида титана TiOF(г) [14, 15]. Оценим R_e(TiF) и R_e(TiO) по опытной величине $\Delta_f H°(TiOF, г, 0)$ = 1231 ± 30 кДж/моль. Одной этой величины недостаточно. Поэтому мы наложим дополнительное условие: получить близкое к опытному значение $\Delta_f H°(TiOF, г, 0)$ в рамках расстояний R_e, уже найденных для простых газообразных оксидов и фторидов. Такое соответствие получается при R_e(TiO) = 1.66 Å (D_0(TiO) = = 665.5 кДж/моль) и при R_e(TiF) = 1.71 Å (D_0(TiF) = = 608.3 кДж/моль). Величина $\Delta_f H°(TiOF, г), 0)$ = = 1273 ± 50 кДж/моль сравнима с опытным значением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zavitsas A.A.* // J. Amer. Chem. Soc., 1991. V. 113. N. 13. P. 4755.
2. *Урусов В.С., Дубровинский Л.С.* // ЭВМ – моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 192 с.
3. *Varshi Y.P.* // Rev. Mod. Phys. 1957. V. 29. P. 664.
4. *Ионов С.П., Орловский В.П., Кириленко В.В.* // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 6. С. 2116.
5. *Ионов С.П., Алиханян А.С., Орловский В.П.* // Там же. 1992. Т. 325. № 4. С. 1021.
6. *Ионов С.П., Орловский В.П., Русакова Р.А.* // Там же. 1992. Т. 325. № 3. С. 522.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. А.П. Глушко и др. М.: Наука, 1982. Т. 4. С. 106.
8. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 445 с.
9. *Waber J.T., Cromer D.T.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N. 12. P. 4116.
10. *Fraga S., Karwowski J., Saxena K.M.S.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1973. V. 12. N. 5. P. 467 - 477; Handbook of Atomic Data. Amsterdam: Elsevier, 1976.
11. *Deselaux J.P.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1973. V. 12. N. 4. P. 325, 327.
12. *Post J.E., Burnham C.W.* // Amer. Mineral. 1986. V. 71. P. 132.
13. *Kubaschewski O., Kubaschewski-von Goldbeck O., Rogl P., Franzen H.F.* // Atom. Energ. Rev. Sp. issue N. 9. Vienna: Int. Atom. Energy, 1983. 460 p.
14. JANAT Termochemical Tables, Supplement 1975, J. Phys. Chem. Ref. Data 4. 1975. 175 p.
15. Comprehensive Inorganic Chemistry / Ed. by J. Bailar et al. Oxford: Pergamon Press, 1973. P. 362 - 375.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7 + 546.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co–Fe–Si–B

© 1993 г. О. Я. Васильева, И. Б. Куценок, И. А. Томилин, В. А. Гейдерих

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

Поступила в редакцию 24.07.92 г.

Методом мгновенного фиксирования ЭДС проведено исследование термодинамических свойств аморфных сплавов системы Co–Fe–Si–B в зависимости от их химического состава и степени релаксации. Представлены результаты измерений ЭДС, а также химические потенциалы и активности кобальта при различных относительных количествах Si и B в сплавах. Показано, что замена кремния на бор не влияет на химический потенциал и активность кобальта.

Изучение термодинамических свойств аморфных металлических сплавов (АМС) имеет важное значение для установления их связи с физическими свойствами и анализа термической стабильности сплавов. Перспективным методом определения химических потенциалов компонентов сплава является метод мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ) [1]. Этот метод был использован для определения химического потециала кобальта в аморфном сплаве одного состава системы Co–Fe–Si–B [2], химических потенциалов железа и хрома в АМС системы Fe–Cr–B для разных концентраций металлических компонентов [3] и химического потенциала железа в АМС системы Fe–Si–B нескольких составов [4]. В данной работе была поставлена задача определения методом МФЭ химического потенциала кобальта в сплавах системы Co–Fe–Si–B в зависимости от изменения соотношения между содержанием кремния и бора.

Составы исследованных сплавов представлены в табл. 1. Сплавы были изготовлены разливкой на вращающийся диск в виде лент толщиной 20 мкм и шириной 12 - 15 мм. Рентгенофазовый анализ показал, что все сплавы были рентгеноаморфными. Сплавы 6 и 7 оказались очень хрупкими.

Измерение ЭДС проводили при температуре 293 K в гальванической ячейке типа:

$$Co_{(крист)} \,|CoCl_2,\ KCl,\ alk\,|\langle Co\rangle_{в\ АМС}. \qquad (1)$$

Методика не отличалась существенно от описанной в [5]. В качестве электролита использовали спиртовые растворы хлорида кобальта с добавкой хлорида калия, который повышает электропроводность раствора. Как было показано в [5], применение водных растворов электролитов в ячейках типа (1) невозможно из-за сильной коррозии сплавов на основе Fe, Co, Ni, Cr. Для обезвоживания электролита в 30 мл абсолютированного спирта помещали около 0.04 г стружки металлического магния и 0.002 г кристаллов иода и смесь кипятили в круглодонной колбе с обратным холодильником до обесцвечивания. В кипящий раствор добавляли 0.05 - 0.55 г хлорида калия и 0.6 - 0.65 г безводного хлорида кобальта и кипятили еще 1 ч. Затем электролит охлаждали до комнатной температуры. В ходе измерений проводили проверку влияния различных концентраций электролита на результаты опытов. Для этого меняли количество хлорида кобальта от 0.5 до 1.2 г. Было показано, что равновесное значение ЭДС не зависит от концентрации электролита. Для каждого состава АМС проводили 30 - 40 параллельных опытов. После каждого опыта нижнюю поверхность ячейки, соприкасающуюся с электролитом, высушивали и зачищали на наждачной бумаге, а реактор заполняли аргоном. Из полученных данных для каждого сплава находили среднее значение ЭДС ($\bar{E}$) элемента (1) и дисперсию среднего (S_0^2) по формулам:

$$E = (1/n)\Sigma E_i S_0^2 = [1/n(n-1)]\Sigma(E_i - \bar{E})^2,$$

где E_i – значение ЭДС в отдельном опыте, n – число параллельных опытов.

Для контроля надежности измерений ЭДС исследовали вспомогательные элементы типа:

$$АМС_1\,|CoCl_2,\ KCl,\ alk\,|\ АМС_2, \qquad (2)$$

где $АМС_1$ и $АМС_2$ – аморфные сплавы разных составов. Результаты, полученные непосредственно измерением ЭДС элемента типа (2) и рассчитанные с использованием данных элементов типа (1) с теми же электродами-сплавами, совпадают в пределах ошибок эксперимента.

Типичная кривая изменения ЭДС элемента (1) во времени показана на рис. 1. На кривой различаются три участка: первый – до замыкания цепи, второй – непосредственно после замыкания цепи, третий – площадка, отвечающая равновесному значению ЭДС. Положение площадки в пределах

Таблица 1. Результаты измерения ЭДС

Сплав	Состав сплава, ат. %				X_{Si}/X_B	$-\bar{E}$, мВ	S_0^2	n	$\Delta\mu_{Co} \pm \delta$, Дж/моль	a_{Co}
	Fe	Si	B	ΣSiB						
1	4.6	8.3	16.7		0.5	3.2	0.07	23	620 ± 190	1.29
2	5	10	15		0.67	9.2	0.11	17	1770 ± 190	2.07
3	4.6	12.5	12.5	25	1	4.9	0.04	17	950 ± 190	1.47
4	4.6	15	10		1.5	11.6	0.08	13	2240 ± 190	2.50
5	4.6	16.7	8.3		2	7.7	0.05	28	1480 ± 190	1.84
6	3.6	9	18		0.43	10.7	0.26	19	2060 ± 210	2.33
7	4.3	12	18	30	0.67	5.7	0.05	17	1100 ± 190	1.57
8	4.3	18	12		1.5	3.7	0.04	30	710 ± 190	1.34
9	3.9	9	18.5	27.5	0.5	13.8	0.23	19	2660 ± 190	2.97

погрешности остается неизменным при варьировании концентрации электролита и смене образцов одного и того же состава.

В табл. 1 представлены средние значения ЭДС ($\bar{E}$) элементов типа (1), химических потенциалов (μ_{Co}) и активности кобальта (a_{Co}), рассчитанные по уравнениям:

$$\Delta\mu_{Co} = -2\bar{E}F_i \ln a_{Co} = -2\bar{E}F/RT,$$

где F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, $T = 293$ K – температура эксперимента.

Величины погрешностей (δ) химического потенциала кобальта рассчитывались из величин S_0^2 по уравнению: $\delta = \pm t_{0.05}S_0$, где $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента. В случае, когда статистическая погрешность величины ЭДС была меньше точности определения ЭДС с помощью осциллографа С8-13 ("приборная ошибка", равная в нашем случае ±1 мВ), для расчета величины δ использовали величину "приборной ошибки".

Из данных табл. 1 видно, что значения $\Delta\mu_{Co}$ во всех исследованных сплавах положительны и лежат в интервале 600 - 2500 Дж/моль. Это означает, что величина химического потенциала аморфного сплава больше, чем чистого кристаллического кобальта, а все вычисленные значения активности кобальта больше единицы, что связано с неравновесным состоянием аморфных сплавов. Зависимость ЭДС элемента (1) от отношения концентраций кремния и бора ($\beta = X_{Si}/X_B$) приведена на рис. 2. Для сплавов с общим содержанием кремния и бора 25 ат. % и $\beta = 0.5$; 1.0; 2.0 величина ЭДС закономерно снижается, в то время как для сплавов с $\beta = 0.66$ и 1.5 значения ЭДС лежат существенно ниже остальных. Такое отличие может быть вызвано теми же причинами, что и в сплавах с содержанием кремния и бора, равном 25 ат. %.

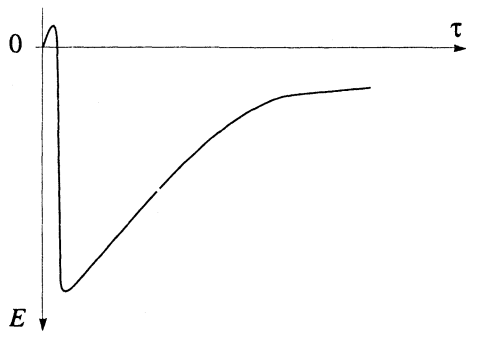


Рис. 1. *Типичная кривая изменения ЭДС (E) элемента (1) во времени (τ).*

Возможными причинами немонотонной зависимости ЭДС от состава сплава могут быть следующие: нестабильность режима разливки, влияние химического состава на процесс стеклования, что приводит к различию структуры аморфного состояния, образующегося при разливке, или же различия в термодинамических свойствах сплавов связаны с немонотонным изменением структуры сплавов вне зависимости от условий разливки. При общем содержании кремния и бора 30 ат. % величина ЭДС для сплава с $\beta = 0.43$ отличается от остальных значений. Для выяснения роли этих факторов на тех же сплавах были проведены измерения ЭДС после релаксационного отжига. Отжиги проводили по двум режимам: 400°C – 1 ч (режим 1) и 375°C – 15 мин (режим 2). Выбранные температуры находятся ниже температуры начала кристаллизации, которая по проведенным нами оценкам лежит несколько выше (420 - 450°C). Очевидно, что в сплавах, обработанных по первому режиму, может пройти более полная релаксация, чем в сплавах, обработанных по второму режиму. Отжиги проводили в вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление $\approx 10^{-3}$ мм рт. ст.). Последующий рентгенофазовый анализ не обнаружил присутствия кристаллической фазы. После релаксационного отжига при 400°C сплавы 6, 7 и 8 оказались настолько хрупкими, что из них не удалось изгото-

Таблица 2. Результаты измерения ЭДС элемента (1) со сплавами после релаксации при двух режимах отжига

Сплав	X_{Si}/X_B	ΣSiB	$-\bar{E}$, мВ	S_0^2	n	$\Delta\mu_{Co} \pm \delta$, Дж/моль	a_{Co}	$-\bar{E}$, мВ	S_0^2	n	$\Delta\mu_{Co} \pm \delta$, Дж/моль	a_{Co}
			режим 1					режим 2				
1	0.5		2.5	0.11	19	480 ± 190	1.22	2.7	0.07	17	520 ± 190	1.24
2	0.66		4.6	0.09	25	880 ± 190	1.44	5.6	0.07	20	1080 ± 190	1.57
3	1	25	4.0	0.05	22	770 ± 190	1.37	5.1	0.07	25	980 ± 190	1.50
4	1.5		4.0	0.03	31	770 ± 190	1.37	7.0	0.09	19	1350 ± 190	1.75
5	2		3.5	0.04	17	680 ± 190	1.32	4.7	0.16	28	910 ± 190	1.46
6	0.43		–	–	–	–	–	6.2	0.06	15	1190 ± 190	1.64
7	0.66	30	–	–	–	–	–	4.8	0.04	20	930 ± 190	1.47
8	1.5		–	–	–	–	–	4.0	0.11	25	770 ± 190	1.37
9	0.5	27.5	2.5	0.08	20	480 ± 190	1.22	4.8	0.22	14	930 ± 200	1.47

вить ячейки для измерения ЭДС. Значения ЭДС элемента типа (1) с релаксированными сплавами и химического потенциала кобальта в них приведены в табл. 2.

Из сравнения данных табл. 1 и 2 следует, что после релаксационных отжигов значения ЭДС гальванических элементов типа (1) для всех сплавов сместились в более положительную область по сравнению с неотожженными. При этом результаты для сплавов, отожженных при 375°C, занимают промежуточное положение между неотожженными и релаксированными при 400°C. Для сплавов, отожженных при 400°C, значения химического потенциала кобальта оказались одинаковыми в пределах погрешности измерений во всем интервале составов. Отсюда следует, что по мере релаксации идет постепенный переход АМС в более устойчивое состояние по сравнению с тем, которое было непосредственно после разливки. Отметим, что для сплавов с общим содержанием кремния и бора 25 ат. % при $\beta = 0.5$ и 1.0 и для сплавов с содержанием кремния и бора 30 ат. % при $b = 1.5$ значения химического потенциала кобальта в исходном и релаксированном состояниях не различаются. Вероятно, что при разливке сплавов этих составов уже достигается достаточно устойчивое структурное состояние.

Таким образом, можно заключить, что различие в термодинамических свойствах изученных аморфных сплавов скорее связано с особенностями их изготовления, чем с их физической природой и, вне зависимости от отношения содержания кремния и бора, химический потенциал кобальта практически одинаков. Отсутствие зависимости ЭДС и химического потенциала кобальта от относительных количеств кремния и бора в сплавах может быть связано с тем, что соединения кобальта с кремнием и кобальта с бором имеют близкие значения теплот образования ($\Delta_f H°$ = 117.6 (Co_2Si), 126.0 (Co_2B), 95.3 (CoSi), 94.5 (CoB) кДж/моль) [6]. Отсюда следует, что замена бора на кремний может и не приводить к существенному изменению химического потенциала кобальта и его активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okajima K., Sakao H.* // Trans. Jap. Inst. Met. 1968. V. 9. P. 47.
2. *Захарченко К.В., Белащенко Д.К., Куценок И.Б., Гейдерих В.А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 9. С. 24.
3. *Корнилова Е.Н., Куценок И.Б., Глезер А.М., Гейдерих В.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3203.
4. *Соломонова И.В., Томилин И.А., Куценок И.Б., Гейдерих В.А.* // Аморфные прецизионные сплавы. М.: Изд. ЦНИИЧермет, 1991. С. 152.
5. *Куценок И.Б., Гейдерих В.А.* // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 65. С. 1138.
6. *Kubashewski O., Alcock C.B.* // Metallurgical thermochemistry. Oxford: Pergamon Press, 1979. 5th edition. 449 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА НАНЕСЕННОМ НИКЕЛЬ-СЕРЕБРЯНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 1993 г. Л. М. Кужель*, Р. А. Булгакова**, Н. П. Соколова**, И. И. Михаленко*, В. Д. Ягодовский*

* Российский университет дружбы народов, Москва

** Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 02.07.92 г.

Измерена активность никелевого, серебряного и никель-серебряного (Ni : Ag = 3 : 1 по массе) катализаторов, нанесенных на γ-Al_2O_3 в отношении реакции окисления CO в интервале 311 - 633 K. Методом ИК-спектров определены формы адсорбированного CO на поверхности катализаторов Ni/Al_2O_3 и $Ni–Ag/Al_2O_3$. Установлено, что в никель-серебряной системе формируются никель-серебряные частицы, обладающие стабильной каталитической активностью, которая обусловлена повышенной концентрацией кислорода, адсорбированного на свободных от кластеров серебра участках поверхности никеля. Увеличение поверхностной концентрации кислорода объяснено повышенной растворимостью кислорода в кластерах серебра и влиянием адатомов Ag на электронное состояние атомов никеля.

Биметаллические системы представляют существенный интерес как катализаторы различных процессов, обладающие высокой активностью [1 - 3]. Никель-серебряная система характерна тем, что оба компонента практически не образуют сплава в широкой области составов [4, 5] и поэтому к данной системе, в принципе, применима концепция, с позиций которой можно интерпретировать введение серебра в никелевый катализатор как фактор, модифицирующий состояние поверхностных электронов проводимости никеля, в свою очередь определяющий его адсорбционные и каталитические свойства [6, 7]. Ранее [8, 9] на основании изучения влияния покрытия поверхности никелевой пленки серебром на кинетические параметры реакции гидрирования этилена и параметры десорбции водорода была показана применимость упомянутой выше концепции для интерпретации экспериментальных данных. На пленках Ni–Ag, а также на ультрадисперсных смешанных порошках того же состава изучалась реакция окисления монооксида углерода, была обнаружена зависимость каталитической активности этой реакции от наличия серебра в системе.

Представлялось интересным исследовать более сложную систему: никель-серебряный катализатор, нанесенный на γ-Al_2O_3, в модельной реакции окисления монооксида углерода. Цель работы – оценка состояния частиц активной металлической фазы и его влияния на каталитическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определяли каталитическую активность трех образцов нанесенных катализаторов: Ni/γ-Al_2O_3, Ag/γ-Al_2O_3 и $Ni–Ag/\gamma$-Al_2O_3 (3 масс. % металлической фазы в каждом из образцов). Образец $Ni–Ag/\gamma$-Al_2O_3 готовили из расчета массового соотношения Ni : Ag = 3 : 1. Катализаторы получали осаждением растворов нитрата никеля(II), нитрата серебра и их смеси на γ-Al_2O_3 с примесью η-Al_2O_3 (диаметр частиц 150 - 200 Å, радиус пор 25 - 50 Å, удельная поверхность 100 $м^2/г$, примеси S, Cl, Cr, Cu менее 0.001%) при комнатной температуре с последующей сушкой при 323 K и восстановлением в токе водорода в течение 6 - 8 ч при температурах 673 - 693 K. После восстановления катализаторы охлаждали в токе водорода до комнатной температуры.

Окисление монооксида углерода изучали в проточной каталитической установке при атмосферном давлении в интервале температур 295 - 633 K с объемным соотношением $CO : O_2 = 0.015$, т.е. при большом избытке кислорода. Продукты реакции анализировали на хроматографе GACH 21.3 с катарометром на колонках с внутренним диаметром 4 мм и длиной 3 м, заполненных полисорбом-1.

Реакция протекала в кинетической области, об этом свидетельствует неизменность состава и выхода продуктов реакции в расчете на единицу массы катализатора при различных его количествах. Навеска катализатора во всех опытах была одинаковой и составляла 150 мг. Относительная ошибка определения выхода CO_2 с учетом ошибок измерения скоростей потоков газов

и температуры не превышала 6%. При данном составе реакционной смеси процент превращения монооксида углерода в диоксид составлял 96 - 98 %.

Были измерены ИК-спектры адсорбированного CO на катализаторах Ni/Al_2O_3 и $Ni–Ag/Al_2O_3$. Доля металлической фазы в этих образцах составляла 5 масс. %, соотношение количеств Ni и Ag то же, что и в образцах, использовавшихся в каталитических опытах.

Спектр диффузного отражения в УФ- и видимой областях катализатора $Ni–Ag/Al_2O_3$, полученного совместной пропиткой окиси алюминия растворами исходных нитратов и высушенного при 323 K, не отличался от суммы спектров образцов Ni/Al_2O_3 и Ag/Al_2O_3, приготовленных в тех же условиях. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия между компонентами на начальных стадиях получения катализаторов.

После прессования в таблетки плотностью 45 мг/см^2 образцы помещали в специальную кварцевую кювету и восстанавливали в водороде при ступенчатом повышении температуры до 773 K.

Инфракрасные спектры измеряли на фурье-спектрометре "Перкин–Элмер 1720".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки особенностей никель-серебряной системы ее каталитическую активность сравнивали с активностью никелевого и серебряного катализаторов. На рис. 1 показана зависимость выхода диоксида углерода от температуры для катализаторов Ni/Al_2O_3, Ag/Al_2O_3 и $Ni–Ag/Al_2O_3$. Величина выхода отнесена к единице массы металлической фазы. Температура начала реакции для катализатора Ni/Al_2O_3 – 471 K, Ag/Al_2O_3 – 423 K и $Ni–Ag/Al_2O_3$ – 548 K. Из рис. 1 следует, что как по температуре начала реакции, так и по выходу CO_2 активность свежеприготовленного никель-серебряного катализатора ниже активности никелевого катализатора. После высокотемпературной (633 K) разработки в реакционной смеси никель-серебряного катализатора его активность существенно увеличивается в области температур до 573 K, что видно из табл. 1.

Следует отметить, что высокотемпературная разработка никель-серебряного катализатора (рис. 2) приводит к высокой стабильности работы катализатора, поскольку его активность по сравнению с активностью свежеприготовленного образца (кривая 1) сохраняется в течение 24 ч (кривая 2).

Для более определенного суждения о состоянии активной фазы никель-серебряного катализатора и формах адсорбированного CO измерены его ИК-спектры. На рис. 3 показаны спектры CO, адсорбированного на Ni/Al_2O_3 и $Ni–Ag/Al_2O_3$ при различных давлениях газа. При малых давлениях (10^{-3} мм рт. ст.) взаимодействие CO с никелевым

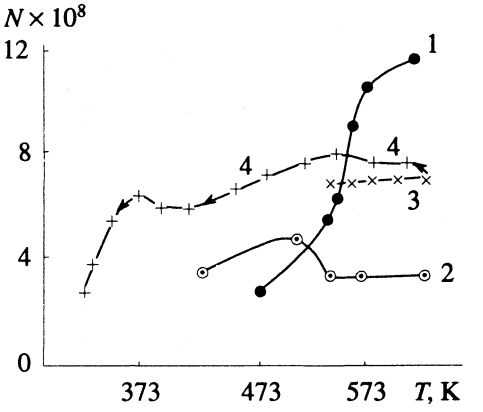


Рис. 1. *Зависимости выхода CO_2 (моль CO_2/мг металлической фазы) от температуры: 1 – Ni/Al_2O_3, 2 – Ag/Al_2O_3, 3 – $Ni–Ag/Al_2O_3$, 4 – $Ni–Ag/Al_2O_3$ – после высокотемпературной разработки в реакционной смеси (при 683 K).*

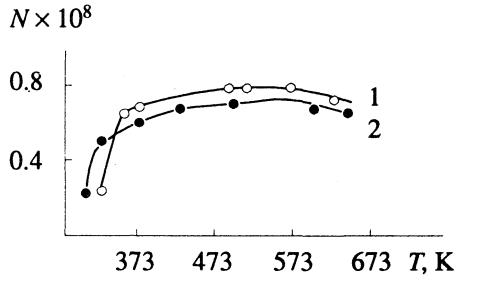


Рис. 2. *Зависимости выхода CO_2 от температуры для катализатора $Ni–Ag/Al_2O_3$: 1 – после высокотемпературной обработки в реакционной смеси, 2 – то же через 24 ч.*

катализатором приводит к образованию примерно одинакового количества как NiCO (полосы поглощения (п.п.) 2060 и 2030 см$^{-1}$), так и Ni_nCO, где $n \geq 2$ (п.п. 1918 см$^{-1}$) [10] форм адсорбции (рис. 3, кривая а). Введение серебра приводит к подавлению адсорбционной способности катализатора, исчезновению комплексов Ni_nCO (рис. 3, кривая б). Отметим также, что полоса поглощения 2030 см$^{-1}$ исчезает, а форма адсорбции NiCO, характеризуемая полосой 2060 см$^{-1}$, испытывает влияние атомов серебра, о чем свидетельствует ее высокочастотное смещение.

В случае системы Ni–Ag, появляются полосы поглощения 2003 и 1976 см$^{-1}$ (рис. 3, кривая б), не наблюдавшиеся ранее на никелевом катализаторе. Анализ этих данных позволяет предположить, что при высокотемпературном восстановлении в водороде сохраняется некоторое количество никелевых (а, возможно, и серебряных) частиц и образуются никель-серебряные частицы. Имеется также небольшое количество оксидов металлов (полоса поглощения 2200 см$^{-1}$) [10].

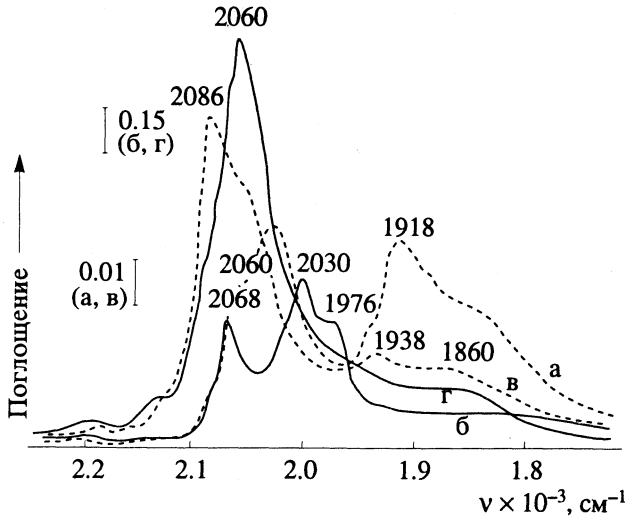


Рис. 3. *ИК-спектры CO (при его давлении ~10^{-3} (а, б) и ~35 мм рт. ст. (в, г)), адсорбированного на катализаторах Ni/Al_2O_3 (а, в), $Ni–Ag/Al_2O_3$ (б, г).*

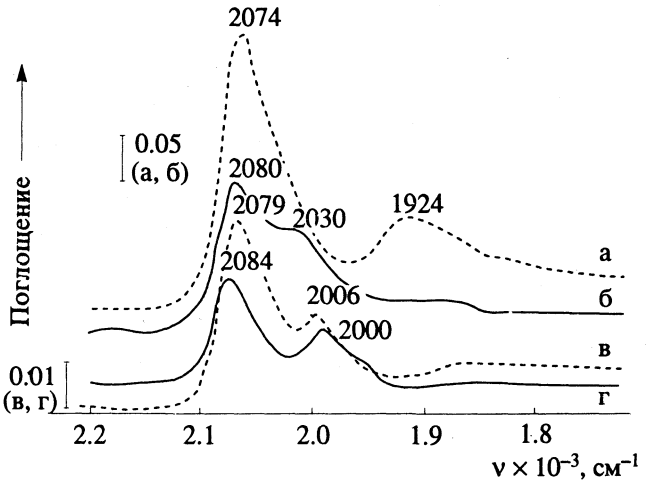


Рис. 4. *ИК-спектры CO после вакуумирования при комнатной температуре (а, б), при 423 K (в), при 373 K (г) на катализаторах Ni/Al_2O_3 (а, в) и $Ni–Ag/Al_2O_3$ (в, г).*

С увеличением давления монооксида углерода до 35 мм рт. ст. после выдерживания образца в атмосфере газа в течение 24 ч спектры резко изменяются. В случае образца Ni/Al_2O_3 (рис. 3, кривая в) преобладающим становится поглощение в области п.п. > 2000 $см^{-1}$ (формы адсорбции NiCO). Для катализатора Ni–Ag (рис. 3, кривая г) наблюдается сильное поглощение в области карбонила никеля (2060 $см^{-1}$) [10]. Можно предположить, что карбонил никеля адсорбирован на серебряных или никель-серебряных частицах. Адсорбция карбонила никеля на Ag (111) рассмотрена в работе [11]. Кроме того, в спектрах адсорбированного монооксида углерода имеются полосы поглощения при 1870, 2130 и 2190 $см^{-1}$.

Отметим также, что если в случае Ni-образца имеются полосы поглощения форм адсорбции Ni_2CO и Ni_3CO, то для Ni–Ag-катализаторов поглощение, характерное для этих форм, выражено менее четко.

Спектры, присущие прочным формам адсорбции (полученные после десорбции газа при комнатной температуре) (рис. 4, кривые а и б), также отличаются для этих образцов. В спектре CO, адсорбированного на Ni (рис. 4, кривая а) остаются поверхностные комплексы с полосами поглощения 2074 и 1924 $см^{-1}$. Для Ni–Ag-катализатора (рис. 4, кривая б) наблюдаются п.п. 2080, 2030, 1870 $см^{-1}$, а также слабое поглощение при 2236 - 2200 $см^{-1}$, которое можно отнести к адсорбции на катионах металлов.

После десорбции монооксида углерода при комнатной температуре на никеле остаются две формы адсорбции NiCO и Ni_2CO, а на образце Ni–Ag прочными являются форма NiCO, на которую влияет присутствие атомов серебра, а также линейная форма адсорбции CO, характеризуемая полосой поглощения 2030 $см^{-1}$, которая отсутствует на никеле после десорбции, но наблюдается на этом металле при низких заполнениях. Сказанное позволяет предположить, что серебро стабилизирует эту форму. После откачки газа на поверхности остается незначительное количество форм адсорбции $Ni_n(CO)$, $n \geq 2$ и $Me^{\delta+}CO$. На никель-серебряном катализаторе в этих условиях преобладают линейные формы CO, адсорбированного на поверхности никеля, а количество линейной формы, адсорбированной на никель-серебряном образце (область ~2000 $см^{-1}$), резко уменьшается.

Таблица 1. Выход диоксида углерода ($N \times 10^8$, моль CO_2/мг металлической фазы) на образцах катализатора $Ni–Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$ до (I) и после обработки при 633 K (II)

Образец	313 K	333 K	358 K	375 K	403 K	543 K	573 K
I	не активен					6.80	6.92
II	2.81	6.19	6.19	6.48	6.90	8.00	7.77

Из рис. 4 (спектры в и г) видно, что десорбция адсорбированного CO при 423 K с поверхности образца Ni/Al_2O_3 приводит к сохранению небольшого количества мостиковых и линейных форм CO : аналогичный спектр, принадлежащий адсорбированному CO на частицах никеля, наблюдается при десорбции газа с поверхности никель-серебряного катализатора при 373 K. (Полное удаление всех полос поглощения для системы Ni/Al_2O_3 происходит при 523 K, а для $Ni–Ag/Al_2O_3$ – при 473 K.) Эти результаты указывают на то, что при 373 K поверхность никель-серебряных час-

тиц практически полностью освобождается от адсорбированного монооксида углерода.

Приведенные данные позволяют заключить, что прочность связи линейной формы адсорбированного CO с поверхностью никель-серебряной частицы меньше, чем прочность связи CO с частицами никеля, однако это различие не слишком велико, поскольку температура, обеспечивающая практически полное удаление этой формы адсорбата ниже температуры десорбции с поверхности никелевых частиц всего на 50 K. Прочность связи CO с поверхностью никель-серебряных частиц определяется двумя факторами, с одной стороны, при попадании атомов серебра на поверхность никелевых частиц они блокируют наиболее активные адсорбционные центры; с другой стороны (согласно [8]) серебро на поверхности никеля заряжается положительно, что (в соответствии с [7]) должно увеличивать адсорбционный потенциал поверхности никеля в окрестности адатомов серебра. Последний фактор компенсирует действие первого, что и обеспечивает не слишком резкое уменьшение адсорбционного потенциала той части поверхности никель-серебряной частицы, которая свободна от частиц серебра. (Прочность адсорбционной связи CO с поверхностью серебра, как известно, очень мала [12].)

После проведения цикла, адсорбция–десорбция (473 - 523 K) – адсорбция происходит некоторое изменение состава и свойств поверхности. Если при первоначальной адсорбции CO при давлении 35 мм рт. ст. хемосорбционный слой представляет собой в основном карбонил никеля, адсорбированный на серебре (или никель-серебряных частицах) и имеется небольшое количество форм адсорбции Ni_nCO и $Me^{\delta+}CO$, то при повторной адсорбции комплексы Ni_nCO практически отсутствуют. В результате десорбции при комнатной температуре после первоначальной адсорбции исчезают только полосы поглощения, присущие карбонилу никеля. После повторной адсорбции и последующей десорбции при комнатной температуре происходит полное разрушение хемосорбционного слоя.

Из сопоставления данных ИК-спектроскопии и результатов определения каталитической активности следует, что реакция не может протекать между адсорбированными молекулами $CO_{адс}$ и адатомами кислорода, поскольку выше 373 K молекулы CO удаляются с поверхности кластеров Ni–Ag, а выше 473 K – с поверхности никелевых частиц, в то время как реакция идет в широком диапазоне температур вплоть до 633 K.

Сказанное подтверждается и тем, что реакционная смесь содержит 98.5 об. % кислорода и поэтому поверхность металлических частиц преимущественно покрыта кислородом. Следовательно, для металлических частиц любого состава в наших условиях справедлива схема реакции Ридила

$$O_2 + 2Z \rightleftharpoons 2OZ, \quad (1)$$

$$CO(г) + OZ \longrightarrow CO_2{-}Z, \quad (2)$$

$$CO_2{-}Z \rightleftharpoons CO_2 + Z, \quad (3)$$

в которой определяющей стадией является соударение молекул CO из газовой фазы с адатомами кислорода. При подобном предположении активность должна определяться прочностью связи кислорода с поверхностью O–Z и поверхностной концентрацией активных адатомов кислорода.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в никель-серебряном катализаторе присутствуют частицы никеля и смешанные никель-серебряные частицы, поэтому более высокая активность катализаторов Ni/Al_2O_3 и Ag/Al_2O_3 по сравнению с катализатором $Ni–Ag/Al_2O_3$ (рис. 1) указывает на то, что в никель-серебряной системе количество никелевых и серебряных частиц невелико и их вклад в общую активность незначителен.

Температурная зависимость выхода CO_2 (рис. 1) на катализаторе Ag/Al_2O_3 имеет минимум в области 473 - 523 K, как раз в этой области температур наблюдается повышенная растворимость кислорода в приповерхностном объеме металла, а выше 523 K происходит интенсивное выделение кислорода на поверхность [13]; следовательно, рост активности выше 523 K можно объяснить увеличением поверхностной концентрации атомного кислорода. В случае Ni/Al_2O_3 катализатора рост активности с повышением температуры выражен слабее, возможно, потому, что выход приповерхностного кислорода на поверхность никеля происходит при более высокой температуре [14].

С учетом данных ИК-спектроскопии разработку катализатора $Ni–Ag/Al_2O_3$ и повышение его активности в процессе реакции можно объяснить продолжением формирования никель-серебряных частиц за счет высокой подвижности атомов Ag и образующихся частиц $Ni(CO)_x$, перенос через газовую фазу которых возможен, поскольку в реакционной системе парциальное давление CO составляет ~11 мм рт. ст.

В стабилизированных после такой обработки частицах состава $Ni_x \cdot Ag_y$ ($x > y$) на поверхности никеля вследствие слабой взаимной растворимости компонентов образуются кластеры серебра, насыщенные кислородом после реакционной обработки. В процессе реакции на свободной от серебра поверхности никеля концентрация кислорода может поддерживаться за счет диффузии кислорода из сравнительно больших кластеров серебра в никель-серебряной системе. Кроме того, согласно [15], адатомы серебра на поверхности никеля заряжены положительно и в соответствии с

теорией [6, 7] соседние атомы никеля должны обладать повышенным адсорбционным потенциалом. Этим можно объяснить более низкую по сравнению с чистым никелем каталитическую активность вследствие увеличения энергии связи O–Z.

Оба упомянутых фактора, определяемые адатомами серебра и более крупными поверхностными кластерами, позволяют объяснить снижение температуры начала реакции и практическое постоянство активности в широком диапазоне температур от 311 до 633 K (рис. 1).

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что в нанесенном на γ-Al_2O_3 никель-серебряном катализаторе исходного состава Ni : Ag = 3 : 1 (по массе) формируются никель-серебряные частицы, на поверхности которых окисление CO протекает по механизму Ридила. Каталитическая активность таких частиц может быть связана с повышенной поверхностной концентрацией кислорода на свободных от серебра участках поверхности никеля, которая обусловлена влиянием адатомов серебра на электронное состояние соседних атомов никеля, вызывающих увеличение электронной плотности на этих атомах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moss R.L., Whalley L.* Adsorption and Catalysis on Evaporated Alloy Films. England. 1983.
2. *Sinfelt Y.H.* Bimetallic Catalysts. N.Y., 1983.
3. *Стыценко В.Д., Коваленко О.В., Розовский А.Я.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 1. С. 163.
4. *Хансен М., Андерко М.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. С. 50.
5. *Rolland A., Anfray B.* // Surf. Sci. 1982. V. 162. P. 530.
6. *Ягодовский В.Д., Рэй С.К.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
7. *Ягодовский В.Д., Рэй С.К.* // Там же. 1886, Т. 60. № 10. С. 2485
8. *Кужель Л.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1991. Т. 65. № 3. С. 837.
9. *Кужель Л.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1992. Т. 66. №. 4 С. 1125.
10. *Sheppard N., Nguyen T.T.* Advances in Infrared and Raman Spectroscopy / Ed. by R.E. Hester, R.J.H. Clark. L.: Heyden and Son, 1978.
11. *Ramsier R.D., Henderson M.A., Yates Y.T.* // Surf. Sci. 1991. V. 257. P. 9.
12. *Лебедев Н.И., Сарычев В.И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 435.
13. *Михаленко И.И., Цветков В.В., Самуйлова О.К. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. № 4. С. 241.
14. *Катре А.М.* Адсорбционные, каталитические и магнитные свойства модифицированных никелевых частиц: Дис. ... канд. хим. наук. М.: УДН, 1988. С. 152.
15. *Лебедев Н.И., Михаленко И.И., Плеханов Ю.В., Кужель Л.М.* // Материалы XIII конф. молодых ученых. М., 1991. – Деп. в ВИНИТИ, № 748-В 91. С. 171 - 178.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 543.253

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ

© 1993 г. А. Э. Казаров, И. В. Слюсарь, В. Д. Безуглый

Харьковский инженерно-педагогический институт

Поступила в редакцию 20.07.92 г.

Полярографическим методом на основе значений предельных токов рассчитаны константы комплексообразования бензальдегида, *п*-метоксибензальдегида, *п*-диметиламинобензальдегида с ионами лития и константа диссоциации перхлората лития в среде диметилформамида.

В настоящее время все большее значение приобретает использование в химической технологии неводных растворителей, что приводит к необходимости исследования поведения различных веществ в неводных растворах. В частности, с особым интересом в литературе рассматриваются механизмы взаимодействия конкретных катионов, анионов с органическими соединениями, образующихся ионных пар в растворах. Для исследования этих явлений широко применяются методы потенциометрии, кондуктометрии, спектрофотометрии и др. Полярографический метод также позволяет решить ряд кардинальных вопросов состояния веществ в растворах, в том числе, например, взаимодействия сольватированных протонов с ароматическими альдегидами в апротонных средах [1, 2].

В работе [1] авторами было исследовано полярографическое поведение бензальдегида в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии бензойной и уксусной кислот в качестве доноров протонов. Было показано, что бензальдегид образует комплекс с донором протонов с участием водородной связи. Поскольку ион лития может вступать в реакции с органическими молекулами подобно иону водорода [3], то изучение таких взаимодействий представляет несомненный интерес.

Ряд авторов [4, 5] указывают на возможность существования комплекса $>C=O\cdots Li^+$ в газовой фазе и в апротонных растворителях. Если принять во внимание, что в результате этой реакции происходит перераспределение зарядов в карбонильном соединении, то вследствие увеличения положительного заряда на атоме углерода комплексообразование должно сопровождаться увеличением электрофильной активности карбонильного соединения [6 - 8]. С помощью ЯМР на ядрах углерода и лития экспериментально было установлено, что в присутствии перхлората лития плотность заряда на углероде карбонильной группы действительно возрастает [9].

В данной работе было изучено полярографическое поведение бензальдегида (I), *п*-метоксибензальдегида (II) и *п*-диметиламинобензальдегида (III) на фоне перхлората лития в ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на полярографе ПУ-1 с использованием ртутного капающего электрода с параметрами $m = 2.71 \pm 0.02$ мг/с, $\tau = 0.49 \pm 0.03$ с в термостатированной ячейке (298 ± 0.2 K). В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод. Ток аргона пропускали через раствор перед экспериментом в течение 15 мин и над раствором во время полярографирования.

Диметилформамид очищали по методике, предложенной в [10]. Перхлорат лития дважды перекристаллизовывали из этанола и высушивали в вакуумэксикаторе. Бензальдегид и метоксибензальдегид тщательно обезвоживали и перегоняли в вакууме, 4-диметиламинобензальдегид перекристаллизовывали из водно-этанольной смеси и сушили в вакуумэксикаторе.

Расчеты производили на микрокомпьютере "Электроника МК-90".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости предельного диффузионного тока от концентрации деполяризатора приведены на рис. 1. Как видно из приведенных графиков, в интервале концентраций деполяризатора 2×10^{-4} - 2.5×10^{-3} М зависимость предельного тока от концентрации имеет прямолинейный характер и подчиняется уравнению Ильковича. При дальнейшем увеличении концентрации альдегида величина $i_{пр}$ достигает некоторого предельного значения и в дальнейшем практически не изменяется. Когда концентрация альдегида достигает 9×10^{-3} М, на полярограммах исследуемых альдегидах появляется и растет вторая волна, высота которой линейно зависит от концентрации деполяризатора.

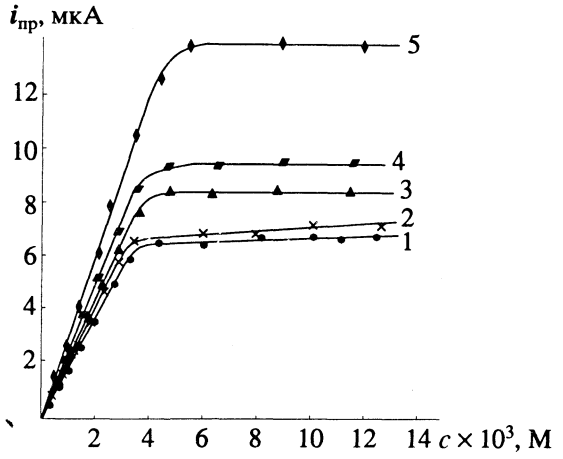


Рис. 1. *Зависимости предельного диффузионного тока первой волны восстановления бензальдегида от концентрации деполяризатора: 1 – 0.025; 2 – 0.05; 3 – 0.075; 4 – 0.1; 5 – 0.2 М.*

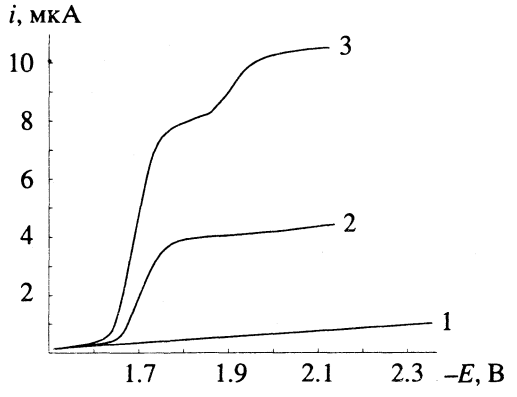


Рис. 2. *Полярограммы бензальдегида на фоне 0.1 М раствора $LiClO_4$: 1 – фон; 2 и 3 – при концентрации бензальдегида 1.5×10^{-3} и 9×10^{-3} М соответственно.*

Такой вид концентрационных зависимостей ароматических альдегидов на фоне $LiClO_4$, а также появление в области отрицательных потенциалов второй волны, и, кроме того, данные других авторов, изложенные выше, позволили нам сделать вывод об образовании комплекса с ионами лития при добавлении к раствору его соли ароматического альдегида в среде ДМФА. Первая волна на полярограммах соответствует восстановлению этого комплекса.

Эффект замедления роста предельного тока восстановления указанного комплекса с увеличением концентрации деполяризатора связан, очевидно, с тем, что уменьшается равновесная концентрация свободных ионов лития, так как эти ионы практически полностью связаны в комплекс с карбонильной группой ароматического альдегида. Вторая волна, появляющаяся на полярограммах при более отрицательных потенциалах, соответствует, по-видимому, восстановлению свободных молекул альдегида (рис. 2).

В связи с изложенным можно предположить, что при добавлении к раствору перхлората лития в ДМФА ароматического альдегида образуется комплекс

$$R + Li^+ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} R...Li^+, \qquad (1)$$

где R – молекула ароматического альдегида, K_1 – константа этого равновесия

$$K_1 = \frac{[R...Li^+]}{[R]\,[Li^+]}. \qquad (2)$$

Значение предельного тока восстановления такого комплекса на ртутном капающем электроде будет определяться его концентрацией

$$i_d = \kappa[R...Li^+], \qquad (3)$$

где κ – константа Ильковича. Равновесную концентрацию свободного альдегида [R] можно определить, используя закон сохранения начальных концентраций

$$c_R = [R] + [R...Li^+]. \qquad (4)$$

Из уравнений (4), (3), (1) получим

$$K_1 = \frac{i_d}{(\kappa c_R - i_d)\,[Li^+]}. \qquad (5)$$

Для определения равновесной концентрации катиона лития следует учесть неполную диссоциацию неорганических солей в ДМФА

$$K_2 = \frac{[Li^+]\,[A^-]}{[LiA]}. \qquad (6)$$

В отсутствие деполяризатора концентрацию ионов лития $[Li^+]_0$ можно выразить следующим уравнением, если использовать закон сохранения начальной концентрации:

$$[Li^+]_0 = \frac{2c_{LiA}K_2}{K_2 + (K_2^2 + 4c_{LiA}K_2)^{1/2}}. \qquad (7)$$

Вследствие комплексообразования при добавлении деполяризатора в раствор перхлората лития равновесная концентрация ионов лития снижается так, что если бы могли создать бесконечно большую концентрацию комплексообразователя, то концентрация катиона лития была бы равна нулю. Эту ситуацию можно описать формулой, рекомендуемой в [11],

$$[Li^+] = [Li^+]_0 \exp(-\alpha c_R^{\beta}). \qquad (8)$$

Подставим уравнение (8) в (5) и, преобразовав его, получим

$$i_d = \frac{c_R \kappa}{1 + Z\exp(\alpha c_R^{\beta})}, \qquad (9)$$

Таблица 1. Расчет константы диссоциации $LiClO_4$ (K_2) и комплексообразования катиона лития с ароматическими альдегидами I - III (K_1)

$[LiClO_4]$, M	α	β	z	α	β	z	α	β	z
	I			II			III		
0.25	24.86	0.257	1.81×10^{-3}	17.78	0.142	4.58×10^{-4}	21.67	0.211	9.83×10^{-4}
0.05	21.58	0.163	1.22×10^{-4}	19.75	0.145	1.67×10^{-4}	20.29	0.193	7.45×10^{-4}
0.075	20.61	0.175	2.39×10^{-4}	20.03	0.128	1.80×10^{-4}	19.19	0.138	1.12×10^{-4}
0.1	21.13	0.259	2.93×10^{-3}	20.13	0.108	1.35×10^{-4}	20.30	0.146	7.22×10^{-5}
0.2	11.86	0.175	4.09×10^{-4}	21.43	0.169	7.11×10^{-5}	19.87	0.116	1.05×10^{-5}
K_1	$(2.12 \pm 0.04) \times 10^4$			$(7.40 \pm 0.05) \times 10^4$			$(3.60 \pm 0.03) \times 10^5$		
K_2	$(3.05 \pm 0.03) \times 10^4$			$(3.06 \pm 0.07) \times 10^4$			$(3.15 \pm 0.04) \times 10^4$		

где

$$Z = 1/[Li^+]_0 K_1. \qquad (10)$$

Из зависимости i_d от c_R можно определить произведение $[Li^+]_0 K_1$. Тогда

$$\frac{1}{Z} = \frac{2c_{LiA}K_1}{1 + (1 + 4c_{LiA}/K_2)^{1/2}}, \qquad (11)$$

что следует из формулы (7). Таким образом, из зависимости $1/Z$ от c_{LiA} можно вычислить константы равновесий K_1 и K_2.

В табл. 1 представлены результаты расчетов констант комплексообразования K_1 и константы диссоциации K_2 перхлората лития в среде ДМФА. Полученные данные показывают правильность высказанных предположений и математических расчетов, так как значения диссоциации перхлората лития K_2 хорошо совпадают при использовании данных альдегидов. Константа комплексообразования наибольшая в случае 4-NN-диметиламинобензальдегида, что и следовало ожидать, так как группа 4-$(CH_3)_2N$ обладает более сильными электронодонорными свойствами по сравнению с метоксигруппой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безуглый В.Д., Казаров А.Э., Пономарев Ю.П.* // Журн. орган. химии. 1991. Т. 61. № 10. С. 2141.
2. *Феоктистов Л.Г., Лунд Х.* // Органическая электрохимия: / Пер. с англ. под ред. *Петросяна В.А.*, Л.Г.Феоктистова. М.: Химия, 1988. Т. 1. С. 319.
3. *Майрановский С.Г.* Двойной слой и его эффекты в полярографии. М.: Наука, 1971. С. 88.
4. *Лупи А., Чубар Б.* Солевые эффекты в органической и неорганической химии: / Пер. с франц. под ред. А.Е. Шилова. М.: Мир, 1991. С. 376.
5. *Tkalčec M., Filipovič J., Piljac J.* // J. Analyt. Chem. 1977. V. 47. N. 11. P. 1773.
6. *Eisenstein O., Lefour J.-M., Minot A.* // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 1933.
7. *Lefour J.-M., Loupy A.* // Ibid. 1978. V. 34. P. 2697.
8. *Corset J., Froment F., Deschamps E. et al.* // Ibid. 1978. Vol. 34. P. 2645.
9. *Murthy A.S.N., Bhardwaj A.P.* // J.C.C. Perkin Trans. 1984. V. 11. P. 724.
10. *Thomas A.B., Rochow E.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. N. 8. P. 1843.
11. *Дильман В.В., Полянин А.Д.* Методы модельных уравнений и аналогий в химической технологии. М.: Химия, 1988. С. 304.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.44:519.173

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ ХЛАДОНОВ С ПОМОЩЬЮ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

© 1993 г. Н. В. Витюк*, В. Е. Кузьмин**

*Одесский институт инженеров морского флота

**Академия наук Украины, Физико-химический институт, Одесса

Поступила в редакцию 25.02.92 г.

Для анализа связи структура–температура кипения хладонов предложен модифицированный метод Фри–Вильсона с перекрывающимися дескрипторами. Показано, что расширение описания структуры молекулы с использованием субструктурных параметров для дескрипторов Фри–Вильсона в рамках модели тренд-вектора позволяет прогнозировать температуры кипения новых соединений.

При разработке новых не разрушающих озоновый слой атмосферы хладонов и для определения областей их применения широко используются расчетные методы, для которых необходимо знание свойств вещества в характерных состояниях (температуры кипения, критические параметры и т.п.). Для прогнозирования этих свойств привлекают внимание методы, использующие только информацию, которая содержится в структурных формулах исследуемых соединений [1, 2]. Описание структуры молекулы возможно с помощью топологического подхода, базирующегося на структурных характеристиках молекул, которые зависят от "близости" (топологической) их атомов или фрагментов. Однако, поскольку большинство известных хладонов обладают неразветвленным углеродным скелетом, то обычные топологические модели, использующиеся для углеводородов, неэффективны при описании хладонов. В данном случае необходимо отражать топологию замещения, а не топологию углеродного скелета.

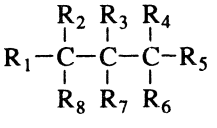
Одним из приемлемых для этих целей методов является метод Фри–Вильсона [3]. Он был разработан для относительно однородных групп соединений, структура которых описывается основным фрагментом (ядром) и переменными заместителями. Прогнозирующая способность метода вытекает из определения свойства P молекулы как линейной функции суммы долей индивидуального свойства каждой из составляющих групп, т.е.

$$P = a_0 + \sum a_i x_i,$$

где a_0 – вклад основного фрагмента молекулы, a_i – вклады заместителей в суммарное свойство, x_i – независимые переменные, которые при наличии или отсутствии i-го заместителя принимают значения, равные единице или нулю. Отметим, что такой подход во многом аналогичен схемам Франклина–Бенсона, Татевского, Папулова и др. [1, 4, 5].

Существенным недостатком модели Фри–Вильсона является необходимость аддитивности влияния заместителей. Как показано в [6], эффекты неаддитивности температур кипения галогензамещенных углеводородов весьма значительны. Учет неаддитивности в рамках нелинейных моделей [7, 8] не всегда приемлем, так как требует увеличения числа регрессоров [9], что значительно снижает надежность результатов расчета. Кроме того, в любом случае модель Фри–Вильсона не может быть распространена на молекулы с заместителями, не входящими в обучающую выборку.

В данной работе для учета взаимного влияния заместителей развивается модифицированный метод Фри–Вильсона. При его реализации в молекуле рассматриваются только переменные структурные фрагменты и, в отличие от классической модели, отсутствует неизменное структурное ядро. Таким образом, переменные структурные фрагменты связаны друг с другом, причем они частично перекрываются, что в некоторой степени нивелирует неаддитивность их влияния. Например, для k-го гипотетического соединения



некоторой выборки, состоящей из n веществ данного типа, можно выделить три дескриптора, отражающих взаимно-перекрывающиеся фрагменты молекулы

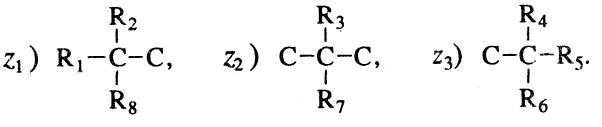


Таблица 1. Структурные формулы, параметры уравнения Фри–Вильсона и $T_{кип}$ для соединений обучающей выборки

Вещество	Дескрипторы	$T_{кип}$, K	$T_{кип}^{расч}$, K	Вещество	Дескрипторы	$T_{кип}$, K	$T_{кип}^{расч}$, K
CH_3–CH_3	$z_1 + z_1$	184.5	205 ± 10	$CHClBr$–CCl_2F	$z_9 + z_{14}$	411	402 ± 20
CH_3–CH_2Cl	$z_1 + z_3$	285.5	278 ± 14	CF_3–CF_3	$z_{12} + z_{12}$	194.8	199 ± 10
CH_3–CH_2Br	$z_1 + z_4$	311.5	305 ± 15	CF_3–CF_2Cl	$z_{12} + z_{13}$	234	237 ± 12
CH_3–CHF_2	$z_1 + z_6$	248.4	226 ± 11	CF_3–CCl_2F	$z_{12} + z_{14}$	271.1	276 ± 14
CH_3–$CHCl_2$	$z_1 + z_8$	330.4	319 ± 16	$CClF_2$–$CClF_2$	$z_{13} + z_{13}$	276.9	275 ± 14
CH_3–CF_3	$z_1 + z_{12}$	225.5	202 ± 10	$CClF_2$–CCl_2F	$z_{13} + z_{14}$	320.7	313 ± 16
CH_2Cl–$CHCl_2$	$z_3 + z_8$	386.9	393 ± 20	CCl_2F–CCl_2F	$z_{14} + z_{14}$	364.9	353 ± 18
CH_2Cl–CH_2Cl	$z_3 + z_3$	356.6	352 ± 18	CH_3–CH_2–CH_3	$z_1 + z_2 + z_1$	231	242 ± 12
CH_2Cl–$CClF_2$	$z_3 + z_{13}$	319.5	313 ± 16	CH_3–CH_2–CH_2Cl	$z_1 + z_2 + z_3$	319.6	316 ± 16
CH_2Br–$CHClBr$	$z_4 + z_9$	423	429 ± 21	CH_3–$CHCl$–CH_2Cl	$z_1 + z_5 + z_3$	369.7	369 ± 18
CHF_2–CHF_2	$z_6 + z_6$	250.1	246 ± 12	CH_2Cl–CH_2–CF_3	$z_3 + z_2 + z_{12}$	318.2	314 ± 16
CHF_2–CF_3	$z_6 + z_{12}$	232	223 ± 11	CH_2Cl–CH_2–CF_2Cl	$z_3 + z_2 + z_{13}$	354.1	351 ± 18
CHF_2–CCl_2F	$z_6 + z_{14}$	261	300 ± 15	CH_2Cl–CH_2–CCl_2F	$z_3 + z_2 + z_{14}$	391	390 ± 20
$CHClF$–$CClF_2$	$z_7 + z_{13}$	301.1	303 ± 15	CH_2Cl–$CHCl$–CH_2Cl	$z_3 + z_5 + z_3$	429	442 ± 22
$CHClF$–CCl_2F	$z_7 + z_{14}$	345	343 ± 17	CF_3–CF_2–CF_3	$z_{12} + z_{10} + z_{12}$	236	235 ± 12
$CHCl_2$–CCl_2F	$z_8 + z_{14}$	389	393 ± 20	CF_3–CF_2–$CClF_2$	$z_{12} + z_{10} + z_{13}$	271.1	272 ± 14
$CHClBr$–CF_3	$z_9 + z_{12}$	323.4	325 ± 11	CF_3–$CFCl$–$CClF_2$	$z_{12} + z_{11} + z_{13}$	307.8	308 ± 15

Тогда некоторое свойство P_k рассматриваемого соединения можно представить в виде

$$P_k = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3, \quad x_i = 0, 1, 2.$$

Коэффициенты регрессии a_i отражают вклад дескриптора z_i в формирование свойства P_k.

Данный подход был применен для прогнозирования температур кипения выборок хладонов этанового (C_2) и пропанового (C_3) рядов. Значение $T_{кип}$, являясь характерной константой индивидуального соединения, входит и в уравнение для расчета критической температуры по распространенному методу Лидерсена [1]. Однако традиционные методы инкрементного расчета величин $T_{кип}$ низкого качества – в них очень запутана методика групповых составляющих, которая разработана для гомологических рядов с не более чем одной функциональной группой, присоединенной к углеводородной структуре [1].

В табл. 1 приведены формулы исследуемых хладонов, линейные уравнения регрессии для них, построенные на соответствующих дескрипторах, и значения $T_{кип}$ [10 - 12]. Полученные при решении системы 34 уравнения (табл. 1) с 14 неизвестными величинами a_i, вклады дескрипторов z_i в формирование $T_{кип}$ представлены в табл. 2. Коэффициент множественной корреляции $T_{кип} = f(z_1, \ldots, z_{14})$ составил 0.97. Средняя относительная ошибка прогнозирования (табл. 1) равна ~4.5% (~16 K). Рассмотрев зависимость вклада в величину $T_{кип}$ от качественного состава дескрипторов, можно отметить, что наличие атомов фтора способствует уменьшению $T_{кип}$, а влияние атомов хлора и брома – противоположно. Эти результаты, естественно, не являются неожиданными, но в данном случае они подтверждают физическую обоснованность предложенной модели.

Таблица 2. Дескрипторы и их вклады a в величину $T_{кип}$ для соединений обучающей выборки

Дескриптор	a, K	Дескриптор	a, K
z_1 C–C–H, H, H	102 ± 16	z_8 C–C–Cl, H, Cl	217 ± 22
z_2 C–C–C, H, H	38 ± 16	z_9 C–C–Cl, H, Br	226 ± 23
z_3 C–C–H, Cl, H	176 ± 19	z_{10} C–C–C, F, F	35 ± 25
z_4 C–C–H, Br, H	203 ± 28	z_{11} C–C–C, F, Cl	71 ± 25
z_5 C–C–C, Cl, H	91 ± 21	z_{12} C–C–F, F, F	100 ± 17
z_6 C–C–F, H, F	123 ± 18	z_{13} C–C–F, Cl, F	137 ± 17
z_7 C–C–F, H, Cl	166 ± 25	z_{14} C–C–Cl, F, Cl	176 ± 17

Таблица 3. Параметры нормировки и компоненты тренд-вектора для субструктурных дескрипторов S

S	$n_{ср}$	σ_n	V_j	S	$n_{ср}$	σ_n	V_j
Cl–C	0.714	0.726	–0.483	Br–C	0.143	0.363	–0.519
F–C	1.000	1.038	0.413	H–C–Cl	0.429	0.759	–0.566
H–C–H	0.420	0.852	0.091	H–C–C	1.000	1.301	0.112
H–C–Br	0.214	0.579	–0.458	H–C–F	0.214	0.579	–0.015
Cl–C–C	0.643	0.745	–0.115	Br–C–C	0.143	0.363	–0.519
F–C–Cl	0.571	0.856	0.060	Br–C–Cl	0.143	0.363	–0.377
Br–C–F	0.071	0.267	–0.096	Cl–C–Cl	0.143	0.363	–0.401
F–C–F	0.357	0.497	0.396	F–C–C	1.143	1.292	0.490

В практике возможны случаи, когда при прогнозировании свойств некоторой выборки соединений, достаточно предсказать не значения свойства в интервальной шкале, а его ранг, т.е. упорядочить вещества по величинам предсказываемого свойства. Для таких случаев предложенная модель перекрывающихся дескрипторов успешно сочетается с методом тренд-вектора [13]. Тренд-вектор в данном случае соединяет в многомерном пространстве структурных параметров s_{ij} ($i = \overline{1, n}$; n – номер молекулы, $j = \overline{1, m}$; m – номер структурного параметра) центры систем "активных" ($T_{кип} > T_{ср}$) и "неактивных" ($T_{кип} < T_{ср}$) молекул. Каждая компонента тренд-вектора, определяемая как

$$V_j = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (T_{кип} - T_{ср})\, s_{ij}$$

(где $T_{ср} = \frac{1}{n}\sum_{i} T_{кип}$), отражает степень и направление влияния j-го структурного параметра на ве-

Таблица 4. Прогнозируемые ранги r величин $T_{кип}$ для контрольной выборки хладонов

Вещество	$T_{кип}$, K	R	r	Вещество	$T_{кип}$, K	R	r
CBr_4	463	1	11	$CH_2Cl–CCl_3$	406	7	6
CBr_3Cl	431.1	2	5	$CH_2Cl–CHCl_2$	386.9	8	9
CBr_2Cl_2	423.3	3.5	3	$CH_3–CHBr_2$	383.1	9	7
$CHBr_3$	422.6	3.5	8	$CCl_2F–CCl_2F$	365.9	10	14
$CHBr_2Cl$	393	5	6	$CCl_3–CClF_2$	364.6	11	13
CBr_3F	375.1	6	16	$CH_2Cl–CH_2Cl$	356.6	12	11
$CBrCl_3$	377.8	7	1	$CH_3–CCl_3$	347.2	13	10
CH_2Br_2	370.0	8	10	$CH_3–CHCl_2$	330.4	14	12
$CHBrCl_2$	363	9	4	$CCl_2F–CF_2Cl$	320.7	15	17
CCl_4	349.7	10	2	$CCl_3–CF_3$	318.9	16	15
CH_2BrCl	341.3	11	9	$CH_3–CH_2Cl$	285	17	16
$CHBr_2F$	338	12	15	$CH_2F–CH_2F$	283	18	19
$CHCl_3$	334.3	13	7	$CF_2Cl–CF_2Cl$	276.9	19	20
CH_2Cl_2	313.0	14	13	$CCl_2F–CF_3$	271.1	20	18
$CHBrClF$	309.2	15	14	$CF_3–CF_3$	194.8	21	21
CBr_2F_2	297.6	16.5	22	$CH_2Br–CHBr–CH_2Br$	493.1	1	1
CCl_3F	297.0	16.5	12	$CH_2Br–CH_2–CH_2Br$	439.8	2	3
CH_2BrF	292	18	20	$CH_2Cl–CHCl–CH_2Cl$	429	3	10
$CHCl_2F$	282	19	18	$CH_2Br–CH_2–CH_2Cl$	416.5	4	7
CH_3Br	276.7	20	17	$CH_2Br–CHBr–CH_3$	413	5	2
CH_2FCl	264	21	21	$CHBr_2–CH_2–CH_3$	406.6	6	5
CH_3Cl	248.9	22	19	$CH_2Cl–CH_2–CH_2Cl$	398.1	7	13
CCl_2F_2	243.4	23	23	$CH_3–CBr_2–CH_3$	387.6	10	4
$CHClF_2$	232.4	24	24	$CH_2Cl–CHCl–CH_3$	369.7	11	15
CH_2F_2	221.5	25	26	$CH_3–CBrCl–CH_3$	367	12	8
$CBrF_3$	214	26	27	$CH_3–CH_2–CHCl_2$	360.1	13	14
CH_3F	194.8	27	25	$CH_3–CH_2–CH_2Br$	344.1	14	12
$CClF_3$	191.7	28	28	$CH_3–CCl_2–CH_3$	342.8	15	17
CHF_3	190.9	29	29	$CH_3–CHBr–CH_2Cl$	391.1	8.5	6
CF_4	145.2	30	30	$CH_2Br–CHCl–CH_3$	391.0	8.5	9
$CHBr_2–CHBr_2$	516.7	1	2	$CH_3–CHBr–CH_3$	332.5	16	11
$CBr_3–CBr_3$	473.1	2	1	$CH_3–CH_2–CH_2Cl$	319.6	17	16
$CH_2Br–CHBr_2$	461.5	3	3	$CH_3–CHCl–CH_3$	308	18	18
$CHCl_2–CCl_3$	435.1	4	4	$CH_3–CF_2–CH_3$	272	19	21
$CHCl_2–CHCl_2$	419.4	5	5	$CH_3–CH_2–CH_2F$	269.9	20	19
$CCl_3–CCl_2F$	411	6	8	$CH_3–CHF–CH_3$	263.9	21	20

личину $T_{кип}$. При этом величины s_{ij} и $T_{кип}$ могут быть выражены как в интервальной, так и в ранговой шкалах. Но поскольку величины s_{ij} и $T_{кип}$ различаются как по уровню значения описывающих их признаков, так и по пропорциям их значений, то для выравнивания масштаба изменений они должны быть центрированы и нормированы преобразованием [14]

$$x_i^0 = (x_i - x_{ср}) / \sigma_x, \quad (1)$$

где σ_x – среднее квадратичное отклонение величин x_i.

При использовании процедуры тренд-вектора нет ограничений на соотношение между числом молекул и числом структурных параметров, поэтому мы сочли возможным увеличить число структурных характеристик, введя субструктурные параметры типа R_i–C; R_j–C; R_k–C–R_l перекрывающихся дескрипторов в модели Фри–Вильсона. Таким образом, в данной модели учет эффектов неаддитивности осуществляется уже с помощью трех факторов – кроме системы перекрывающихся дескрипторов используется ранговая оценка $T_{кип}$ и детализируется структурное описание молекул без существенной потери надежности. С помощью тренд-вектора был оценен вклад каждого субструктурного дескриптора в формирование значения $T_{кип}$. Анализ табл. 3 показывает, что информативны те субструктуры, которые в двух- и трехатомных фрагментах содержат галогены, причем для выделенных субструктур также прослеживается отмеченная выше закономерность влияния природы галогена на величину $T_{кип}$. Тренд-вектор не устанавливает какого-либо вида функциональной зависимости между анализируемым свойством и структурными параметрами, поэтому решение обратной задачи (прогнозирование $T_{кип}$) осуществляется в ранговой шкале

$$\text{rank}\,(T_{кип}^{расч}) = \text{rank}\left(\sum_{j=1}^{m} s_{ij}^{\circ} V_j\right). \quad (2)$$

Основываясь на значениях компонент тренд-вектора V_j и параметрах нормировки $n_{ср}$ и σ_n для субструктурных дескрипторов, имеющих $|V_j| \geq 0.4$, составим, согласно (1) и (2), полилинейную функцию для определения r – ранга прогнозируемого значения $T_{кип}$

$$r = \text{rank}\,(T_{кип}^{расч}) = \text{rank}\,(-0.262 - 0.351n_1 - 1.430n_2 + n_3 - 0.749n_4 - 0.795n_5 - 1.430n_6 - 1.039n_7 - 1.105n_8 + 0.797n_9 + 0.379n_{10}), \quad (3)$$

где n_1 - n_{10} – количества соответствующих субструктур Cl–C; Br–C; F–C; F–C–Cl; H–C–Br; Br–C–C; Br–C–Cl; Cl–C–Cl; F–C–F; F–C–C в структурной формуле исследуемой молекулы.

По (3) были прогнозированы ранги $T_{кип}$ для новых выборок хладонов [11, 12], как состоящих только из представителей метанового (C'_1) или этанового (C'_2) или пропанового (C'_3) рядов (табл. 4), так и состоящих из представителей различных рядов: $C'_1 + C'_2$, $C'_2 + C'_3$, $C'_1 + C'_2 + C'_3$. Важно подчеркнуть, что в указанных выборках преобладающая часть соединений (61 из полной выборки $C'_1 + C'_2 + C'_3$, насчитывающей 72 вещества) не использовалась в обучающей выборке, что обусловило надежность полученных результатов. Качество прогноза оценивалось с помощью ρ – коэффициента корреляции по Спирмену между рангами вычисленного r и заданного R значений $T_{кип}$. Величины коэффициентов ранговой корреляции составили соответственно для выборок: C'_1 ($n = 30$)ρ = 0.891; C'_2 ($n = 21$)ρ = 0.962; C'_3 ($n = 21$)ρ = 0.861; $C'_1 + C'_2$ ($n = 51$)ρ = 0.879; $C'_2 + C'_3$ ($n = 42$)ρ = 0.930; $C'_1 + C'_2 + C'_3$ ($n = 72$)ρ = 0.874.

Таким образом, использование простых топологических моделей позволяет провести при минимальных затратах предварительную оценку температур кипения, что представляется важным для внеэкспериментального скрининга перспективных хладонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л., 1982. 592 с.
2. *Филиппов Л.П.* Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 168 с.
3. *Free S.M., Wilson J.W.* // J. Med. Chem. 1964. N. 4. P. 395.
4. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.
5. *Папулов Ю.Г., Смоляков В.М.* Физические свойства и химическое строение. Калинин: Изд-во КГУ, 1981. 88 с.
6. *Папулов Ю.Г., Левин В.П., Смоляков В.М.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 33.
7. *Duewer D.L.* // J. Chemometrics. 1990. V. 4. P. 299.
8. *Антонов Н.С., Гевенян М.И., Цейрова Л.Т.* // Хим.-фарм. журн. 1982. № 3. С. 325.
9. *Мухоморов В.К.* // Там же. 1982. № 9. С. 1086.
10. *Томановская В.Ф., Колотова Б.Е.* Фреоны. Л.: Химия, 1970. С. 182.
11. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. М.; Л.: Химия, 1964. 1168 с.
12. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
13. *Carhart R.E., Smith D.H., Venkataraghavan R.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1985. V. 25. N. 2. P. 64.
14. *Плюта В.* Сравнительный многомерный анализ в экономическом моделировании. М.: Финансы и статистика, 1989. С. 26, 27.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12

РОЛЬ СЕТКИ Н-СВЯЗЕЙ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА. СОГЛАСОВАННЫЙ СДВИГ ПРОТОНОВ Н-СВЯЗЕЙ ВО ЛЬДУ

© 1993 г. А. Н. Исаев

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 26.03.92 г.

С использованием полуэмпирического квантово-химического метода МПДП/ВС проанализированы свойства поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для реакции переноса протона от донора (Д) к акцептору (А) в конденсированной фазе H_2O. Энергетически наиболее выгодным найден механизм согласованного несинхронного протонного сдвига вдоль цепочки Н-связей Д...$(H_2O)_n$...А, образованной молекулами H_2O. Показано, что перенос протона от Д к А в кристаллической фазе H_2O представляет собой движение солитона как области деформаций Н-связей вдоль канала протонного переноса. Найдено, что солитонному механизму переноса протона отвечает меньший активационный барьер по сравнению с жидкофазной реакцией, это приводит к ускорению реакции во льду. Выводы проиллюстрированы на примере модельной протонообменной реакции.

Ранее отмечалось [1 - 5], что некоторые реакции во льду протекают быстрее, чем в воде, в том числе и переохлажденной. Было высказано несколько предположений, объясняющих ускорение реакций в замороженных растворах. Наиболее простое из них связывает ускорение реакции с концентрацией реагентов в незамерзающих областях – жидких микровключениях, присутствующих в кристаллической фазе. Таким концентрационным эффектом объяснено, например, ускорение в 1000 раз реакции хлоргидрина этилена с NaOH во льду по сравнению с переохлажденным водным раствором [2], реакций спонтанного, а также специфического кислотного и основного гидролиза ангидрида уксусной кислоты, гидролиза β-пропиолактона, ацетата *п*-нитрофенила и 5-гидро-6-гидроксидезоксиуридина [3].

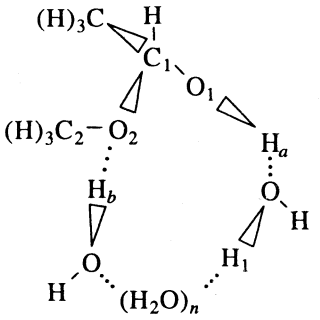
В литературе обсуждалась также роль кристаллической решетки в ориентации реагентов в "микроканалах" замороженного растворителя и катализе реакции на его поверхности. Оба эти механизма рассматривались как возможные причины ускорения реакции полимеризации ангидридов N-карбоксиаминокислот в кристаллической диоксановой матрице [4], а также реакций гидролиза пенициллина [5], гидроксиламинолиза амидных связей формамида, ацетамида, глютамина, 2,5-дикетопиперазина и др. [6], морфолинолиза тиолактонов [7] во льду.

Однако для ряда реакций увеличение их скорости во льду и влияние на нее концентрации реагентов, pH среды и ионной силы раствора не удалось объяснить концентрационным эффектом и сближением реагентов на поверхности или внутри кристаллической решетки. Экспериментальные данные свидетельствуют об особых свойствах кристаллической решетки льда и особом механизме переноса протона в кристаллической фазе H_2O. В работах [8, 9] были развиты представления о переносе протонов как кооперативных взаимодействиях Н-связей. В последние годы в литературе появились теоретические работы [10, 11], представляющие дальнейшее развитие солитонной модели переноса протонов [9].

К числу наиболее изученных реакций относится катализируемый кислотами процесс мутаротации глюкозы. Известно, что мутаротация глюкозы практически не наблюдается в апротонных или слабоосновных растворителях, но существенно ускоряется при добавлении малых количеств воды – растворителя, который является эффективным донором и акцептором протонов. При исследовании кинетики мутаротации тетраметилглюкозы в бензоле Свейн и Браун нашли, что быстрая реакция идет при добавлении пиридина и фенола, которые действуют, по-видимому, одновременно как кислота и основание [12]. В соответствии с представлением о согласованном кислотно-основном катализе реакции, еще большее ускорение мутаротации отмечено при использовании в качестве катализатора α-оксипиридина или бензойной кислоты, молекулы которых имеют обе функциональные группы: кислотную и основную. Таким образом, данные эксперимента указывают, что возможная причина ускорения мутаротации глюкозы во льду [13] – легкость согласованного протонного обмена в случае упорядоченной структуры сетки Н-связей.

Для изучения процесса переноса протона во льду мы воспользовались полуэмпирическим методом МПДП/ВС [14]. Проведены расчеты с оптимизацией геометрии для протонообменной реакции, моделирующей раскрытие цикла молекулой глюкозы с образованием асимметрического

атома углерода. Влияние поляризуемой среды учтено по схеме точечных диполей [15]



Были рассмотрены три возможных механизма переноса протонов, в результате которого появляется асимметрический атом углерода C_1. Механизм I – двухстадийная реакция с протонированием атома O_2 или депротонированием атома O_1 и последующим депротонированием O_2 или соответственно протонированием O_1. Механизм II – согласованный протонный обмен через молекулы H_2O с одновременным протонированием атома O_2 (акцептор (А) протона H_b) и депротонированием атома O_1 (донор (Д) протона H_a). Механизм III – согласованный сдвиг протонов Н-связей вдоль выделенного канала протонного переноса – цепочки Н-связанных молекул H_2O, соединяющих А и Д.

Как показывает расчет, протонирование атома O_2 приводит к заметному удлинению (почти на 0.1 Å) связей C_1–O_2 и C_2–O_2. Происходящая при этом дестабилизация структуры переходного состояния (ПС) составляет более 100 ккал/моль и делает невозможной реакцию по механизму I. Депротонирование атома O_1 также энергетически невыгодно. Переходному состоянию реакции по механизму II отвечает активационный барьер, равный ~25 ккал/моль. Перенос протонов H_a и H_b в случае пространственно сближенных молекул H_2O, образующих Н-связь $O–H_1…O$, приводит также и к переносу протона H_1, т.е. реакция идет по механизму III; причем активационный барьер снижается до 10 ккал/моль. Данные расчетов подтверждают сделанный ранее вывод об энергетической предпочтительности переноса протона между реагентами по обменному механизму с участием молекул H_2O, образующих с реагентами Н-связи [16].

Рассмотрим, как величина активационного барьера зависит от длины канала протонного переноса Д…$(H_2O)_n$…А, т.е. от числа молекул H_2O, соединяющих Н-связями Д и А. Профиль поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для реакции переноса протона в такой системе может быть построен наложением потенциальной кривой прямого переноса протона Н-связи Д–Н…А от Д к А и потенциальной кривой V_n для сдвига протонов вдоль цепочки $(H_2O)_n$ (см. [16]). Тогда изменение профиля ППЭ с изменением числа n звеньев цепочки должно определяться соответствующим изменением V_n. На рис. 1 представлен вид V_2, рассчитанной для синхронного сдвига протонов H_a и H_b

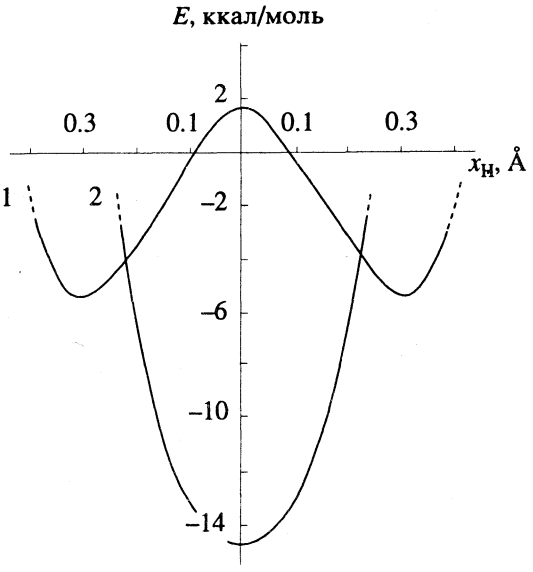
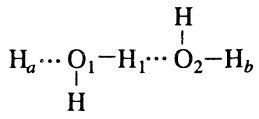


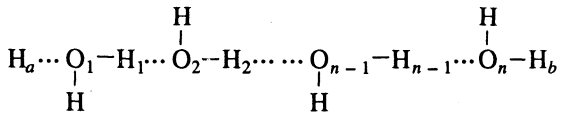
Рис. 1. *Потенциальная кривая для синхронного сдвига протонов H_a и H_b в кластере $(H_2O)_2H^+$. Расчет методом МПДП/ВС. Полная энергия кластера для исходных длин связей $O_1…H_a$ и $O_2–H_b$ принята за нуль; x_H = 0 соответствует $O_1…H_a$ = $O_2…H_b$ = = 1.38 Å для модели А (кривая 1) и 1.25 Å для модели Б (кривая 2).*



с одновременной оптимизацией длины Н-связи $O_1–H_1…O_2$ и положения протона H_1. Углы НОН приняты тетраэдрическими (109.5°). Расчет выполнен для исходных длин $O_1…H_a$ и $O_2–H_b$, равных 1.80 и 0.96 Å соответственно (модель *А*) и 1.50 и 1.00 Å (модель *Б*). Модель *А* отвечает случаю равновесной длины Н-связи в кристалле льда: расстояние О…О для соседних молекул H_2O равно 2.76 Å. Модель *Б* описывает сжатие Н-связи О–Н…О, которую образуют молекулы H_2O с Д и А, при переносе протона Н-связи. Как показывают расчеты, удлинение связи О–Н до 1.0 - 1.05 Å приводит к сжатию Н-связи до 2.4 - 2.6 Å, которое принципиально меняет вид потенциальной кривой: перенос протонов становится безактивационным. Равные длины $O_1…H_a$ и $O_2…H_b$ отвечают ПС для модели *А* и минимуму полной энергии кластера (РК) для модели *Б*. Таким образом, снижение активационного барьера при переносе протона по механизму протонного обмена через молекулы H_2O определяется укорочением Н-связей, сопровождающим процесс переноса.

В табл. 1 приведены данные о длинах Н-связей и положении их протонов в кластерах $(H_2O)_nH^+$, n = 2 - 4.7 для исходных и равных длин $O_1…H_a$ и $O_n…H_b$. Расчеты проведены с независимой опти-

мизацией положения протонов Н-связей и межатомных расстояний О ..О



Для кластера $(H_2O)_3H^+$ рассчитана V_3 также для синхронного переноса H_1 и H_2 протнов Н-связей. Для обеих моделей *А* и *Б* синхронный перенос протонов представляется энергетически менее выгодным и не приводит к образованию центрально-симметричной Н-связи соответственно в ПС и РК.

Сдвиг протонов H_a и H_b сопровождается заметным удлинением связи O_1–H_1, которое растет с увеличением размера кластера в случае модели *Б* и уменьшается в случае модели *А*. Так, переход от исходной структуры к ПС сопровождается удлинением связи O_1–H_1 в кластерах $(H_2O)_2H^+$ и $(H_2O)_3H^+$ на 0.13 и 0.10 Å соответственно. При синхронном переносе H_1 и H_2 протонов Н-связей в кластере $(H_2O)_3H^+$ связь O_1–H_1 в ПС удлиняется всего на 0.06 Å. Напротив, в модели *Б*, учитывающей сжатие Н-связей при сдвиге протонов H_a и H_b, подвижность протонов Н-связей кластера растет с удлинением канала протонного переноса. Удлинение связи O_1–H_1 в РК кластеров $(H_2O)_2H^+$, $(H_2O)_3H^+$ и $(H_2O)_4H^+$ равно 0.07, 0.10 и 0.12 Å. Синхронный перенос протонов H_1 и H_2, так же как и для модели *А*, приводит в РК к существенно меньшему удлинению – 0.05 Å. Суммарный сдвиг протонов H_1 и H_2 обеих Н-связей в РК кластера $(H_2O)_3H^+$ в расчете с независимой оптимизацией их положения составляет 0.14 Å, тогда как при синхронном сдвиге – 0.10 Å.

Как видно из табл. 1, расстояние между соседними атомами О в РК увеличивается при движении вдоль цепочки Н-связей от Д к А (расчет с независимой оптимизацией). Результатом последовательного удлинения Н-связей является укорочение связей O_i–H_i : O_1–H_1 > O_2–H_2 > O_3–H_3, которое приводит к локализации протонов H_1 и H_2 вблизи атома O_2 с образованием солитоноподобной структуры.

При сдвиге протонов Н-связей кластера положительный заряд на них растет (табл. 2). Вследствие этого в РК увеличивается энергия межостовного отталкивания. Однако понижение электронной энергии за счет делокализации электронной плотности стабилизирует РК относительно исходной структуры. Сдвиг H_i протона Н-связи O_i–H_i…O_{i+1} в кластере $(H_2O)_nH^+$ определяется протоноакцепторными свойствами атома O_{i+1} соседней молекулы H_2O. Удлинение связи O_{i+1}–H_{i+1} увеличивает сродство к протону атома O_{i+1} и в свою очередь зависит от протоноакцепторных свойств атома O_{i+2} следующей молекулы H_2O. Таким образом, подвижность протона H_i должна увеличиваться при сдвиге протонов последующих Н-связей. В соответствии с этим для

Таблица 1. Длины Н-связей и положение их протонов в кластерах $(H_2O)_nH^+$ по данным расчета методом МПДП/ВС для моделей *А* и *Б*

Модель	Кластер	Длина Н-связи, Å						Длина связи О–Н, Å					
		O_1…O_2	O_2…O_3	O_3…O_4	O_4…O_5	O_5…O_6	O_6…O_7	O_1–H_1	O_2–H_2	O_3–H_3	O_4–H_4	O_5–H_5	O_6–H_6
А	ИС* $(H_2O)_2H^+$	2.51						1.02					
	ПС	2.35						1.15					
Б	ИС	2.43						1.07					
	РК	2.36						1.14					
А	ИС $(H_2O)_3H^+$	2.44	2.71					1.05	0.99				
	ПС	2.35	2.49					1.15	1.02				
*А***	ИС	2.61	2.61					1.00	1.00				
	ПС	2.41	2.41					1.06	1.06				
Б	ИС	2.38	2.72					1.11	0.99				
	РК	2.35	2.47					1.21	1.03				
*Б***	ИС	2.48	2.48					1.03	1.03				
	РК	2.39	2.39					1.08	1.08				
Б	ИС $(H_2O)_4H^+$	2.37	2.67	2.77				1.12	0.99	0.97			
	РК	2.36	2.44	2.64				1.24	1.05	0.98			
Б	ИС $(H_2O)_7H^+$	2.37	2.67	2.73	2.76	2.78	2.80	1.12	1.00	0.97	0.97	0.96	0.96
	РК	2.36	2.59	2.72	2.76	2.78	2.78	1.21	1.02	0.97	0.96	0.96	0.97

* – *исходная структура:* O_1…H_a = 1.80 Å, O_n…H_b = 0.96 Å *для модели А,* O_1…H_a = 1.50 Å, O_n…H_b = 1.00 Å *для модели Б;*
** – *синхронный перенос протонов Н-связей.*

РК отмечается удлинение связей O_1–H_1 и O_2–H_2 в ряду $(H_2O)_2H^+ < (H_2O)_3H^+ < (H_2O)_4H^+$. С увеличением кластера увеличивается протяженность области протонного сдвига, что делает протонирование кластера энергетически более выгодным. Рассчитанные энергии сродства к протону молекулы H_2O и димера $(H_2O)_2$ равны соответственно 92 и 107 ккал/моль. По этой же причине увеличение протяженности кластера приводит к стабилизации РК (см. табл. 2).

Как показывают расчеты кластеров $H_3O^+ \times \times nH_2O$ и $OH^- \times nH_2O$, выполненные неэмпирическим и полуэмпирическим методами [17 - 19], при удалении от центрального иона различия в длинах Н-связей и положении их протонов сглаживаются. Область протонного сдвига (деформации Н-связей) составляет три – четыре Н-связи от центрального иона. Длины Н-связей O_i–H_i...O_{i+1}, начиная с $i = 4.5$, равны равновесным для сетки Н-связей воды. Удаление частично депротонированной концевой молекулы H_2O кластера, которая образует Н-связь с А, от области деформации Н-связей в РК приводит к их удлинению, как видно из данных расчета кластера $(H_2O)_7H^+$ (табл. 1). При этом распределение длин связей О–Н вдоль траектории переноса протона оказывается близким к найденному в расчетах протонного дефекта (H_3O^+-солитона) в сетке Н-связей H_2O (см. [18]). Ослабление влияния сдвига протона H_b на геометрию H_3O^+-солитона проявляется в уменьшении стабильности РК для кластера $(H_2O)_7H^+$ по сравнению с кластером $(H_2O)_4H^+$. Однако даже в случае пространственно удаленного акцептора А согласованный сдвиг протонов вдоль цепочки Н-связей оказывается энергетически выгоднее протонообменной реакции с участием одной молекулы H_2O.

Мы рассчитали потенциальную кривую для согласованного сдвига протонов по механизму III в рассмотренной модельной реакции, включив в Н-связанную цепочку, соединяющую донорную и акцепторную группы, четыре молекулы H_2O. Удлинение канала протонного переноса Д...$(H_2O)_n$...А с $n = 2$ до $n = 4$ приводит к дополнительному снижению активационного барьера на 4.5 ккал/моль. Уменьшению энергии активации на эту величину отвечает увеличение константы скорости реакции в ~10^3 раз, что хорошо согласуется с наблюдаемым ускорением реакций во льду.

Результаты проведенных расчетов позволяют сделать следующие выводы. Реакции переноса протона в конденсированной фазе H_2O протекают по механизму согласованного протонного сдвига вдоль цепочки Н-связей Д...$(H_2O)_n$...А, образованной молекулами H_2O и соединяющей донор и акцептор. Перенос протонов Н-связей Д–Н...О и О–Н...А сопровождается деформацией (укорочением) Н-связей канала протонного переноса, которая делает механизм протонного обмена через молекулы H_2O энергетически наиболее выгодным. В водных растворах в силу теплового движения молекул H_2O длина поляризованных Н-связанных цепочек, в которых каждая молекула H_2O является акцептором и донором протона по отношению к соседним с ней молекулам выделенного канала, по-видимому, не может превышать двух молекул H_2O. По этой причине в водных растворах по данному механизму возможен перенос протона только между пространственно сближенными донорной и акцепторной группами. Исключение, вероятно, составляют доступные для растворителя области активных центров (АЦ) ферментов.

Таблица 2. Влияние размера кластера на электронную структуру и стабильность РК

n	ΔH	Σq	q_H	$-q_O$	$E_{ост}$	$-E_{эл}$
			ИС			
2	14.8	1.03	0.309	0.529	742.531	1449.465
3	15.5	1.231	0.581	0.925	1451.867	2510.674
4	15.9	1.453	0.817	0.318	2279.381	3689.926
7	15.3	2.099	1.470	2.476	5233.466	7698.913
			РК			
2	14.8	0.995	0.315	0.502	748.484	1456.075
3	15.5	1.189	0.605	0.896	1493.246	2552.716
4	15.9	1.407	0.866	1.291	2351.457	3762.692
7	15.3	2.034	1.505	2.426	5263.109	7729.198

Примечание. Длины связей $O_1...H_a$ и $O_n...H_b$ в ИС равны соответственно 1.5 и 1.0 Å, а в РК – они равны между собой и составляют 1.25 Å; Σq, q_H, q_O – эффективные заряды на протонах Н-связей в сумме с зарядами на концевых атомах Н, только на протонах Н-связей и на атомах кислорода; $E_{ост}$, $E_{эл}$ – энергии межостовного отталкивания и электронная, эВ; ΔH – разность между теплотами образования ИС и РК для кластера $(H_2O)_nH^+$. Для n = 1 энергия стабилизации равна 14 ккал/моль.

Известно, что АЦ может быть связан с поверхностью молекулы фермента каналом, геометрия которого такова, что позволяет встроиться нескольким ориентированным определенным образом молекулам H_2O, образующим друг с другом Н-связи. Такие протяженные цепочки молекул H_2O соединяют АЦ фермента с внешним растворителем и могут связывать ионы Zn^{2+} и Mg^{2+} активных центров с пространственно удаленными функциональными группами фермента, в том числе на его поверхности. Цепочки Н-связанных молекул H_2O проходят также внутри пор клеточной мембраны, соединяя цитоплазму клетки с внешней средой. Предполагается, что они представляют каналы для обмена протонов клеткой и играют важную роль в энергетике клетки и поддержании pH.

В кристаллической фазе воды Н-связи образуют упорядоченную решетку и, как следствие этого, возрастает протяженность канала протонного переноса между Д и А. Сдвиги атомов кислорода

и водорода Н-связей приводят к образованию H_3O^+-солитона, движение которого как области деформаций вдоль цепочки Н-связей описывает перенос протона от Д к А. Перенос протона по солитонному механизму приводит к снижению активационного барьера и ускорению реакции во льду по сравнению с жидкофазной реакцией. Переход к регулярной решетке Н-связей делает возможным протекание реакций переноса протона, которые практически не идут в растворе из-за пространственной разобщенности Д и А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pincoock R.E., Kiovsky T.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. N. 9. P. 2072; 1966. V. 88. N. 1. P. 51.
2. *Pincoock R.E., Kiovsky T.E.* // Ibid. 1966. V. 88. N. 19. P. 4455.
3. *Butler A.R., Bruice T.C.* // Ibid. 1964. V. 86. N. 3. P. 313.
4. *Grant N.H., Clark D.E., Alburn H.E.* // Ibid. 1966. V. 88. N. 17. P. 4071.
5. *Grant N.H., Clark D.E., Alburn H.E.* // Ibid. 1961. V. 83. N. 21. P. 4476; 1962. V. 84. N. 5. P. 876.
6. *Alburn H.E., Grant N.H.* // Ibid. 1965. V. 87. N. 18. P. 4174.
7. *Bruice T.C., Butler A.R.* // Ibid. 1964. V. 86. N. 19. P. 4104.
8. *Либрович Н.В., Сакун В.П., Соколов Н.Д.* // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 286.
9. *Давыдов А.С.* Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наук. думка, 1988. С. 303.
10. *Gordon A.* // Physica. 1987. V. 146 B. P. 373.
11. *Kryachko E.S.* // Solid State Commun. 1988. V. 65. N. 12. P. 1609.
12. *Swain C.G., Brown J.F., Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. N. 10. P. 2534.
13. *Kiovsky T.E., Pincock R.E.* // Ibid. 1966. V. 88. N. 20. P. 4704.
14. *Burshtein K.Ya., Isaev A.N.* // Theor. Chim. Acta. 1984. V. 64. P. 397.
15. *Burshtein K.Ya.* // J. Molec. Structure (Theochem). 1987. V. 153. P. 195.
16. *Исаев А.Н., Хургин Ю.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 4. С. 817.
17. *Newton M.D., Ehrenson S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. N. 20. P. 4971.
18. *Исаев А.Н., Левин А.А.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 1. С. 80.
19. *Исаев А.Н., Левин А.А.* // Там же. 1992. Т. 33. № 1. С. 18.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

СИММЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЕКТОРНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ АТОМНЫХ НЕРУТАНОВСКИХ СОСТОЯНИЙ В КОНФИГУРАЦИИ d^N

© 1993 г. А. В. Арбузников, Б. Н. Плахутин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 13.05.92 г.

Проведен повторный анализ системы уравнений, предложенных ранее авторами, для определения коэффициентов векторной связи (КВС) a_{mn} и b_{mn} в атомах с конфигурацией d^N. Показано, что в базисе комплексных d-орбиталей уравнения, полученные ранее, допускают симметрическое решение $a_{mn} = a_{nm}$ и $b_{mn} = b_{nm}$, в отличие от рассмотренного случая вещественных d-орбиталей. Обсуждено возникшее в связи с этим противоречие между формальным требованием симметричности КВС, и физической эквивалентностью различных наборов КВС для нерутановских термов (несимметрических КВС – в базисе вещественных d-орбиталей и симметрических – в базисе комплексных d-орбиталей).

Для расчета систем с открытой электронной оболочкой ограниченным методом Хартри–Фока (ОХФ) [1 - 6] необходимо, как известно, определить коэффициенты векторной связи (КВС) a_{ij} и b_{ij}, входящие в выражение для функционала энергии

$$E_{\mathrm{RHF}} = 2\sum_i f_i H_{ii} + \sum_i \sum_j f_i f_j (2a_{ij}J_{ij} - b_{ij}K_{ij}), \quad (1)$$

где f_i – числа заполнения одноэлектронных орбиталей; H_{ii}, J_{ij} и K_{ij} – остовные, кулоновские и обменные интегралы соответственно. Искомые коэффициенты a_{ij} и b_{ij} являются в методе ОХФ невариационными и характеризуют состояние системы (терм) и конфигурацию [1, 5]. Таблицы этих коэффициентов для наиболее распространенных типов открытых оболочек приведены в [5 - 7]. В более сложных случаях – для систем высокой симметрии в их определенных (нерутановских) состояниях, при вычислении КВС возникает ряд проблем, обсуждению которых посвящены работы [8 - 12].

Особый интерес представляет задача нахождения КВС для наиболее высокосимметричных систем – атомов и атомарных ионов, в состояниях, возникающих из электронной конфигурации d^N [7, 12 - 14]. В работе [12] была получена система уравнений для определения соответствующих КВС, из которой следует, что нерутановские термы в конфигурации d^N могут быть описаны только несимметрическими матрицами КВС: $||a_{ij}|| \neq ||a_{ij}||^{\mathrm{T}}$ и/или $||b_{ij}|| \neq ||b_{ij}||^{\mathrm{T}}$.

В данной работе мы провели более подробный анализ системы уравнений [12], включив в рассмотрение также случай комплексных d-орбиталей. Основной результат работы состоит в том, что в базисе комплексных d-орбиталей (в отличие от рассматриваемого в [12] вещественного базиса) система уравнений [12] для нерутановских термов допускает как несимметрические, так и симметрические решения. Кратко обсуждаются основные следствия из этого результата.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЕКТОРНОЙ СВЯЗИ В БАЗИСЕ КОМПЛЕКСНЫХ d-ОРБИТАЛЕЙ

Система уравнений [12] для определения КВС в атомах и ионах переходных металлов с конфигурацией d^N имеет следующий вид:

$$f^2 \sum_m \sum_n (2a_{mn}J_{mn} - b_{mn}K_{mn}) = c^{(0)}F^0 + c^{(2)}F^2 + c^{(4)}F^4, \quad (2)$$

$$\sum_n (2a_{mn}J_{mn} - b_{mn}K_{mn}) = \sum_n (2a_{\underline{m}n}J_{\underline{m}n} - b_{\underline{m}n}K_{\underline{m}n}), \quad (3)$$

где индексы m, $\underline{m}$ и n нумеруют орбитали открытой d-оболочки ($\underline{m} > m$), имеющей число заполнения $f = N/10$; $F^k = F^k(d, d)$ – параметры Слэтера–Кондона [15], и $c^{(k)}$ – некоторые численные коэффициенты, характеризующие индивидуальные L, S – мультиплеты [15].

Согласно [12], по своему физическому смыслу уравнение (2) означает равенство энергии атома в двух различных вариантах ограниченного метода Хартри–Фока – в атомной теории [15] и в его наиболее общей формулировке, применимой в равной степени к атомам и молекулам – в методе единого связывающего оператора (ЕСО) [1 - 6]. Более точно, и левая, и правая части уравне-

ния (2) представляют собой энергию межэлектронного взаимодействия в открытой d-оболочке, которая только и рассматривается в теории атомных мультиплетов Слэтера–Кондона [15].

Уравнение (3) вытекает из условия равенства одноэлектронных энергий $\{\varepsilon_m\}$ для вырожденных d-орбиталей

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{\underline{m}};\ (\underline{m} > m). \qquad (4)$$

В методе ECO одноэлектронные энергии $\{\varepsilon_m\}$ суть собственные значения единого связывающего оператора $\hat{R}$ [4, уравнение (3.8)]

$$\varepsilon_m = \langle\phi_m|\hat{R}|\phi_m\rangle = \langle\phi_m|\hat{F}_m|\phi_m\rangle/f_m, \qquad (5)$$

где $\hat{F}_m$ – оператор Фока для орбитали ϕ_m. Используя для $\hat{F}_m$ известное выражение [4, уравнение (2.1)], (см. также [5, уравнение (22 - 11)]

$$\hat{F}_m = f_m\Big[\hat{H} + \sum_k (2\hat{J}_k - \hat{K}_k) + \sum_n f_n (2a_{mn}\hat{J}_n - b_{mn}\hat{K}_n)\Big], \qquad (6)$$

где индекс k нумерует орбитали замкнутой оболочки, и учитывая равенства $H_{mm} = H_{\underline{mm}}$, и $\sum_{(k)}(2J_{km} - K_{km}) = \sum_{(k)}(2J_{\underline{km}} - K_{\underline{km}})$ [1], из (4) - (6) непосредственно получаем уравнение (3).

Существенный момент, возникающий при вычислении коэффициентов векторной связи a_{mn} и b_{mn}, состоит в том, что в случае атомов с конфигурацией d^N эти коэффициенты не являются постоянными величинами [12]. Они зависят от конкретного выбора базиса вырожденных d-орбиталей, определенных, в общем случае, с точностью до некоторого унитарного преобразования u. Поэтому в дальнейшем, при необходимости, будем использовать для КВС обозначения $a_{mn}^{(u)}$ и $b_{mn}^{(u)}$, а также $a_{mn}^{(C)}$, $b_{mn}^{(C)}$ и $a_{mn}^{(R)}$, $b_{mn}^{(R)}$, где коэффициенты с индексами C (complex) и R (real) относятся к комплексному (7) и вещественному (8) базисам d-орбиталей соответственно

$$\{d_0;\ d_{+1};\ d_{-1};\ d_{+2};\ d_{-2}\}, \qquad (7)$$

$$\{d_{z^2};\ d_{xz};\ d_{yz};\ d_{x^2-y^2};\ d_{xy}\}. \qquad (8)$$

Для получения из уравнений (2), (3) неизвестных КВС $a_{mn}^{(C)}$ и $b_{mn}^{(C)}$, отвечающих определенному L, S-мультиплету (характеризуемому коэффициентами $c^{(0)}$, $c^{(2)}$ и $c^{(4)}$), необходимо выразить входящие в (2), (3) интегралы J_{mn} и K_{mn} на комплексных d-орбиталях (7) через параметры Слэтера–Кондона F^0, F^2 и F^4 [15]

$$\begin{aligned}
J_{0,0} &= F^0 + (36F^2 + 36F^4)/441,\\
J_{1,1} = J_{-1,-1} = J_{1,-1} &= F^0 + (9F^2 + 16F^4)/441,\\
J_{2,2} = J_{-2,-2} = J_{2,-2} &= F^0 + (36F^2 + F^4)/441,\\
J_{0,1} = J_{0,-1} &= F^0 + (18F^2 - 24F^4)/441,\\
J_{0,2} = J_{0,-2} &= F^0 + (-36F^2 + 6F^4)/441,\\
J_{1,2} = J_{1,-2} = J_{-1,2} = J_{-1,-2} &= \\
&= F^0 + (-18F^2 - 4F^4)/441; \qquad (9)\\
K_{0,1} = K_{0,-1} &= (9F^2 + 30F^4)/441,\\
K_{0,2} = K_{0,-2} &= (36F^2 + 15F^4)/441,\\
K_{1,-1} &= (54F^2 + 40F^4)/441,\\
K_{1,2} = K_{-1,-2} &= (54F^2 + 5F^4)/441,\\
K_{1,-2} = K_{-1,2} &= 35F^4/441,\\
K_{2,-2} &= 70F^4/441.
\end{aligned}$$

Подставляя выражения (9) в (2), (3) и приравнивая коэффициенты при F^0, F^2 и F^4 в левой и правой частях, получим две системы линейных уравнений для определения 50 (=2 × 5 × 5) неизвестных коэффициентов $a_{mn}^{(C)}$ и $b_{mn}^{(C)}$

$$\sum_{j=1}^{50}\lambda_{ij}x_j = c^{(2(i-1))}/f^2,\ i = 1, 2, 3, \qquad (2a)$$

$$\sum_{j=1}^{50}\lambda_{ij}x_j = 0,\ i = 4, 5, \ldots, 15, \qquad (3a)$$

где x_j – неизвестные $a_{mn}^{(C)}$ и $b_{mn}^{(C)}$, определенным образом упорядоченные ($x_1 = a_{0,0}$, $x_2 = a_{0,1}$, …, $x_5 = a_{0,-2}$, $x_6 = a_{1,0}$, …, $x_{25} = a_{-2,-2}$, $x_{26} = b_{0,0}$, …, $x_{50} = b_{-2,-2}$), λ_{ij} – соответствующие (вещественные) коэффициенты при них.

Система уравнений (2a), (3a) содержит 15 линейных уравнений для определения 50 неизвестных, и следовательно допускает определенный произвол в определении КВС. Это – типичная ситуация в задаче расчета КВС для систем с вырожденными открытыми оболочками [7, 9 - 12]. Согласно [9, 10, 12], подобная свобода в выборе КВС никак не сказывается на физически значимых результатах: полная энергия системы, матрица плотности и т.д. в квантово-химическом расчете остаются неизменными, как и должно быть.

Практически систему уравнений (2a), (3a) удобно решать в два этапа [12]. 1) Уравнения (3a) разрешаются относительно 12 выбранных пере-

менных. 2) Производится подстановка полученных выражений для 12 переменных (выраженных через другие 38 переменных) в три уравнения (2а). На оставшиеся неопределенными 35 переменных могут быть наложены произвольные дополнительные соотношения (см. ниже).

В силу рациональности коэффициентов λ_{ij} процедура решения системы уравнений (3а) может быть проведена в целых числах, т.е. точно. В работе [12] эта процедура реализована в виде специальной целочисленной программы для ЭВМ, с помощью которой анализировались уравнения (2а) и (3а) в базисе вещественных d-орбиталей ($\lambda_{ij} = \lambda_{ij}^{(R)}$). В данной работе аналогичный анализ был проведен для случая комплексных d-орбиталей (7).

Сравнение результатов [12] и данной работы обнаруживает качественное различие между общими решениями системы (2а), (3а) для термов нерутановского типа, которым в конфигурации d^N соответствует неравенство $c^{(2)} \neq c^{(4)}$ [12]. В базисе вещественных d-орбиталей (8) система уравнений (2а), (3а) оказывается совместной в том и только в том случае, если одна из матриц искомых КВС является несимметрической: $\|a_{mn}\| \neq \|a_{mn}\|^{\mathrm{T}}$ и/или $\|b_{mn}\| \neq \|b_{mn}\|^{\mathrm{T}}$, несмотря на большой произвол в выборе КВС (15 уравнений для определения 50 неизвестных) [12]. В базисе комплексных d-орбиталей (7) каких-либо ограничений на искомые КВС a_{mn} и b_{mn} для нерутановских термов не возникает, и они могут быть получены в произвольной форме – симметрической или несимметрической (путем наложения различных дополнительных соотношений – см. выше).

Для рутановских термов (т.е. при $c^{(2)} = c^{(4)}$ [12]) каких-либо ограничений на вид матриц КВС не возникает в обоих случаях. В частности, искомые КВС можно задать в стандартной рутановской форме [1] $a_{mn} = a$, $b_{mn} = b$, при которой исчезает также зависимость КВС от выбора базиса вырожденных d-орбиталей [12].

С другой стороны, в работе [16] было показано, что КВС a_{mn} и b_{mn} для всех состояний должны удовлетворять условию симметричности

$$a_{mn} = a_{nm}, \quad b_{mn} = b_{nm} \tag{10}$$

(см. обсуждение в следующем разделе), поэтому остановимся на симметрических решениях в комплексном базисе более подробно.

Для представления КВС a_{mn} и b_{mn}, являющихся решением системы уравнений (2а), (3а), (10), в форме, удобной для практического использования, введем дополнительное соотношение

$$a_{mn} = a, \tag{11}$$

при котором система уравнений (2а), (3а), (10) остается совместной. (При использовании вместо (11) аналогичного соотношения $b_{mn} = b$ [9 - 12, 17] система уравнений (2а), (3а), (10) оказывается несовместной при $c^{(2)} \neq c^{(4)}$.)

С учетом (10), (11) имеем 15 уравнений (2а), (3а) для определения 16 неизвестных, из которых получаются следующие выражения для коэффициентов a и $b_{mn}^{(C)}$:

$$\begin{aligned} a &= c^{(0)}/50f^2 + \beta/10, \\ b_{0,1} &= -7\,(-5c^{(2)} + 12c^{(4)})/50f^2 - 4\beta/10, \\ b_{1,2} &= -7\,(5c^{(2)} + 2c^{(4)})/50f^2 - 4\beta/10; \end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned} b_{0,-1} &= b_{1,-2} = b_{-1,2} = b_{0,1}, \\ b_{-1,-2} &= b_{1,2}, \\ b_{0,2} &= (-b_{0,1} + 3b_{1,2})/2, \\ b_{0,-2} &= (-b_{0,1} + 3b_{1,2})/2, \\ b_{1,-1} &= (-b_{0,1} + 2b_{1,2})/2 + \beta/2, \\ b_{2,-2} &= (b_{0,1} + b_{1,2})/4 + \beta/2, \\ b_{mm} &= \beta; \quad (m = 0, +1, -1, +2, -2), \end{aligned} \tag{13}$$

где β – некоторый произвольный параметр.

Для термов рутановского типа (т.е., при $c^{(2)} = c^{(4)}$) можно положить дополнительно $b_{mn} = b$; отсюда $b = \beta = -7c^{(2)}/10f^2$, и $a = (2c^{(0)} - 7c^{(2)})/100f^2$. Эти значения КВС совпадают с полученными ранее в базисе вещественных d-орбиталей [12, уравнение (11)].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для доказательства корректности описанной методики расчета КВС в работах [12, 18] было проведено подробное сопоставление результатов расчетов атомов переходных металлов, полученных в двух различных вариантах ограниченного метода Хартри–Фока (в одном и том же базисе вещественных гауссовых функций (14*s*9*p*5*d*)/[8*s*4*p*2*d*] из работы [19]). Сравнивались результаты расчета, полученные методом единого связывающего оператора (ЕСО) [1 - 4] с использованием КВС из работы [12], и в рамках атомной теории Рутана–Хартри–Фока [20].

Более подробно процедура сопоставления состояла в следующем. Для каждого индивидуального L, S-мультиплета в конфигурации d^N проводилась серия неэмпирических расчетов методом ЕСО с использованием различных наборов КВС (симметрических и несимметрических для термов рутановского типа и различных наборов несимметрических КВС – для нерутановских термов). Результаты расчетов (полная энергия, коэффициенты в разложении АО по базису ГФ, и т.д.) для каждого терма оказались идентичными между собой и полностью совпали с соответствующими данными [18, 19], полученными в рамках атомной теории [20].

С учетом последнего обстоятельства представляется достаточно очевидным, что аналогичные расчеты атомов переходных металлов методом

ЕСО в базисе комплексных d-орбиталей с использованием симметрических КВС (12), (13) приведут к тем же самым результатам [12, 18, 19], так как исходные уравнения (2), (3) для расчета КВС сформулированы для *произвольного* базиса d-орбиталей. Из этого можно заключить, что с физической точки зрения различные наборы КВС для нерутановских термов (несимметрические [12] в базисе вещественных d-орбиталей и симметрические (12), (13) – в базисе комплексных орбиталей) являются эквивалентными.

С другой стороны, из работы [16] следует, что КВС a_{mn} и b_{mn} для любых состояний должны быть симметрическими (10). Проведенный в [16] повторный анализ вариационной процедуры в методе ОХФ с функционалом энергии (1) привел к выражению для оператора Фока

$$\hat{F}_m = f_m \Big[\hat{H} + \sum_k (2\hat{J}_k - \hat{K}_k) + \sum_n f_n (2A_{mn}\hat{J}_n - B_{mn}\hat{K}_n) \Big], \qquad (14а)$$

$$A_{mn} = (a_{mn} + a_{nm})/2, \quad B_{mn} = (b_{mn} + b_{nm})/2, \qquad (14б)$$

отличающемуся от известного (6) значениями коэффициентов при кулоновских и обменных операторах.

С учетом (14) в уравнении (3) должны фигурировать не КВС a_{mn} и b_{mn}, а новые коэффициенты A_{mn} и B_{mn} (14б)

$$\sum_n (2A_{mn}J_{mn} - B_{mn}K_{mn}) = \sum_n (2A_{\underline{m}n}J_{\underline{m}n} - B_{\underline{m}n}K_{\underline{m}n}). \qquad (3')$$

Сравнивая две системы уравнений для определения КВС – {(2), (3')} и {(2), (3)}, нетрудно убедиться [16], что они становятся эквивалентными (но не тождественными), если последнюю из них дополнить уравнением (10).

Следовательно, согласно [16], для нерутановских термов в конфигурации d^N всем необходимым условиям отвечают только симметрические КВС (12), (13), определенные в базисе комплексных d-орбиталей. Аналогично, для термов рутановского типа критерий [16] отбирает в качестве допустимых наборов КВС только симметрические, несмотря на то, что и симметрические, и несимметрические КВС приводят к одному и тому же ССП-решению [12][1].

Таким образом, имеется определенное противоречие между формальным требованием симметричности КВС [16] и физической эквивалентностью различных наборов КВС в системах с вырожденными открытыми оболочками. Это противоречие пока не получило своего разрешения (см. более подробное обсуждение этого вопроса в [16, 18, 21]). Здесь отметим то существенное обстоятельство, что найденное симметрическое решение для КВС (12), (13) доказывает принципиальную возможность расчета атомных нерутановских состояний в конфигурации d^N в рамках подхода единого связывающего оператора [2 - 6] с функционалом энергии (1). Ранее подобная возможность предполагалась только для состояний, отделяющихся по мультиплетности [7] (т.е., для состояний $^2D(d^1, d^9)$, $^5D(d^4, d^6)$ и $^6S(d^5)$ рутановского типа).

[1] Аналогичная идентичность хартри-фоковских результатов при использовании симметрических и несимметрических КВС была установлена нами также при расчете *молекулярных* систем с вырожденными открытыми оболочками [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roothaan C.C.J.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. N. 2. P. 179.
2. *Дядюша Г.Г., Куприевич В.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1965. Т. 1. № 3. С. 406.
3. *Hirao K., Nakatsuji H.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N. 3. P. 1457.
4. *Hirao K.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N. 8. P. 3215.
5. *Carbo R., Riera J.M.* A general SCF Theory. (Lecture notes in chemistry. V. 5.) Berlin: Springer-Verlag, 1978. 210 p.
6. *Edwards W.D., Zerner M.C.* // Theor. Chim. Acta. 1987. V. 72. N. 5 - 6. P. 347.
7. *Domingo L.I., Burgos J.I.* // Studies in Phys. and Theoret. Chem. 1989. V. 62. P. 103.
8. *Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 2. С. 3.
9. *Плахутин Б.Н., Климко Г.Т., Местечкин М.М., Жидомиров Г.М.* // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 2. С. 129.
10. *Klimko G.T., Mestechkin M.M., Plakhutin B.N. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 1990. V. 37. N. 1. P. 35.
11. *Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1724.
12. *Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M., Arbuznikov A.V.* // Int J. Quantum Chem. 1992. V. 41. N. 2. P. 311.
13. *Guest M.F., Saunders V.R.* // Mol. Phys. 1974. V. 28. N. 3. P. 819.
14. *Poirier R., Kari R., Csizmadia I.* Handbook of Gaussian Basis Sets. (Physical Sciences Data. V. 24.) Amsterdam: Elsevier, 1985. 674 p.
15. *Slater J.C.* Quantum Theory of Atomic Structure. N.Y.; Toronto; L.: McGraw Hill, 1960. Vols. I, II.
16. *Арбузников А.В., Плахутин Б.Н.* // Докл. РАН. 1992. Т. 324. № 2. С. 349.
17. *Эварестов Р.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 5. С. 515.
18. *Плахутин Б.Н., Трофимов А.Б.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 21.
19. *Wachters A.J.H.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N. 3. P. 1033.
20. *Roothaan C.C.J., Bagus P.S.* // Methods in Computational Physics. 1963. V. 2. P. 47.
21. *Plakhutin B.N., Arbuznikov A.V.* // Chem. Phys. Letters. In press.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК535.342:546.799.3:541.2:546.66

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

© 1993 г. Г. В. Ионова, А. А. Киселева

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 20.05.92 г.

Предложена модель для расчета энергий *f–f*-переходов (ΔГ) в кислородных соединениях пятивалентного урана MUO_3 (M = Li, Na, K), Li_3UO_4, Li_7UO_6 с учетом ковалентных эффектов и расщепления кристаллического поля. Значения ΔГ выражены в простой аналитической форме в зависимости от интегралов перекрывания $2p\sigma–5f\sigma$ и $2p\pi–5f\pi$, а также энергий валентных атомных орбиталей $5f_{5/2}$, $5f_{7/2}$ и $2p$ атомов урана и кислорода соответственно. Получено хорошее согласие с экспериментальными значениями энергий *f–f*-переходов. Показано, что разработанная модель применима к подобным соединениям нептуния и плутония с $5f^1$ электронной конфигурацией $5f^1$.

Смешанные окислы пятивалентного урана с окислами щелочных металлов образуют три типа соединений: M^IUO_3, $M^I_3UO_4$, $M^I_7UO_6$. Кристаллическая структура этих соединений хорошо известна [1, 2]. Кубическая структура типа перовскита характерна для KUO_3 и $RbUO_3$, тогда как $NaUO_3$ кристаллизуется в ромбической деформированной перовскитной решетке типа $GdFeO_3$, а $LiUO_3$ – в ромбоэдрической решетке типа $LiNbO_3$. Окислы типа Li_3UO_4 имеют структуру каменной соли. Наконец, кристаллическая структура Li_7UO_6 очень близка к структуре типа Li_7SbO_6 или Li_8SbO_8 с гексагональной плотной упаковкой атомов кислорода, однако с более низкой симметрией. Во всех этих соединениях наблюдается в той или иной степени искаженное кислородное октаэдрическое поле лигандов вокруг атомов урана.

Начиная с 1980 года мы проводим серию расчетов октаэдрических оксианионов U, Np, Pu и Am в пяти-, шестивалентном состояниях, семи- (Np, Pu, Am) и восьмивалентном (Pu, Am) состояниях [3 - 7] в рамках квазирелятивистского метода молекулярных орбиталей и релятивистского X_α-метода рассеянных волн. Установлено, что вклад ковалентной составляющей в образовании химической связи U–O достаточно большой, что исключает использование модели точечных зарядов или произвольный подбор параметров кристаллического поля Δ и θ (обозначения из [8]), как это обычно делается [9, 10].

Традиционный способ вычисления энергий *f–f*-переходов в октаэдрических комплексах AnO_6^{z-} заключается в использовании комбинированных матриц для октаэдрического поля лигандов с учетом спин-орбитального расщепления [8 - 10]

$$\Gamma_6:\ \Delta + \theta + \frac{3}{2}k'\xi - W_6 = 0, \qquad (1)$$

$$\Gamma_7:\ \begin{vmatrix} -W_7 & (3k)^{1/2}\xi \\ (3k)^{1/2}\xi & \Delta - 0.5k\xi - W_7 \end{vmatrix} = 0, \qquad (2)$$

$$\Gamma_8:\ \begin{vmatrix} \Delta + \frac{1}{4}k\xi - W_8 & \frac{3}{4}(5kk')^{1/2}\xi \\ \frac{3}{4}(5kk')^{1/2}\xi & \Delta + \theta - \frac{3}{4}k'\xi - W_8 \end{vmatrix} = 0. \qquad (3)$$

Здесь коэффициенты k и k' учитывают π- и σ-ковалентный вклад в t_{2u}- и t_{1u}-молекулярные орбитали соответственно в нерелятивистском варианте расчета.

При использовании такого подхода для расчета пяти экспериментально измеряемых энергий *f–f*-переходов в видимой и близкой ИК-области спектра используют пять параметров: Δ, θ, ξ, k, k'. Они выбираются таким образом, чтобы получилось согласие с экспериментальными значениями, которое, естественно, и получается [8 - 11]. Следовательно, параметры выбираются совершенно произвольно, а часто даже в противоречии с физическим смыслом. Чтобы продемонстрировать это, рассмотрим соответствие между параметрами Δ и k. Запишем t_{2u}-молекулярную орбиталь в приближении нулевого дифференциального перекрывания в виде

$$\Psi_{t_{2u}} = k\varphi_f - (1-k^2)^{1/2}\varphi_\pi, \qquad (4)$$

где $\varphi_f = f_{x(y^2-z^2)}, f_{y(x^2-z^2)}, f_{z(x^2-y^2)}$ – атомные орбитали урана, φ_π – соответствующие линейные комбинации $2p_x$- и $2p_y$-атомные орбитали кислорода.

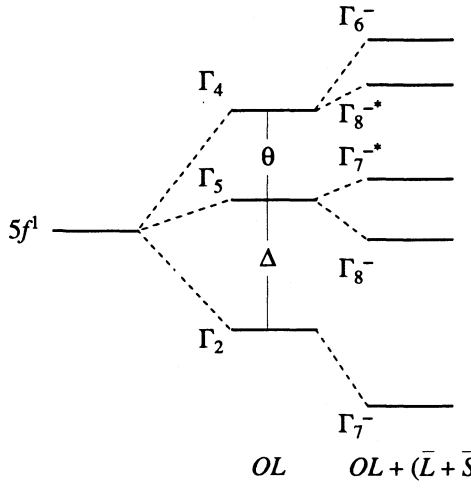


Рис. 1. *Энергия атомной $5f^1$-орбитали в O_h-поле лигандов и при возмущении спин-орбитальным взаимодействием.*

В работе [10] для Li_7UO_6, Li_3UO_4, $NaUO_3$, KUO_3, а в [11] для Li_7UO_6, Ba_3NpO_6, Li_5PuO_6 значения k принимаются равными единице. Отсюда следует, что $\Psi_{t_{2u}}$-молекулярная орбиталь соответствует несвязывающим 5*f*-атомным орбиталям. Но в нерелятивистском варианте a_{2u} ($5f_{xyz}$) – тоже несвязывающая атомная орбиталь. Следовательно, $\Delta \to 0$, если $k \to 1$, и $\Delta = 0$ при $k = 1$. Это условие не соблюдается в [8 - 11] ни количественно, ни качественно. Действительно, чем больше ковалентный вклад в t_{2u}-молекулярную орбиталь, т.е. чем меньше k, тем больше величина Δ.

В [10] для Li_4NpO_5 и Na_2NpO_4 выбранные значения k равны 0.8 и 0.7, а значение Δ соответственно 9141 и 8509 $см^{-1}$. Очевидно, что даже тенденция обратная. Следовательно, к уравнению (2) необходимо добавить условие, связывающее параметры Δ и k. Это условие легко получается в полуэмпирическом варианте метода молекулярных орбиталей. Запишем секулярное уравнение в t_{2u}-представлении в виде

$$\begin{vmatrix} \alpha_f - E & \beta \\ \beta & \alpha_\pi - E \end{vmatrix} = 0, \qquad (5)$$

где α_f и α_π – соответствующие энергии 5*f*- и 2*p*-атомных орбиталей, а β – резонансный интеграл. Из (4), (5) следует, что

$$E^{\pm}_{t_{2u}} = \frac{\alpha_f + \alpha_\pi}{2} \pm \left(\left[\frac{\alpha_f - \alpha_\pi}{2} \right]^2 + \beta^2 \right)^{1/2}, \qquad (6)$$

$$\Delta = \alpha_f - E^{+}_{t_{2u}},$$

$$(1 - k^2)^{1/2}/k = -\beta/(\alpha_f - E^{-}_{t_{2u}}). \qquad (7)$$

Резонансный интеграл β можно записать в виде

$$\beta = G(\alpha_f + \alpha_\pi), \qquad (8)$$

где $G = 2S_\pi$ – матричный элемент перекрывания в неприводимом представлении t_{2u}, а S_π – интеграл перекрывания между $2p_\pi$- и 5*f*-атомными орбиталями. Таким образом, условие (7) должно быть добавлено к (2) для установления связи между параметрами k и Δ. Подобные условия должны быть записаны также для (1) и (3).

Есть еще одно несоответствие между выбранными в [8 - 10, 12] параметрами k и k'. Параметр k' ассоциируется с эффектом ковалентности в t_{1u}-представлении и связан с $2p\sigma$–$5f\sigma$-перекрыванием. Это грубое приближение, так как в t_{1u}-представлении имеются как σ-, так и π-взаимодействия между $5f_{x^3}$-, $5f_{y^3}$-, $5f_{z^3}$- и σ-, π-атомными орбиталями лигандов. Соответствущие матричные элементы перекрывания определяются

$$G^{t_{1u}}_{\sigma} = \sqrt{2}S_\sigma, \quad G^{t_{1u}}_{\pi} = 2S_\pi. \qquad (9)$$

Интегралы перекрывания S_σ больше, чем S_π, однако π-матричный элемент перекрывания в t_{2u}-представлении

$$G^{t_{2u}}_{\pi} = 2S_\pi \cong G^{t_{1u}}_{\sigma} = \sqrt{2}S_\sigma \qquad (10)$$

и σ-матричный элемент перекрывания в t_{1u}-представлении примерно одинаковы из-за разных коэффициентов (2 и $\sqrt{2}$). Это означает, что в выбранном приближении учет π-ковалентности для t_{2u} и σ-ковалентности для t_{1u}-представлений, как это принято в [8 - 11], приводит к тому, что параметры k и k' не должны отличаться значительно. Таким образом, несоответствие между параметрами Δ, θ, k, k' в [8 - 11] лишает эти параметры физического смысла.

В данной работе предлагается модель расчета энергии *f*–*f*-переходов $\Delta\Gamma$ в соединениях $MU^{\overline{V}}O_3$ (M = Li, Na, K), Li_3UO_4, Li_7UO_6 с учетом ковалентных эффектов и расщепления кристаллического поля, изученных в работах [4 - 7]. Значения $\Delta\Gamma$ выражаются в простой аналитической форме и зависят от интегралов перекрывания $S(2p\sigma - 5f\sigma)$, $S(2p\pi - 5f\pi)$, а также энергий (α) валентных $2p(\alpha_{2p})$- и $5f_{5/2}$-, $5f_{7/2}$- ($\alpha_{5/2}$, $\alpha_{7/2}$) атомных орбиталей кислорода и урана соответственно.

В поле октаэдрической симметрии семикратно-вырожденное энергетическое состояние пяти 5*f*-атомных орбиталей расщепляется на состояния $a_{2u}(\Gamma_2)$, $t_{2u}(\Gamma_5)$ и $t_{1u}(\Gamma_4)$. С учетом спин-орбитального взаимодействия $\Gamma_2 \times \Gamma_6 = \Gamma_7$, $\Gamma_5 \times \Gamma_6 = \Gamma_7 + \Gamma_8$, $\Gamma_4 \times \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_8$ из прямого произведения Γ_6-представления, по которому преобразуется $s = 1/2$ и Γ_2, Γ_4, Γ_5 получим энергетические уровни для одного 5*f*-электрона в октаэдрическом поле лигандов (рис. 1). Запишем волновые функции Ψ,

относящиеся к разным неприводимым представлениям [3, 4]:

$$(\Gamma_7^-)^* = -\sqrt{7/52}\varphi_{5/2} + \sqrt{42/52}\varphi_{7/2} + \sqrt{6/52}\varphi_\pi, \quad (11)$$

$$(\Gamma_7^-) = \sqrt{42/52}\varphi_{5/2} - \sqrt{7/52}\varphi_{7/2} + \sqrt{3/52}\varphi_\pi,$$

где

$$\varphi_{5/2} = (1/\sqrt{42})\,[-i\sqrt{8}\varphi_{z(x^2-y^2)}\alpha - \sqrt{18}\varphi_{xyz}\alpha - i\sqrt{8}\varphi_{x(y^2-z^2)}\beta + \sqrt{8}\varphi_{y(z^2-x^2)}\beta],$$

$$\varphi_{7/2} = (1/\sqrt{7})\,[-i\varphi_{z(x^2-y^2)}\alpha + 2\varphi_{xyz}\alpha - i\varphi_{x(y^2-z^2)}\beta + \varphi_{y(z^2-x^2)}\beta], \quad (12)$$

$$\varphi_\pi = (1/\sqrt{3})\,[-it_{2u}(yz)\beta + t_{2u}(xz)\beta - it_{2u}(xy)\alpha].$$

Здесь $\varphi_{z(x^2-y^2)} = 5f_{z(x^2-y^2)}$ – атомные орбитали, α и β – спиновые функции, φ_π – линейная комбинация лигандных $2p_\pi$-атомных орбиталей из неприводимого представления t_{2u} точечной группы O_h.

Матричные элементы перекрывания $G(\Gamma_7^-)$ выражаются через соответствующие значения $G_{t_{2u}}$ в t_{2u}-представлении:

$$G(\varphi_{5/2}, \varphi_\pi) = (2/\sqrt{7})\,G_{t_{2u}}(\pi) = 1.512S(2p\pi, 5f\pi),$$
$$G(\varphi_{7/2}, \varphi_\pi) = (\sqrt{3}/\sqrt{7})\,G_{t_{2u}}(\pi) = 1.303S(2p\pi, 5f\pi). \quad (13)$$

Из (11) - (13) получим одноэлектронные энергии уровней Γ_7^- и $(\Gamma_7^-)^*$; а затем значение $\Delta\Gamma_7^-$ энергии $5f$–$5f$-перехода:

$$\Delta\Gamma_7^- = 3.219\xi + bS(2p\pi, 5f\pi), \quad (14)$$

где ξ – константа спин-орбитального взаимодействия, а

$$b = \frac{2}{3}[\alpha_{7/2} - \alpha_{2p}]. \quad (15)$$

Значения $\alpha_{2p} = -104000$ см$^{-1}$, $\alpha_{5/2} = -63010$ см$^{-1}$ и $\alpha_{7/2} = -56542$ см$^{-1}$ были выбраны для соединения с мостиковыми кислородными атомами (M^IUO_3) и $\alpha_{2p} = -120000$ см$^{-1}$, $\alpha_{5/2} = 70000$ см$^{-1}$, $\alpha_{7/2} = 63425$ см$^{-1}$ – для островных структур [4, 7]. Для расчетов интегралов перекрывания использовалось разложение хартри-фоковских функций [13], выполненное впервые в работе [12], а затем в [14] для диапазона расстояний 1.7 - 2.2 Å связи U–O

$$S(2p\pi, 5f\pi) = 2.0956\exp(-1.85R), \quad (16)$$

где R выражены в Å. Результаты расчета оптических переходов $\Delta\Gamma_7^-$ приведены в табл. 1. Они находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

Таблица 1. Электронные переходы $\Delta\Gamma_7^-$-типа (см$^{-1}$), межатомные расстояния R_{U-O} (Å) и константы спин-орбитального взаимодействия ξ (см$^{-1}$)

Соединение	R[15]	ξ	$\Delta\Gamma_7^-$	
			расчет	опыт [10]
$LiUO_3$	2.17	1840	7119	7119
$NaUO_3$	2.16	1850	7173	7119
KUO_3	2.15	1860	7228	7167
Li_3UO_4	2.20	1820	6990	7072
Li_7UO_6	2.09	1870	7673	7439

По аналогии с (11) - (13) записываем для представления Γ_8^-

$$(\Gamma_8^-)^* = -\sqrt{28/210}\varphi_{5/2} + \sqrt{112/210}\varphi_{7/2} + \sqrt{12/210}\varphi_\sigma + \sqrt{5/210}\varphi_\pi,$$
$$\Gamma_8^- = -\sqrt{112/210}\varphi_{5/2} - \sqrt{84/210}\varphi_{7/2} + \sqrt{5/210}\varphi_\sigma - \sqrt{7/210}\varphi_{\pi'}, \quad (17)$$

где

$$\varphi_{5/2} = (1/\sqrt{112})\,[i\sqrt{48}\varphi_{z^3}\alpha - i\sqrt{12}\varphi_{x^3}\beta + \sqrt{12}\varphi_{y^3}\beta - \sqrt{20}i\varphi_{x(y^2-z^2)}\beta - \sqrt{20}\varphi_{y(z^2-x^2)}\beta],$$

$$\varphi_{7/2} = (1/\sqrt{84})\,[i\sqrt{20}\varphi_{z^3}\alpha - i\sqrt{5}\varphi_{x^3}\beta + \sqrt{5}\varphi_{y^3}\beta + i\sqrt{27}\varphi_{x(y^2-z^2)}\beta + \sqrt{27}\varphi_{y(z^2-x^2)}\beta], \quad (18)$$

$$\varphi_\sigma = (1/\sqrt{6})\,[-it_{1u}^\sigma(x)\beta + t_{1u}^\sigma(y)\beta + 2it_{1u}^\sigma(z)\beta],$$

$$\varphi_\pi = (1/\sqrt{6})\,[-it_{1u}^\pi(x)\beta + t_{1u}^\pi(y)\beta + 2it_{1u}^\pi(z)\beta],$$

$$\varphi_{\pi'} = (-1/\sqrt{2})\,[it_{2u}(yz)\beta + t_{2u}(xz)\beta].$$

Матричные элементы перекрывания удобно записать в следующем виде:

	t_{1u}^σ	t_{1u}^π	t_{2u}^π
$\varphi_{5/2}$	$1.134S(2p\sigma, 5f\sigma)$	$1.069S(2p\pi, 5f\pi)$	$1.195S(2p\pi, 5f\pi)$
$\varphi_{7/2}$	$0.845S(2p\sigma, 5f\sigma)$	$1.195S(2p\pi, 5f\pi)$	$-1.603S(2p\pi, 5f\pi)$

С учетом этого из (11) - (13) и (17), (18) получим одноэлектронные энергии переходов

$$(\Gamma_8^- - \Gamma_7^-) = (\sqrt{3}/2)\xi + aS(2p\sigma, 5f\sigma) - b'S(2p\pi, 5f\pi),$$
$$(\Gamma_8^-)^* - \Gamma_7^- = \sqrt{6}\xi + a'S(2p\sigma, 5f\sigma) - b''S(2p\pi, 5f\pi), \quad (19)$$

Таблица 2. Электронные переходы $\Gamma_7^- - \Gamma_8^-$* и $\Gamma_7^- - \Gamma_8^-$ ($см^{-1}$)

Соединение	$\Gamma_7^- - \Gamma_8^-$*		$\Gamma_7^- - \Gamma_8^-$	
	расчет	опыт [10]	расчет	опыт[a] [10]
$LiUO_3$	11116	10336	4888	5018
$NaUO_3$	11261	10336	4942	4984
KUO_3	11408	9556	4994	5011
Li_3UO_4	10715	10386	4730	4552
Li_7UO_6	13333	13871	5700	5694

[a] *Приведены центры тяжести f–f-переходов, соответствующих неискаженным октаэдрическим комплексам.*

Таблица 3. Электронные переходы $\Gamma_7^- - \Gamma_6^-$ ($см^{-1}$)

Соединение	Расчет	Опыт [10]
$LiUO_3$	12950	12798
$NaUO_3$	13200	13030
KUO_3	13248	12500
Li_3UO_4	12524	12647
Li_7UO_6	15354	15468

где

$$S(2p\sigma, 5f\sigma) = 0.0921\,(1 - 0.008R^5),$$
$$a = -(1/\sqrt{6})\,(\alpha_{5/2} + \alpha_{2p}),$$
$$b' = (1/\sqrt{10})\,(\alpha_{7/2} - \alpha_{2p}), \quad (20)$$
$$a' = (1/5)\,(\alpha_{7/2} - \alpha_{2p}),\ b'' = \alpha_{7/2} + \alpha_{2p}.$$

Полученные результаты приведены в табл. 2. В представлении Γ_6^- соответствующая молекулярная орбиталь запишется

$$\Gamma_6^- = \sqrt{49/52}\varphi_{7/2} + \sqrt{3/52}\varphi_\sigma, \quad (21)$$

где

$$\varphi_{7/2} = (1/\sqrt{3})\,[i\varphi_{z^3}\alpha + i\varphi_{x^3}\beta - \varphi_{y^3}\beta],$$
$$\varphi_\sigma = (1/\sqrt{3})\,[-it_{1u}^x\beta + t_{1u}^y\beta - it_{1u}^z\alpha]. \quad (22)$$

Из (21), (22) для энергии перехода $\Gamma_6^- - \Gamma_7^-$ получим

$$(\Gamma_6^- - \Gamma_7^-) = (2\sqrt{2})\xi + cS(2p\sigma, 5f\sigma) + dS(2p\pi, 5f\pi), \quad (23)$$

где

$$c = -\sqrt{3}\,(\alpha_0 + \alpha_{5/2}) / (\sqrt{2} + \sqrt{3}),$$
$$d = -\sqrt{2}\,(\alpha_0 - \alpha_{7/2}).$$

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Рассчитанные таким образом энергии *f–f*-переходов находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями. Преимущество рассмотренного подхода заключается в возможности вводить тот тип искажения, который экспериментально наблюдается, меняя межатомные расстояния или валентные углы. В частности, мы можем разложить значения ΔE, энергии любого из переходов, по степеням $S_0 - S'$, где S_0 – интеграл перекрывания для неискаженной системы, а S' – при изменении углов или межатомных расстояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kemmler S.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1965. B. 338. S. 9.
2. *Keller C., Koch L., Walter K.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 1225.
3. *Ionova G.V., Spitsyn V.I., Pershina V.G.* // Proceed. 10-eme Journees des Actinides. 1980. P. 126 - 160.
4. *Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И.* // Радиохимия. 1982. Т. 24. № 2. С. 154.
5. *Ionova G.V., Pershina V.G., Spitsyn V.I.* // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 94. P. 84.
6. *Ионова Г.В.*//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1243; 1990. Т. 59. С. 66.
7. *Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И.* Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986. С. 180.
8. *Reisfield M.J., Crosby G.A.* // Inorg.Chem. 1965. V. 4. P. 65.
9. *Selbin J., Ballhausen C.J., Durrett D.J.* // Ibid. 1972. V. 11. N. 3. P. 510.
10. *Kanellakopulos B. et al.* // Chem. Phys. 1980. V. 53. P. 197.
11. *Hinatsu Y., Edelstein N.*// J. Solid State Chem. 1991. V. 93. P.173.
12. *Глебов В.А.* Электронное строение и свойства уранильных соединений. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 30.
13. *Mann J.B.* // Atom Data and Nucl. Data Tables. 1973. V. 12. N. 1. P. 1.
14. *Ионова Г.В., Спицын В.И.* Эффективные заряды в соединениях актинидов. М.: Наука, 1989. С. 261.
15. *Miyake C., Takenchi H., Ohya-Nishigekhi H., Imoto I.* // Phys. Stat. Solidi (a). 1982. V. 74. P. 173.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6.001.5

ИК-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ФОЖАЗИТОВ

© 1993 г. С. Э. Спиридонов, Н. А. Сыщикова, О. В. Крюков, М. Л. Павлов, С. Н. Хаджиев

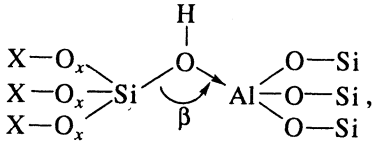
Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт

Поступила в редакцию 20.07.92 г.

Изучены ИК-спектры мостиковых ОН-групп декатионированных фожазитов с широким диапазоном составов решетки, приготовленных прямым синтезом и деалюминированных различными способами. Обнаружено, что согласно второй производной, полоса поглощения (п.п.) HF групп ОН сложная и состоит из отдельных компонент. Полученные результаты обсуждены с учетом локального окружения атомов кремния. Проведено отнесение компонент HF к определенным состояниям кремния Si(*n*Al). В деалюминированных образцах с Si/Al > 5.4, не содержащих нерешеточного алюминия, обнаружено присутствие наиболее кислотных ОН-групп с п.п. 3602 $см^{-1}$, интенсивность которой зависит от способа приготовления цеолита. Сделано предположение относительно принадлежности ОН-групп с п.п. 3602 $см^{-1}$ изолированным атомам алюминия решетки. Обсуждены спектральные проявления полос поглощения HF и LF групп ОН деалюминированных цеолитов.

Декатионированные цеолиты широко применяются в катализе благодаря наличию у них бренстедовских центров (БЦ) – структурных ОН-групп [1, 2]. Как правило, БЦ неоднородны и их сила зависит от соотношения Si/Al в решетке и содержания обменных катионов [3 - 5]. Известны два подхода к описанию силы БЦ в зависимости от состава цеолита. В первом – сила БЦ рассматривается как функция коллективных свойств решетки [6 - 8]; во втором – как функция локального окружения ОН-группы [8 - 11]. В данной работе результаты изучения гидроксилов фожазитов методом ИК-спектроскопии обсуждаются с позиций второго подхода.

Бренстедовские кислотные центры имеют следующее строение:



где X – атом алюминия или кремния.

Кислотность ОН-группы возрастает при замещении алюминия на кремний в положении X [11]. Для гипотетической решетки со структурно-эквизалентными Т- и О-атомами можно полагать, что кислотность ОН-группы будет в основном определяться "качеством" атомов O_x первой координационной сферы, т.е. числом одинаковых Т-атомов в положении X [12]. Если влиянием более дальнего окружения пренебречь, то возможно существование четырех типов однородных БЦ. Количество центров различного типа будет зависеть от распределения алюминия в решетке. Влияние природы заместителя X на волновое число максимума ($\bar{\nu}$) валентного O–H-колебания мостиковых гидроксилов рассматривалось в [13]. Величина $\bar{\nu}$ в основном определяется величиной угла β, т.е. геометрическим фактором, тогда можно ожидать, что в ИК-спектрах обнаружатся четыре полосы поглощения (п.п.), относительная интенсивность которых зависит от числа отдельных атомов Si(*n*Al) в решетке. Разрешение п.п. может быть плохим.

Для каркаса фожазита со структурно-неэквивалентными О-атомами модель усложняется, так как протоны локализуются на разных атомах, в основном на O1 и O3 [14 - 16], а в ИК-спектрах обнаруживаются два типа структурных гидроксилов с п.п. в области 3650 (HF) и 3550 $см^{-1}$ (LF) [17 - 19]. Если для протона HF локализация на атоме O1 установлена достаточно точно, то утверждение о преимущественной локализации протона LF на атоме O3, по-видимому, носит предположительный характер [14 - 19]. Само по себе наличие полос поглощения HF и LF групп ОН свидетельствует о проявлении влияния распределения алюминия на распределение протонов. Для низкокремнистых цеолитов локализация протонов на разных атомах кислорода может объясняться причинами электростатического отталкивания протонов [16].

Для высококремнистых (ВК) фожазитов, где атомы алюминия удалены друг от друга и в пределе изолированы (под изолированными подразумеваются атомы алюминия, отделенные от других атомов алюминия не менее, чем двумя атомами кремния), можно ожидать присутствия единственной наиболее кислотной ОН-группы (так же, как в цеолитах типа ZSM-5 [20]). Однако во всех фожазитах наблюдаются все те же полосы

поглощения HF и LF [21 - 24], что может свидетельствовать о близком расположении и взаимном влиянии атомов алюминия даже в ВК-цеолитах. Действительно, в [25] показано, что появление изолированных атомов алюминия зависит от способа приготовления ВК-фожазитов, причем предполагаемая доля изолированных атомов невелика.

Таким образом, для строгого обсуждения кислотности, окружения и спектральных проявлений ОН-групп фожазитов необходимо знать взаимное распределение алюминия и протонов, что пока является нерешенной проблемой. Тем не менее величина $\bar{\nu}$ п.п. HF и LF гидроксилов цеолитов НХ и НУ уменьшалась с возрастанием отношения Si/Al, что указывает на неоднородность ОН-групп [6, 7]. Основываясь на соображениях для БЦ гипотетического цеолита, можно полагать, что у фожазитов каждая из п.п. (HF и LF) должна быть сложной и состоять из четырех компонент различной интенсивности. Реально обе п.п. плохо разрешены, вдобавок п.п. LF дополнительно уширена, поэтому для проверки справедливости упрощенной модели более подходит п.п. HF. В ее контуре обнаруживались отдельные компоненты [26, 27]. Авторы [26] представили HF цеолитов НХ и НУ как сумму кривых лоренцевой формы (число компонент больше четырех) и выдвинули соображения относительно строения гидроксилов цеолитов НХ, основываясь на одной из возможных моделей распределения алюминия. Появление более четырех компонент может объясняться изменением состава второй координационной сферы гидроксила и наличием "структурных изомеров", обсуждаемых в [11].

Данная работа имеет некоторые существенные отличия от исследования [26]. Во-первых, изучались ИК-спектры ОН-групп фожазитов в более широком диапазоне составов решетки; во-вторых, для выделения отдельных компонент (кроме циклов адсорбция–ступенчатая термодесорбция оснований) использовалось вычисление вторых производных контура HF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фожазиты в NH_4-форме готовили многократным ионным обменом цеолитов[1] NaX (1.23), NaY(1.82) и NaY (2.49) с раствором нитрата аммония [28]; степень обмена изменялась от 0.2 до ~1. Терморазложение ионов аммония осуществляли со скоростью нагрева цеолитов не более 1 К/мин в вакууме 10^{-2} Па при температурах не выше 470 К для NH_4NaX; 570 К для NH_4NaY (1.82) и 670 К для NH_4NaY (2.49) непосредственно на таблетках цеолитов в ИК-ячейке, которая размещалась в оптическом отделении спектрофотометра. Модифицированные водяным паром цеолиты готовили обработкой NH_4Y (2.7) при 1070 К. Деалюминированные $SiCl_4$ образцы [25] готовили по методике [29]. Деалюминирование решетки NH_4NaY (2.49) под действием кремнийгексафторида аммония [30] осуществляли по способу [31], после чего эти цеолиты подвергали воздействию водяного пара при 970 К. Все ВК-фожазиты отмывали от нерешеточного алюминия раствором Na_2H_2 EDTA [32] и затем переводили в NH_4-форму обменом с раствором нитрата аммония. Инфракрасные спектры регистрировали на приборе "Specord M-80".

Обработку результатов измерения и моделирование спектров осуществляли с помощью программных кассет. Особое внимание уделяли осушке спектрофотометра, для чего оба луча изолировали от атмосферы; в ряде случаев прибор продували сухим азотом. Адсорбцию пиридина проводили при 370 - 420 К с последующей ступенчатой термодесорбцией. Спектры ЯМР атомов ^{27}Al и ^{29}Si с вращением образца под магическим углом регистрировали прибором MSL-400. За проведенную работу авторы выражают благодарность сотрудникам ИК СО РАН В.М. Мастихину и О.Б. Лапиной. Из спектров ^{29}Si определяли отношение Si/Al в решетке модифицированных ВК-фожазитов [33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Декатионированные фожазиты с Si/Al ≤ 2.49. На рис. 1 представлены участки спектров в области проявления полос поглощения HF гидроксилов декатионированных цеолитов с отношением Si/Al ≤ 2.49 и разными степенями обмена, а также вторые производные кривых поглощения. Как видно, у цеолитов с высокими степенями обмена контуры п.п. HF обнаруживают перегибы из-за наложения близко расположенных компонент. Во второй производной разрешение значительно улучшается, и появляется возможность определить число отдельных компонент и их максимальное волновое число $\bar{\nu}_{max}$. Из соотношения амплитуд положительной и отрицательной ветвей второй производной следовало, что форма линий отдельных компонент была близка лоренцевой. В контурах HF у HNaX обнаруживалось две (3662 и 3656 $см^{-1}$), а у HNaY (1.82) (3659, 3653, 3646 $см^{-1}$) и HNaY (2.49) (3651, 3642, 3631 $см^{-1}$) по три компоненты. У фожазитов с низкими степенями декатионирования контуры HF не обнаруживали перегибов и присутствовали только индивидуальные высокочастотные компоненты.

Таким образом, по мере повышения степени обмена происходило не плавное уменьшение величины $\bar{\nu}_{max}$ полосы поглощения HF, а возникновение новых п.п., то есть наблюдалось возникновение гидроксилов нового типа, а не видоизменение всей совокупности ОН-групп. Опыты по адсорбции–десорбции пиридина подтверждают

[1] В скобках указано отношение Si/Al в решетке.

справедливость сделанного вывода. Адсорбция основания приводила к полному исчезновению п.п. HF и образованию катионов пиридиния. При повышении температуры и десорбции основания первоначально появлялись высокочастотные компоненты и только затем – компоненты с меньшими значениями $\bar{\nu}_{max}$ (рис. 1).

Результаты анализа контура HF, на наш взгляд, находятся в хорошем соответствии с данными [26]. Контуры HF высокодекатионированных цеолитов удовлетворительно моделировались суммой указанных компонент лоренцовой формы. Меньшее число идентифицированных компонент, чем у авторов [26], может объясняться невысокой чувствительностью дифференцирования к п.п. малой интенсивности, тем не менее основные компоненты HF установлены достаточно точно.

Исходя из упрощенной модели, представленной во введении, и учитывая данные ЯМР атомов ^{29}Si о распределении кремния в фожазитах [33, 34], можно полагать, что п.п. 3662 и 3656 $см^{-1}$ у HNaX относятся к гидроксилам, принадлежащим атомам кремния Si(4Al) и Si(3Al) соответственно, так как атомы кремния с таким окружением преимущественно присутствуют в NaX. У цеолита NaY(1.82) основные состояния кремния – Si(4Al), Si(3Al) и Si(2Al), поэтому компоненты с п.п. 3659, 3653 и 3646 $см^{-1}$ могут быть отнесены к гидроксилам, связанным с соответствующими атомами кремния. В NaY(2.49) состояние Si(4Al) практически отсутствует, и гидроксилы с п.п. 3651, 3642 и 3631 $см^{-1}$ могут принадлежать состояниям Si(3Al), Si(2Al) и Si(1Al). Относительные интенсивности компонент в контурах HF симбатны изменениям количеств Si(nAl) в решетке.

Таким образом, проявления HF гидроксилов в ИК-спектрах качественно можно описать более простой моделью, чем в [26]. При уменьшении отношения Si/Al в решетке величина $\bar{\nu}_{max}$ гидроксилов, принадлежащих одинаковому типу окружения кремния, несколько снижается и может объясняться влиянием меняющегося состава второй координационной сферы. Разность между максимумами ближайших компонент HF не превышает 10 $см^{-1}$, что получило интерпретацию в работе [13]. Для уширенной п.п. LF цеолитов с отношением Si/Al ≤ 2.49 также наблюдалось сравнимое с аналогичным параметром HF снижение величины $\bar{\nu}_{max}$ при повышении отношения Si/Al в решетке (рис. 2). Это позволяет надеяться, что предложенная модель удовлетворительно описывает спектральные проявления не только HF, но и LF декатионированных фожазитов с Si/Al ≤ 2.49. Данные о п.п. гидроксильных групп цеолитов обобщены в табл. 1. В заключение отметим, что неоднородность структурных гидроксилов объясняет зависимости активности в крекинге индивидуальных углеводородов различной реакционной способности от степени декатионирования и состава каркаса фожазитов [35].

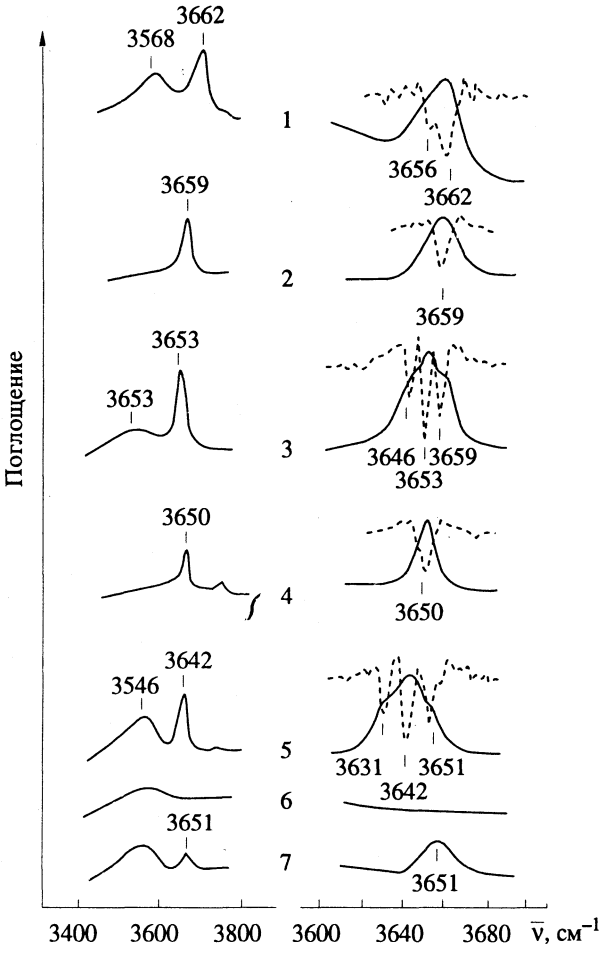


Рис. 1. *ИК-спектры ОН-групп фожазитов (* – степень декатионирования): 1 – 0.76*HNaX (1.23); 2 – 0.19*HNaY (1.82); 3 – 0.62*HNaY (1.82); 4 – 0.22*HNaY (2.49); 5 – 0.76*HNaY (2.49); 6 – адсорбция пиридина на образце 5; 7 – десорбция пиридина при 650 K.*

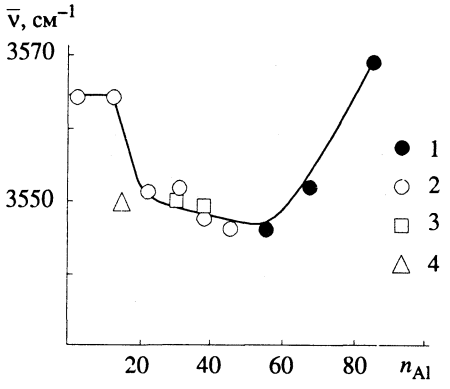


Рис. 2. *Зависимость $\bar{\nu}_{max}$ п.п. LF гидроксильных групп от содержания алюминия в каркасе для цеолитов, полученных прямым синтезом (1) и деалюминированных: 2 – $SiCl_4$; 3 – $(NH_4)_2SiF_6$; 4 – паром.*

Декатионированные фожазиты с деалюминированным каркасом. При деалюминировании

Таблица 1. Состав каркаса и спектральные характеристики ОН-групп фожазитов (ДА – деалюминирующий агент)

Образец	Si/Al	n_{Al}	ДА	Отнесение компонент HF				$\bar{\nu}_{max}$(LF), $см^{-1}$
				Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	
1	1.23	86	–	3662	3656*	–	–	3568
2	1.82	68	–	3659	3653	3646	–	3553
3	2.49	55	–	–	3651	3642	3631	3546
4	3.4	44	$SiCl_4$	–	3646	3638	3630	3546
5	4.2	37	$SiCl_4$	–	3646*	3638	3630	3549
6	5.4	30	$SiCl_4$	–	–	–	3629	3552
7	7.7	22	$SiCl_4$	–	–	–	3629**	3552
8	4.3	36	$(NH_4)_2SiF_6$	–	–	3639	3629	3550
9	5.4	30	$(NH_4)_2SiF_6$	–	–	–	3629	3552

* *Слабая, плохо разрешена;* ** *появляется MF с п.п. 3602* $см^{-1}$.

фожазита с Si/Al = 2.49 под действием $(NH_4)_2SiF_6$ [30] и особенно $SiCl_4$ [25] проявляется дискретная неоднородность алюминия решетки, замещаемого кремнием, и в [25] высказывались соображения относительно распределения алюминия в каркасе ВК-фожазитов. Было важно сопоставить спектры гидроксилов при возрастании отношения Si/Al по мере удаления определенных состояний алюминия из решетки. Для этого регистрировались спектры ОН-групп цеолитов, не содержащих нерешеточного алюминия, полное извлечение которого трилоном Б было подтверждено в [25]. У цеолитов, модифицированных $SiCl_4$ при $T \geq 570$ K, присутствовала интенсивная асимметричная широкая п.п. 3622 $см^{-1}$, наглядно проявляющаяся после адсорбции пиридина. Положение ее максимума отличалось от п.п. 3600 $см^{-1}$ гидроксилов, принадлежащих нерешеточному алюминию в обработанных паром цеолитах [36]. Поскольку п.п. 3622 $см^{-1}$ не изменялась при различных воздействиях (таких, как адсорбция пиридина и аммиака, ионный обмен на катионы Na^+, извлечение нерешеточного алюминия), то в дальнейшем она обсуждаться не будет, так как соответствующий ей гидроксил (предположительно силанольный) принадлежит дефекту решетки или аморфной фазе.

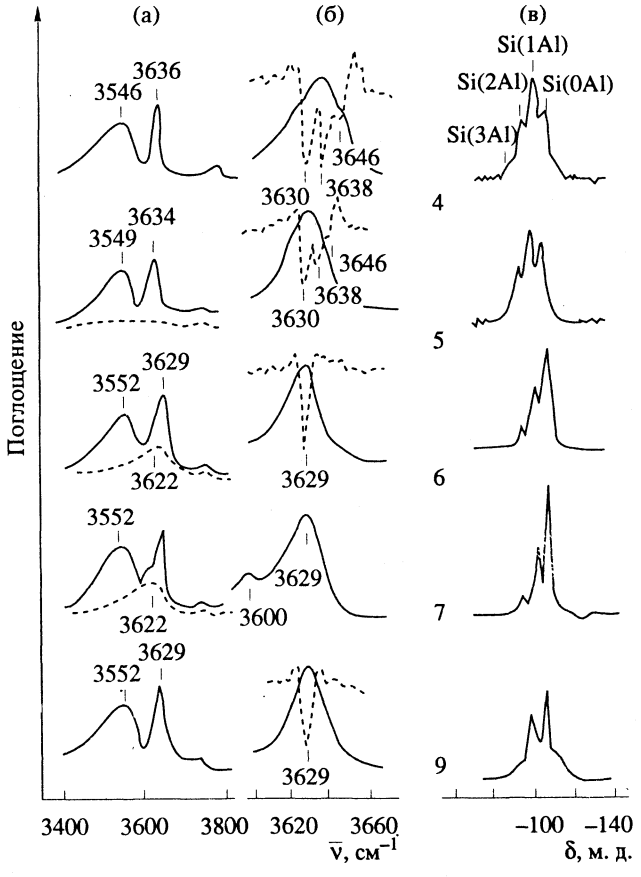


Рис. 3. *Спектры деалюминированных фожазитов (нумерация образцов соответствует табл. 1): (а), (б) – ИКС; (в) – ЯМР ^{29}Si; пунктир – адсорбция пиридина.*

У образцов, полученных с помощью $SiCl_4$ и $(NH_4)_2SiF_6$, с одинаковым составом решетки обнаруживались как близкие спектры ЯМР ^{29}Si [25], так и структурных гидроксилов, что подтверждает вывод [25] об идентичности распределения алюминия в каркасе фожазитов, приготовленных разными методами. В сравнении с HNaY (2.49) у фожазита с n_{Al}* = 44 (Si/Al = 3.4) значительно уменьшалась компонента 3649 $см^{-1}$ п.п. HF и основными оставались две низкочастотные – 3638 и 3630 $см^{-1}$ (рис. 3)[2]. При дальнейшем уменьшении n_{Al} до 30 (Si/Al = 5.4) наряду с компонентой 3649 $см^{-1}$ происходило исчезновение п.п. с 3638 $см^{-1}$, так что HF-гидроксил был представлен индивидуальной компонентой с 3629 $см^{-1}$. У цеолитов с Si/Al > 5.4 в контуре HF других компо-

[2] Здесь и далее n_{Al} – количество решеточных атомов алюминия в одной элементарной ячейке.

нент, кроме 3629 $см^{-1}$, не обнаруживалось (рис. 3, табл. 1). Неизменность $\bar{\nu}_{max}$ п.п. HF гидроксилов в широком диапазоне составов каркаса ВК-фожазитов Si/Al > 5, по мнению [24], свидетельствует об однородности этих БЦ и хорошо объясняет результаты каталитических испытаний. В спектрах ЯМР ^{29}Si при переходе от NaY (2.49) к деалюминированному фожазиту с Si/Al = 5.4 уменьшалась интенсивность линии Si(2Al), а линия Si(3Al) пропадала (рис. 3); симбатно им уменьшались соответственно интенсивности компонент 3638 и 3649 $см^{-1}$. Однако если исчезновение атомов Si(3Al) объясняет поведение компоненты 3649 $см^{-1}$, то сохранившееся количество атомов Si(2Al) было достаточным для проявления п.п. 3638 $см^{-1}$ у цеолита с n_{Al} = 30 (более подробно данные о распределении кремния в деалюминированных фожазитах приведены в [25]). По-видимому, для цеолитов с n_{Al} = 30 упрощенная модель требует уточнения.

В цеолитах, приготовленных под действием $SiCl_4$ с Si/Al > 5.4, возникала новая узкая п.п. 3602 $см^{-1}$ (MF) и ее относительная интенсивность увеличивалась по мере деалюминирования. В фожазите с n_{Al} = 11 интенсивность MF была сравнима с HF и LF (рис. 4). При адсорбции пиридина MF пропадала первой, а при термодесорбции основания восстанавливала свою интенсивность последней по сравнению с HF и LF. Ионный обмен на катионы Na^+ в первую очередь нейтрализовал MF-гидроксил, поэтому интенсивность MF была очень чувствительна к присутствию следовых количеств Na_2O. Следовательно, гидроксил с п.п. 3602 $см^{-1}$ наиболее кислотен. Количество самых сильных БЦ, обусловленных MF-гидроксилом, оценивалось по интенсивности п.п. 1540 $см^{-1}$ катиона пиридиния в спектрах основания, десорбированного при разных температурах. Их количество составляло ~0.3 от числа всех БЦ цеолита с n_{Al} = 11.

Однозначного отнесения полосы MF не существует. Предполагалось, что п.п. 3602 $см^{-1}$ принадлежит аморфной фазе [37] или обусловлена довольно сложными проявлениями присутствия нерешеточного алюминия [38]. Однако количество аморфной фазы во всех деалюминированных образцах $SiCl_4$ было близким, но возникновение п.п. 3602 $см^{-1}$ фиксировалось при Si/Al > 5.4. В разрушенных под действием кремнийгексафторида аммония материалах п.п. 3602 $см^{-1}$ также не обнаруживалась. Извлечение нерешеточного алюминия только увеличивало интенсивность MF. Таким образом, отнесение MF может быть пересмотрено, поскольку по своим свойствам соответствующий гидроксил, вероятнее всего, является структурным.

Интересные закономерности наблюдались для LF-гидроксилов ВК-фожазитов, приготовленных под действием $SiCl_4$. В диапазоне составов каркаса

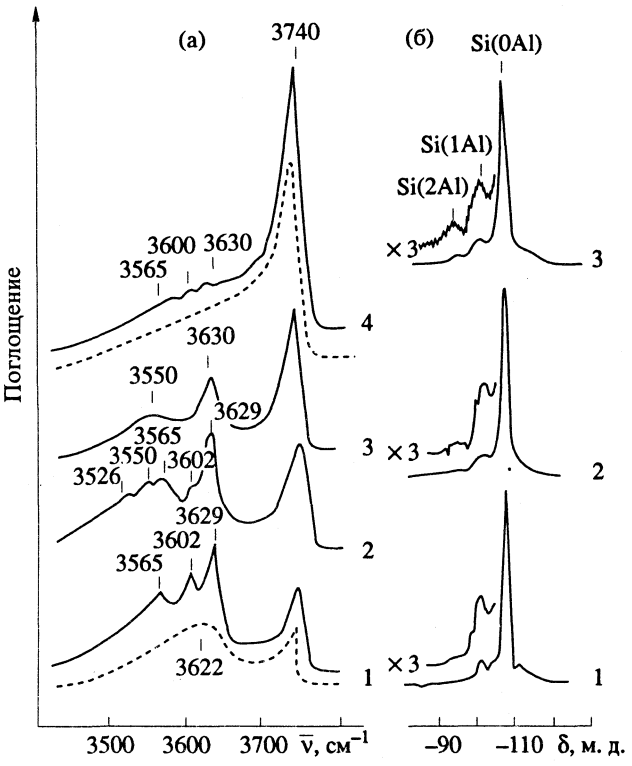


Рис. 4. *ИК-спектры ОН-групп (а) и ЯМР ^{29}Si (б) деалюминированных цеолитов (нумерация образцов соответствует табл. 2): пунктир – образец № 1 после адсорбции пиридина при 420 K.*

$55 \geq n_{Al} \geq 22$ величина $\bar{\nu}_{max}$ проявляла слабо выраженную тенденцию к возрастанию от 3546 ± 2 до 3552 ± 2 $см^{-1}$ (рис. 2, табл. 1); ширина и форма LF сохранялись постоянными для всех образцов с $n_{Al} \geq 22$. Но у фожазита с n_{Al} = 11 в области LF обнаруживалась новая узкая п.п. 3565 $см^{-1}$ (рис. 4), а широкая LF отсутствовала. Извлечение нерешеточного алюминия из цеолита с n_{Al} = 11 не изменяло интенсивности п.п. 3565 $см^{-1}$, а следовательно этот гидроксил не обусловлен присутствием нерешеточного алюминия и, скорее всего, является структурным. В спектре фожазита с $n_{Al} \leq 2$, то есть по составу близкого SiO_2, фиксировались три малоинтенсивные п.п.: 3630, 3602 и 3565 $см^{-1}$ (рис. 4).

Таким образом, для деалюминированных фожазитов с $n_{Al} \leq 30$ наблюдаются особенности, не объяснимые упрощенной моделью. Во-первых, у цеолитов с n_{Al} = 30 интенсивность Si(2Al) достаточна для наблюдения соответствующей компоненты HF, но п.п. с 3638 $см^{-1}$ отсутствует. Во-вторых, цеолиты с $n_{Al} < 30$ имеют наиболее кислотный гидроксил (MF). В-третьих, образцы с n_{Al} = 11 обнаруживают узкую, претерпевшую значительное высокочастотное смещение LF. В-четвертых, у высокодеалюминированных цеолитов присутствуют несколько типов структурных гидроксилов (HF, LF, MF), что само по себе неожи-

Таблица 2. Характеристика ВК-фожазитов

Образец	Si/Al	n_{Al}	α	ν_{max} (ОН-групп), $см^{-1}$		
				HF	MF	LF
1	17	11	7 ± 1	3629	3602	3565
2	13	14	4.8 ± 0.7	3629	3602	3565 3550 3526
3	13	14	3.3 ± 0.5	3630	–	3550
4	100	2	–	3630	3600	3565

Примечание. Способ деалюминирования образца 1 – $SiCl_4$, образца 2 – $(NH_4)_2SiF_6$ с последующей обработкой паром при 970 K, образца 3 – обработка паром NH_4Y (2.7), образца 4 – $SiCl_4$.

данно, если предполагать преимущественное наличие изолированных атомов алюминия в высококремнистой решетке. По-видимому, для цеолитов с $n_{Al} < 30$ упрощенная модель не подходит и следует рассматривать распределение протонов с учетом реального распределения алюминия в каркасе.

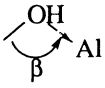
В [25] распределение алюминия в каркасе цеолитов с $n_{Al} \leq 30$ представлялось изолированными средними фрагментами (СФ). При таком подходе у фожазитов с $n_{Al} \leq 30$, не содержащих Si(3Al), по величине соотношения α = Si(1Al)/Si(2Al) можно судить о возможном распределении алюминия и наличии его изолированных атомов. Однозначно присутствие изолированных атомов алюминия только при $\alpha > 6$. К сожалению, из данных ЯМР ^{29}Si следует две возможности описания распределения алюминия в фожазитах с $n_{Al} \leq 30$. Либо решетка этих цеолитов содержит СФ, состоящие из атомов алюминия, расположенных относительно друг друга в "мета" положениях 6- и 12-членных колец (соседние атомы алюминия в 4-членных кольцах отсутствуют), либо распределение алюминия может быть представлено совокупностью изолированных атомов и СФ, имеющих соседние атомы алюминия в 4-членных кольцах. Поскольку величина α, а следовательно и распределение алюминия существенно зависят от способа приготовления деалюминированных цеолитов [25], то сравнение ИК-спектров образцов, полученных разными методами, необходимо для получения дополнительной информации. На рис. 4 представлены спектры ЯМР ^{29}Si и ИК-спектры фожазитов, полученных парообработкой и действием $SiCl_4$. Как видно из табл. 2, при близком брутто-составе каркаса все цеолиты имеют различные величины α и спектры структурных гидроксилов в области MF и LF.

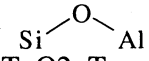
Инфракрасные спектры регистрировались для цеолитов с удаленным нерешеточным алюминием. Чем ниже значение α, тем меньше интенсивность п.п. 3602 $см^{-1}$, так что в NH_4Y (2.7), обработанном паром, полоса MF практически не обнаруживалась. В последнем цеолите LF представлена широкой п.п., но у образца с α = 4.8 полоса LF разрешалась на три компоненты, из которых на образце, деалюминированном $SiCl_4$, присутствовала только высокочастотная. Таким образом, фожазиты с различным распределением алюминия действительно различаются спектрами гидроксилов.

Ниже предлагается внутренне непротиворечивое объяснение экспериментальных результатов для деалюминированных фожазитов. Вначале остановимся на спектральных проявлениях LF. Полагают, что максимум LF (по сравнению с HF) смещен в низкочастотную область из-за наличия водородной связи с кислородом решетки [39]. В соответствии с [40], величина $\bar{\nu}_{max}$ полосы LF в основном должна определяться силой водородной связи (расстоянием H ... O) и, следовательно, влияние изменения качества заместителя X на величину $\bar{\nu}_{max}$ менее значимо. Отсюда предположение о поведении LF низкокремнистых образцов справедливо только при неизменной величине расстояния H···O.

Бóльшая ширина п.п. водородосвязанного LF (тоже по сравнению с HF) может объясняться динамическими эффектами, как и для жидкой фазы [41, 42], и неоднородностью расстояний H ... O [40, 43]. Разрешение LF на ряд п.п. у высококремнистого цеолита с α = 4.8 и появление единственной узкой п.п. у образца с α = 7 свидетельствуют о том, что наиболее вероятной причиной уширения LF в низкокремнистых цеолитах является неоднородность расстояния H ... O. При деалюминировании под действием $SiCl_4$ в высококремнистых цеолитах сохраняются однородные фрагменты только с определенным взаимным расположением атомов алюминия и полоса LF сужается. Таким образом, само по себе совместное присутствие LF и HF в высококремнистых цеолитах свидетельствует о проявлениях взаимного влияния атомов алюминия друг на друга и о их близком расположении. Сужение LF говорит об однородности сохраняющихся СФ. Для цеолитов с α = 7 такими СФ могут быть фрагменты, включающие два атома алюминия локализованных в "мета" положениях 6- или 12-членных колец. Этим СФ принадлежат гидроксилы с п.п. 3629 и 3565 $см^{-1}$.

Интенсивность п.п. 3602 $см^{-1}$ в деалюминированных фожазитах возрастала симбатно увеличению α и, на наш взгляд, этот гидроксил принадлежит изолированным атомам алюминия решетки. У фожазита, деалюминированного $SiCl_4$ с n_{Al} = 11, количество таких гидроксилов наибольшее по сравнению с образцами, приготовленными другими методами. В то же время количество данных гидроксилов относительно невелико (не более 0.3 от числа всех ОН-групп), что не противоречит величине α = 7. При таком отнесении MF возникает некоторое противоречие с упрощенной моделью,

поскольку состоянию Si(1Al) могут принадлежать два гидроксила с п.п. 3602 и 3629 $см^{-1}$, в зависимости от того, связан Si(1Al) с изолированным атомом алюминия или с некоторыми СФ. В упрощенной модели значения $\bar{\nu}_{max}$ и свойства ОН-групп, обусловленных Si(1Al), не должны различаться. Однако величина $\bar{\nu}_{max}$ полосы поглощения ОН-групп существенно зависит от величины угла  [13].

Отметим, что гидроксил с п.п. 3602 $см^{-1}$ наиболее кислотен и по величине $\bar{\nu}_{max}$ близок структурным ОН-группам цеолитов типа ZSM [20] и морденита [1]. Если протон MF не образует водородных связей с кислородом решетки, то следует полагать, что он локализован не на O1, как протон HF, а на атоме кислорода O2, так как для HY, NaY [14, 44] и деалюминированных фожазитов [45, 46] максимальное значение угла  , равное 147° - 152°, наблюдается для T–O2–T, сравнимое со средней величиной углов цеолитов типа ZSM-5 [47] и морденита [48]. Если гидроксил с MF образует водородную связь с кислородом решетки, то локализация соответствующего протона на атомах O2 или O4 однозначно указана быть не может. Возвращаясь к фожазиту с $n_{Al} = 30$, полученному с помощью $SiCl_4$, предпочтение следует отдать первой возможности распределения алюминия. Полоса поглощения 3602 $см^{-1}$ у этого цеолита не наблюдается, а следовательно изолированные атомы алюминия в решетке отсутствуют. В то же время неизменность величины $\bar{\nu}_{max}$ полосы LF в диапазоне $22 \le n_{Al} \le 55$ и отсутствие компоненты HF с п.п. 3638 $см^{-1}$ у цеолитов с $n_{Al} = 30$ может объясняться своеобразием локализации протонов в СФ. Так, протоны HF (локализация на O1) принадлежат только Si(1Al), а протоны LF–Si(2Al), поэтому величина $\bar{\nu}_{max}$ полосы LF как в исходном цеолите HY (2.49), так и в деалюминированных цеолитах с $n_{Al} \ge 22$ одинакова.

Таким образом, данные ЯМР и ИКС однозначно свидетельствуют о том, что как распределение алюминия, так и соответствующее распределение протонов в решетке деалюминированных цеолитов существенно зависят от способа приготовления цеолитов и, в конечном счете, определяются механизмом деалюминирования каркаса. В общем случае в цеолитах, обработанных паром, атомы алюминия решетки расположены более "близко" друг к другу, чем в образцах, деалюминированных $(NH_4)_2SiF_6$ и $SiCl_4$ [25]. В заключение отметим, что настоящая интерпретация результатов ИКС является одной из возможных и предложенный подход к совместному рассмотрению проблем распределения алюминия и протонов безусловно носит качественный характер. На наш взгляд, необходимость получения более достоверной информации о распределении алюминия и протонов в цеолитах и о механизмах деалюминирования приобретает особую актуальность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уорд Дж.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 147.
2. *Якобс П.* Карбонийионная активность цеолитов. М.: Химия, 1983.
3. *Beamont R., Barthomeuf D.* // J. Catalysis. 1972. V. 26. N. 2. P. 218.
4. *Barthomeuf D., Beamont R.* // Ibid. 1973. V. 30. N. 2. P. 288.
5. *Топчиева К.В., Тхоанг Хо Ши.* Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: Изд-во МГУ, 1976.
6. *Jacobs P.A., Mortier W.J.* // Zeolites. 1982. V. 2. N. 2. P. 226.
7. *Jacobs P.A., Mortier W.J., Uytterhoeven J.B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. N. 14. P. 1919.
8. *Barthomeuf D.* // Mat. Chem. and Phys. 1987. V. 17. N. 1 - 2. P. 49.
9. *Спиридонов С.Э., Яндиева Л.А., Крюков О.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5.
10. *Zhidomirov G.M., Kazansky V.B.* // Adv. Catal. 1986. V. 34. P. 131.
11. *Pelmenshchickov A.G., Paukshtis E.A., Stepanov V.S. et al.* // Proc. 9-th Intern. Cong. on Catalysis. Calgary, 1988. V. 1. P. 404.
12. *Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. N. 6. С. 1334.
13. *Kazansky V.B., Kustov L.M., Borovkov V.Yu.* // Zeolites. 1983. V. 3. N. 1. P. 77.
14. *Pelmenshchikov A.G., Paukshtis E.A., Stepanov V.G. et al.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N. 18. P. 6725.
15. *Olson D.H., Dempsey E.* // J. Catalysis. 1969. V. 13. N. 2. P. 221.
16. *Gallezot P., Imelik B.* // J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 1971. V. 68. P. 816.
17. *Jirak Z., Vratislav S., Bosacek V.* // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. N. 11. P. 1089.
18. *Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. N. 3. P. 359.
19. *Mortier W.J., Pluth J.J., Smith J.V.* // J. Catalysis. 1976. V. 4. N. 3. P. 367.
20. *Bosacek V., Beran S., Jirak Z.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N. 25. P. 3856.
21. *Jacobs P.A., Ballmoos R.* // Ibid. 1982. V. 86. N. 15. P. 3050.
22. *Beyer H.K., Belenykaja I.M., Hange F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. N. 19. P. 2901.
23. *Kubelkova L., Seidl V., Novakova J. et al.* // Ibid. 1984. V. 80. N. 9. P. 1367.
24. *Anderson M.W., Klinowski J.* // Zeolites. 1986. V. 6. N. 6. P. 455.
25. *Sohn J.R., Decanio S.J., Fritz P.O., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N. 20. P. 1847.

26. *Спиридонов С.Э., Крюков О.В., Спиридонова Н.Л., Хаджиев С.Н.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1861.
27. *Dombrowski D., Hoffmann J., Fruwert J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. N. 12. P. 2257.
28. *Dwyer J., Dewing J., Thompson N.E. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. N. 13. P. 843.
29. *Chu P.* // J. Catalysis. 1976. V. 43. N. 2. P. 346.
30. *Beyer H.K., Belenykaja I.M.* // Catalysis by Zeolites. Amsterdam, 1980. P. 203.
31. *Спиридонов С.Э., Яндиева Л.А., Крюков О.В., Хаджиев С.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
32. *Skeels G.W., Breck D.W.* // Proc. 6-th Int. Zeolite Conf. Reno, 1983. P. 87.
33. *Kubelkova L., Seidl V., Borbely G., Beyer H.K.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. N. 5. P. 1447.
34. *Engelhardt G., Lohse U., Lippmaa M. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chemie. 1981. B. 482. N. 1. S. 49.
35. *Klinowsky J.* // Prorg. in NMR. 1984. V. 16. N. 3 - 4. P. 237.
36. *Крикоров В.Г., Спиридонов С.Э., Хаджиев С.Н.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1388.
37. *Спиридонова Н.Л., Спиридонов С.Э., Хаджиев С.Н. и др.* // Там же. 1989. Т. 30. № 5. С. 1155.
38. *Garralon G., Corma A., Fornes V.* // Zeolites. 1989. V. 9. N. 1. P. 84.
39. *Fritz P.O., Lunsford J.H.* // J. Catalysis. 1989. V. 118. N. 1. P. 85.
40. *Hughes T.R., Shite H.M.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2192.
41. *Novak A.* // Structure and Bonding. 1974. V. 18. P. 177.
42. *Соколов Н.Д.* // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 63.
43. *Сакун В.П.* // Там же. С. 89.
44. *Иогансен А.В.* // Там же. С. 112.
45. *Mortier W.J., Van den Bossche E., Uytterhoeven J.B.* // Zeolites. 1984. V. 4. N. 1. P. 41.
46. *Van Dun J.J., Dhaeze K., Mortier W.J., Vaughan D.E.W.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. N. 5. P. 469.
47. *Parise J.B., Corbin D.R., Abrams L., Cox D.E.* // Acta Kryst. 1984. V. 40. P. 1493.
48. *Lermer H., Draeger M., Sfeffen J., Unger K.K.* // Zeolites. 1985. V. 5. N. 3. P. 131.
49. *Schlenker J.L., Pluth J.J., Smith J.V.* // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 849.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ С КОНФИГУРАЦИЕЙ ИОНОВ d^5 и d^6

© 1993 г. А. Ю. Устинов, М. Е. Акопян, Г. М. Свистунов

Научно-исследовательский физико-технический институт при Дальневосточном государственном университете, Владивосток

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете

Поступила в редакцию 10.08.92 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследовано электронное строение *трис*-ацетилацетонатов рутения и родия, некоторых их производных с заместителями в γ-положениях лигандов – $M(AAX)_3$, M = Ru, Rh; X = H, Cl, Br. Определены вертикальные энергии ионизации валентных электронов и природа соответствующих им молекулярных орбиталей. Изучено влияние замещения комплексообразователя (Fe–Ru, Co–Rh) на электронную структуру исследованных β-дикетонатов.

Ранее нами были измерены фотоэлектронные (ФЭ) спектры *трис*-ацетилацетоната железа – $Fe(AA)_3$ – и его γ-галогензамещенных [1]. В работе [2] исследованы аналогичные соединения кобальта. Однако предложенную интерпретацию ФЭ-спектров нельзя считать однозначной. Это связано со сложностью ионизационных процессов, которые происходят в таких системах и приводят к большому числу конечных ионных состояний, отражающихся в низкоэнергетической части ФЭ-спектров.

Представленные в данной работе результаты исследований соединений $Ru(AAX)_3$ и $Rh(AAX)_3$, X = H, Cl, Br, позволяют проследить изменения электронной структуры в рядах изовалентных соединений и дают дополнительные аргументы к правильной интерпретации ФЭ-спектров *трис*-ацетилацетонатов железа и кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение $Ru(AACl)_3$ получали хлорированием $Ru(AAH)_3$ в хлороформе хлористым сульфурилом с выходом 75.2%, очищали перекристаллизацией из смеси бензол–гептан; $Rh(AACl)_3$ получен аналогично с выходом 87.1%. Соединение $Rh(AABr)_3$ получали бромированием $Rh(AAH)_3$ N-бромсуцинимидом в хлороформе с выходом 60.7%, очищали перекристаллизацией из смеси бензол–гептан; $T_{пл}$ = 245 - 248°C. Для получения $Fe(AACl)_3$ использовали взаимодействие хлорацетилацетона с раствором хлорида железа в присутствии ацетата натрия, очищали перекристаллизацией из смеси бензол–гептан; $T_{пл}$ = 152 - 153°C.

Чистоту замещенных хелатов контролировали методом тонкослойной хроматографии (Silufol, элюент – бензол).

Фотоэлектронные спектры всех соединений измеряли на электронном спектрометре КЭС II, модернизированном для исследования труднолетучих соединений [3]. Достоверность спектров устанавливалась по их воспроизводимости как на КЭС II, так и на спектрометре ЭС-3201.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотоэлектронные спектры $Fe(AAX)_3$ и $Ru(AAX)_3$ представлены на рис. 1, а в табл. 1 приведены вертикальные энергии ионизации (ЭИ) этих соединений.

Спектр $Fe(AA)_3$, измеренный нами, подобен спектру, полученному в работе [4]. Однако использование методики измерений, компенсирующей сдвиг спектров при нагревании [3], позволило разрешить бесструктурную в спектре Эванса вторую полосу. Наличие этой структуры весьма усложнило интерпретацию и потребовало дополнительных исследований.

В частности, был изучен ряд производных *трис*-ацетилацетоната железа с атомами галогенов в γ-положениях лигандов [1]. Это замещение приводит к различному поведению молекулярных орбиталей (МО) разной природы (*d*-АО (атомные орбитали) и орбитали неподеленных пар кислорода n_-, n_+ стабилизируются; энергия π_3-МО практически не изменяется, табл. 1). Такое характерное и ранее плодотворно использованное при интерпретации спектров более простых комплексов алюминия и хрома влияние γ-галогензамещения позволяет утверждать следующее.

Таблица 1. Вертикальные энергии ионизации β-дикетонатов железа и рутения, эВ

Соединение	d e_e	d $e_t(+a_1)$	π_3 a_2+e	n_- a_2	n_- e	n_+ a_1+e	π_2 a_1+e	X
$Fe(AA)_3$	8.2	9.63	8.20	8.90	9.26	10.23	11.5	
$Fe(AACl)_3$	8.3	10.15	8.28	9.19	9.60	10.63		11.45
$Ru(AA)_3$		7.00	8.26	9.05	9.66	10.54	11.5	
$Ru(AACl)_3$		7.07 7.41	8.20	9.34	9.92	10.86		11.42 11.87

1) Первая полоса в спектрах $Fe(AAX)_3$ обусловлена ионизацией π_3-МО. Кроме этого, вклад в нее дает и ионизация $d(e_e)$-электронов ионов Fe^{3+}. На это указывает высокая интегральная интенсивность полосы и уширение ее при замещении вследствие противоположных сдвигов π_3- и d-орбиталей.

2) Следующие три полосы связаны с ионизацией электронов $n_-(a_2)$-, $n_-(e)$- и d-орбиталей. Более конкретное отнесение в ряду $Fe(AAX)_3$ сделать затруднительно, так как влияние заместителей на d- и n-орбитали подобно, а анализ интенсивностей полос невозможен из-за их существенного перекрывания.

Замена комплексообразователя с Fe^{3+} на Ru^{3+} приводит к следующим изменениям в фотоэлектронных спектрах.

I. Появляется новая полоса в области низких ЭИ. Природа этой полосы связана с ионизацией $4d$-электронов Ru. На это указывает ее низкая интенсивность, согласующаяся с малым сечением ионизации d-электронов. Весомым аргументом к такой интерпретации является и уменьшение энергии ионизации d-электронов при переходе от Fe к Ru вследствие их большей пространственной делокализации и увеличения экранирования ядра.

Разделение d- и π_3-полос в спектрах $Ru(AAX)_3$ позволяет проанализировать интегральные интенсивности полос и соответствие их заселенностям МО, что затруднительно сделать в спектрах комплексов железа.

II. В области отчетливо выраженных n_--полос отсутствуют следы третьей полосы, имеющейся в спектрах $Fe(AAX)_3$. Это можно объяснить различиями электронных конфигураций Fe^{3+} $(a_1^1e_t^2e_e^2)$ и Ru^{3+} $(a_1^2e_t^3)$, что приводит к разному числу конечных d-ионных состояний, проявляющихся в области 7 - 10 эВ (рис. 1, табл. 1).

III. Энергии ионизации n_+-электронов увеличиваются от комплексов железа к комплексам рутения примерно на 0.3 эВ. Это согласуется с увеличением ковалентности связей при переходе от Fe

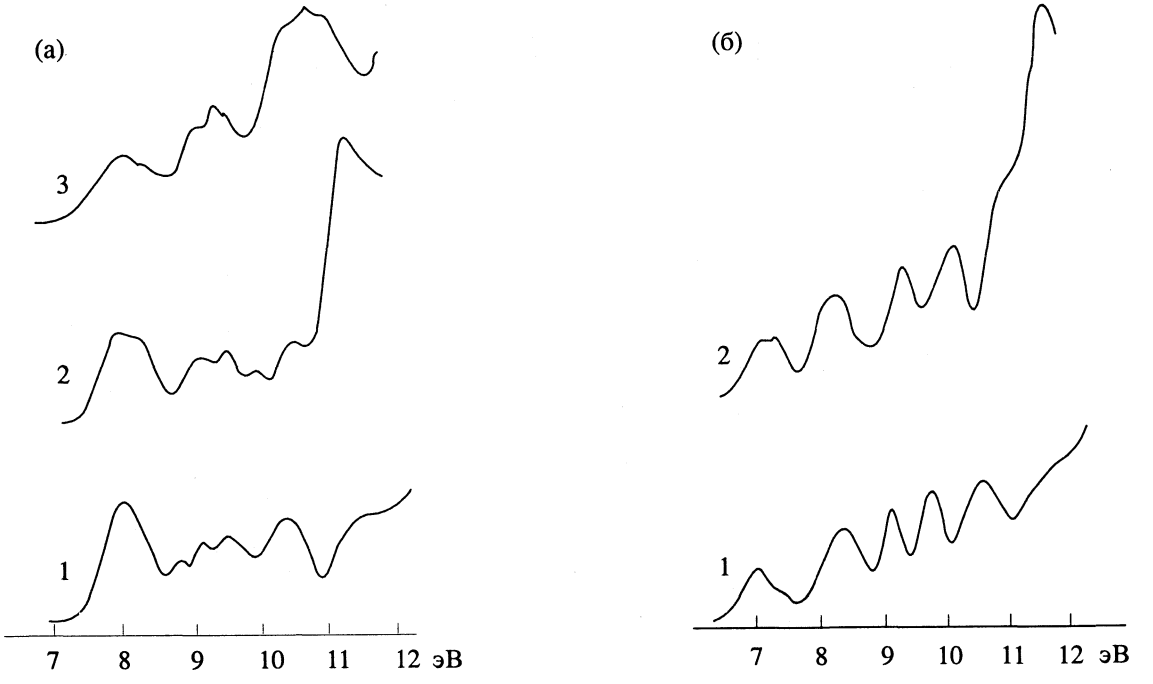


Рис. 1. *Фотоэлектронные спектры $Fe(AAX)_3$ (а) и $Ru(AAX)_3$ (б), где X = H(1), Cl(2), Br(3).*

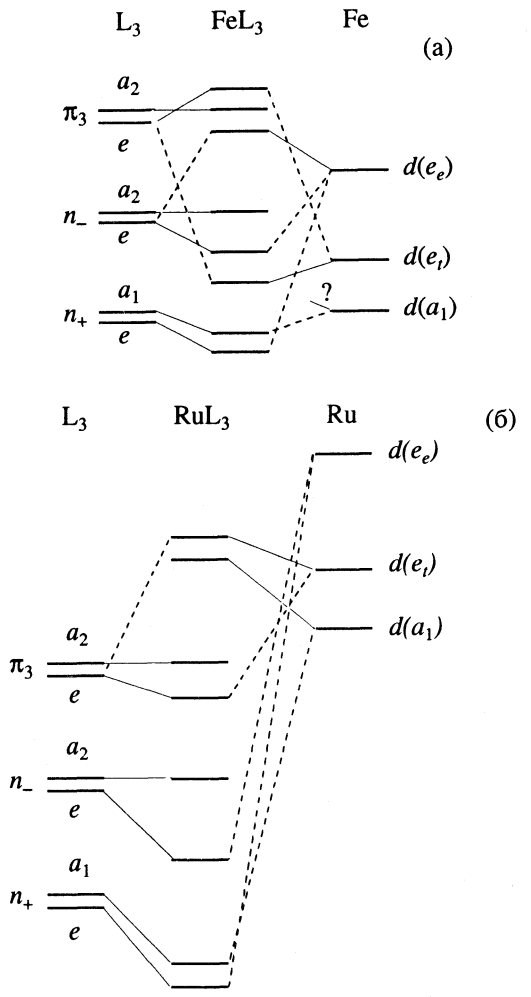


Рис. 2. *Корреляционная диаграмма энергетических уровней $Fe(AAX)_3$ (а) и $Ru(AAX)_3$ (б).*

к Ru и следует ожидать, что для $n_-(e)$-электронов изменения ЭИ должны быть подобными. В силу этого можно утверждать, что ионизации $n_-(a_2)$- и $n_-(e)$-электронов в $Fe(AAX)_3$ соответствуют вторая и третья полосы спектра, а четвертая полоса обусловлена ионизацией d-электронов железа (либо $d(e_t)$, либо $d(e_t) + d(a_1)$, либо $d(a_1)$).

Предлагаемая на основе проведенных исследований схема МО комплексов $Fe(AAX)_3$ и $Ru(AAX)_3$ приведена на рис. 2.

трис-Ацетилацетонат кобальта – $Co(AA)_3$ – наиболее изученный методом фотоэлектронной спектроскопии представитель β-дикетонатов. Однако ни одну из предложенных разными авторами схем ионизационных переходов нельзя считать окончательной. В частности, не решен вопрос об относительном положении d-полос и полос π_3-электронов (расщепленных или нет). На наш взгляд, ни исследования γ-замещенных комплексов [2], ни исследования с использованием He(II)-излучения [5] не привели к однозначному решению этого вопроса.

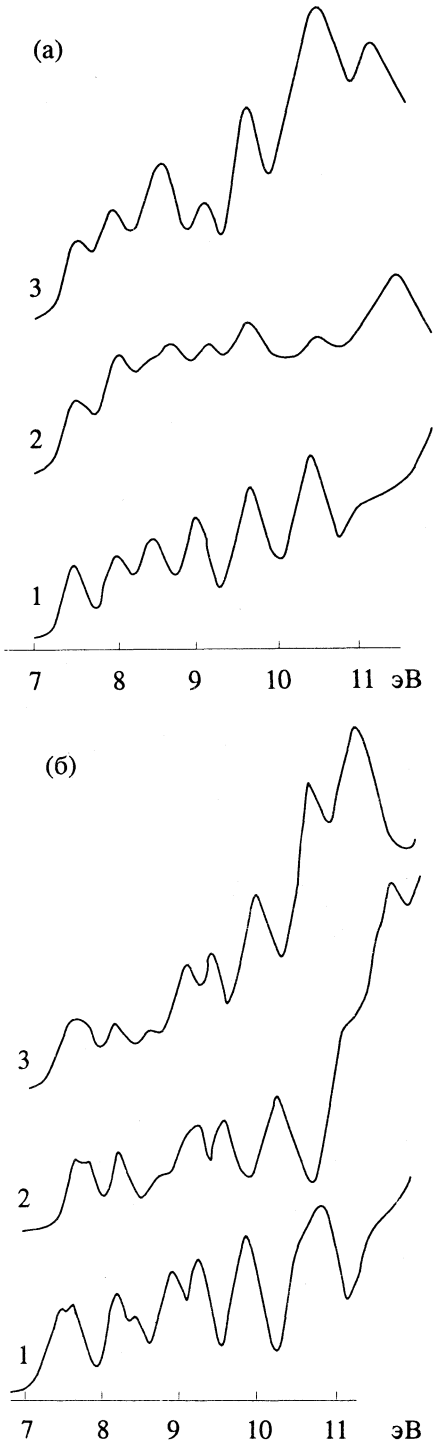


Рис. 3. *Фотоэлектронные спектры $Co(AAX)_3$ (а) (спектры $Co(AACl)_3$ и $Co(AABr)_3$ взяты из [2]) и $Rh(AAX)_3$ (б), где X = H(1), Cl(2), Br(3).*

Для получения дополнительных критериев отнесения полос в спектрах $Co(AAX)_3$ мы использовали плодотворный в случае комплексов железа и рутения подход по сопоставлению спектров изовалентных соединений.

Отнесение полос 5, 6, 7 и 8 в спектре $Rh(AA)_3$ (рис. 3) к ионизации электронов $n_-(a_2)$, $n_-(e)$,

Таблица 2. Вертикальные энергии ионизации β-дикетонатов кобальта и родия, эВ

Соединение	d e_t	d a_1	π_3 e	π_3 a_2	n_- a_2	n_- e	n_+ a_1+e	π_2 a_1+e	X	
$Co(AA)_3$	8.46		7.51	8.05	8.94	9.54	10.31	11.1		
$Co(AACl)_3$*	8.68		7.59	8.05	9.11	9.62	10.46		11.44	
$Co(AABr)_3$*	8.67		7.58	8.04	9.14	9.64			10.50	11.17
$Rh(AA)_3$	7.56	8.35	8.77	8.15	9.12	9.63	10.63	11.37		
$Rh(AACl)_3$	7.75	8.58	9.10	8.22	9.45	10.10	10.98			
$Rh(AABr)_3$	7.65	8.58	9.00	8.17	9.36	9.90	(11.0)	11.5	10.50	11.13

* *Значения ЭИ взяты из [2].*

$n_+(a_1 + e)$ и $\pi_2(a_2 + e_1)$ соответственно достаточно надежно. Оно основано на значениях ЭИ, близких к ЭИ соответствующих электронов в комплексах хрома, железа и рутения. Близки к ожидаемым и интегральные интенсивности этих полос. Относительно четырех первых полос можно сказать следующее.

1) Первая полоса несомненно обусловлена ионизацией электронов d-орбитали (см. рассуждения относительно первой полосы в $Ru(AAX)_3$).

2) Полоса с максимумом 8.15 эВ и плечом при 8.35 эВ соответствует ионизации $\pi_3(a_2)$- и $d(a_1)$-МО. Подтверждением этого являются изменения ЭИ при замещении атома γ-H на галоген: $\pi_3(a_2)$-полоса практически не меняет своего положения при замещении, что имеет место в спектрах всех исследованных нами *трис*-β-дикетонатов. Причина этого лежит в компенсации индуктивного эффекта эффектом $n_{Hal} - \pi_3$-сопряжения. Полоса, отнесенная нами к $d(a_1)$-ионизации, при замещении сдвигается в область более высоких ЭИ (на 0.2 эВ), что также характерно для β-дикетонатов.

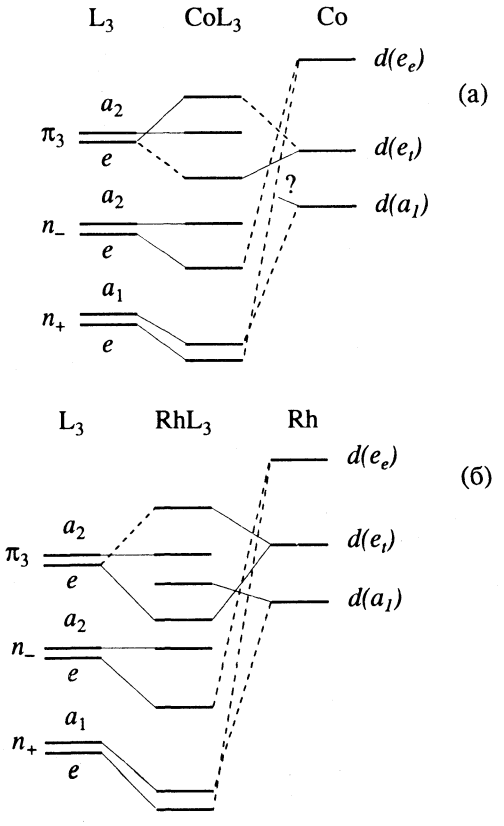


Рис. 4. *Корреляционная диаграмма энергетических уровней $Co(AAX)_3$ (а) и $Rh(AAX)_3$ (б).*

3) Оставшаяся полоса с ЭИ, равной 8.77 эВ, сопоставлена с ионизацией электронов $\pi_3(e)$-МО. При замещении она ведет себя подобно первой полосе. Это, вероятно, обусловлено тем, что d (e_t)- и $\pi_3(e)$-орбитали значительно перемешаны и мезомерный эффект для π_3-МО уже не компенсирует более сильный индуктивный эффект при γ-галогензамещении.

С учетом выявленных выше для комплексов железа, рутения и родия закономерностей изменения электронной структуры при замене комплексообразователя и γ-замещении можно попытаться провести интерпретацию спектров $Co(AAX)_3$.

1) Следует ожидать (рис. 4), что ЭИ d-электронов Co будут выше, чем Rh (и выше, чем ЭИ d-электронов Fe). По этой причине отнесение первой полосы в спектре $Co(AA)_3$ к d-ионизации маловероятно, так как сложно объяснить факт близости ЭИ d-электронов Co и Rh при существенном различии их пространственных конфигураций. Поэтому более вероятным является утверждение о том, что d-полоса (полосы) лежит в области больших ЭИ, чем 7.51 эВ. Первая полоса в таком случае может быть связана с ионизацией $\pi_3(e)$-МО, дестабилизированной относительно орбитали $\pi_3(a_2)$ вследствие взаимодействия с нижележащей $d(e_t)$-АО.

2) Исследование γ-замещенных *трис*-ацетилацетоната кобальта [2] не дает весомых аргументов для отнесения полос вследствие малых изменений величин ЭИ, тем не менее, можно утверждать, что вторая полоса в спектре $Co(AAX)_3$ обязана своим происхождением ионизации $\pi_3(a_2)$-МО. Это вытекает из характерного для π_3-МО измене-

ния ЭИ при γ-галогензамещении (неизменность или понижение энергии ионизации $\pi_3(a_2)$-МО и слабо перемешанной с *d*-АО орбитали $\pi_3(e)$). В пользу отнесения полосы с энергией ионизации 8.05 эВ к $\pi(a_2)$-МО свидетельствует и увеличение ЭИ этой полосы от $Co(AAX)_3$ к $Rh(AAX)_3$ вследствие усиления ковалентности связей M–L (табл. 2).

3) Третья полоса в спектрах $Co(AAX)_3$ может быть отнесена к ионизации *d*-электронов кобальта ($d(e_t)$, $d(a_1)$ либо $d(e_t) + d(a_1)$). Подтверждением этому может служить бóльшая, чем для π_3-орбиталей, ее стабилизация при γ-замещении, так как здесь не происходит компенсации индуктивного эффекта мезомерным.

Предложенная интерпретация отражает общие тенденции, установленные для широкого ряда β-дикетонатов и, на наш взгляд, более верно отражает истинное положение вещей, чем, например, интерпретация, основанная на изменениях при переходе от He(I)- к He(II)-излучению [5]. Увеличение интенсивности первой полосы в He(II)-спектре позволило авторам отнести эту полосу к ионизации *d*-электронов Co. Однако здесь следует говорить скорее об увеличении относительной интенсивности всей группы из трех плохо разрешенных полос, чем какой-либо из них. Это может быть связано как с недостаточным разрешением спектров, так и с заметным вкладом *d*-АО кобальта в $\pi_3(e)$-МО (что согласуется с нашей интерпретацией). О неоднозначности подобных критериев отнесения могут свидетельствовать и He(I) – He(II)-спектры $M(HB\text{-}(pz)_3)$ [6], в которых установлено увеличение относительной интенсивности $\pi(pz)$-полосы по сравнению с полосой неподеленной пары азота при переходе от He(I)- к He(II)-излучению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Устинов А.Ю., Акопян М.Е.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1811.
2. *Brittain H.G., Horozoglu G., Baker A.D.* // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 1979. V. 16. N. 1/2. P. 107.
3. *Клейменов В.И., Лопатин С.Н., Акопян М.Е., Устинов А.Ю.* // ПТЭ. 1990. № 2. С. 143.
4. *Evans S., Hamnett A., Orchard A.E., Lloyd D.R.* // Disc. Faraday Soc. 1972. V. 54. P. 227.
5. *Van Dam H., Oscam A.* // J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom. 1979. V. 17. P. 353.
6. *Bruno G., Ciliberto E., Fragala I., Granozzi G.* // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 48. P. 61.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.1,13

ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

© 1993 г. Л. М. Дягилева

Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете

Поступила в редакцию 03.03.92 г.

Обобщены сведения по физико-химическим свойствам металлоценов, определяющим их использование в качестве исходных веществ для получения неорганических покрытий методом химического осаждения из газовой фазы. Описаны способы осаждения металлических, металл-карбидных и металл-оксидных покрытий по реакции разложения металлоценов в статической и динамической системах в вакууме, в инертной, восстановительной и окислительной средах.

К настоящему времени разработаны теоретические и технологические основы процесса получения неорганических материалов методом химического осаждения при разложении газообразного металлоорганического соединения (МОС) [1, 2]. Общая схема химического осаждения покрытий из термически разлагающегося газообразного МОС записывается следующим образом:

$$ML_n(к) \xrightarrow{T} ML_n(г),$$

$$ML_n(г) \xrightarrow[\text{подложка}]{T} ML_n(а),$$

$$ML_n(а) \xrightarrow{T} M(а) + nL(а),$$

$$nL(а) \longrightarrow \text{Продукты}.$$

Здесь (к), (г), (а) – конденсированное, газообразное и адсорбированное состояния. Эта последовательность физических и химических стадий наряду с процессами диффузии и теплопередачи составляет существо процесса осаждения из МОС. Целевой же продукт М(а) является результатом гетерогенной химической реакции. Обзор существующих способов и приемов по выделению неорганического продукта М из МОС сделан в работе [2].

Потенциальная пригодность МОС и требования к ним как к исходным соединениям для получения пленок и покрытий сформулированы в работах [1, 2]. Согласно этим требованиям, исходное МОС должно обладать высокой летучестью, переходить в паровую фазу без разложения, выделять при распаде газообразные продукты, легко удаляемые с осаждаемой твердой фазы, и, наконец, быть доступным для потребителя и экологически безопасным (нетоксичным, невзрывоопасным и т.д.).

Циклопентадиенильные соединения 3*d*-ряда металлов имеют подобную молекулярную структуру (близкие величины длин связей и углов между ними), близкие температуры плавления (табл. 1), а также одинаковый тип сэндвичевой связи с существенной ковалентной составляющей (одинаковое разделение зарядов между металлом и циклопентадиенильным лигандом для всех металлоценов [8]). Однако эти соединения существенно различаются по термической устойчивости.

Летучесть, как основное свойство вещества, определяющее его пригодность в качестве исходного для получения покрытий, была изучена для ряда металлоценов (табл. 2):

$$\lg p[\text{Па}] = A - B/T. \qquad (1)$$

Величины энтальпий парообразования соединений ML_n зависят от состава молекулы, ее молекулярной структуры и межмолекулярных взаимодействий типа L ... L, L ... M и M ... M в конденсированном состоянии [15]. В свою очередь вклад межмолекулярных взаимодействий в величину энтальпии парообразования зависит от степени экранирования атома металла лигандами. Металлоцены 3*d*-ряда металлов мономерны в паровой фазе, а рутеноцен и осмоцен наряду с мономерными имеют и некоторую долю димерных молекул [16]. Имея небольшие теплоты сублимации [9, 13], металлоцены обладают заметным равновесным давлением насыщенного пара уже при комнатной температуре и переходят в пар без разложения.

Как показал анализ соответствующих термодинамических данных [17], разложение металлоценов преимущественно должно проходить путем разрыва связи металл–циклопентадиенил как наиболее слабой по сравнению со связями внутри пятичленного кольца. Этот факт наряду с высокой летучестью циклопентадиенильных соединений переходных металлов предопределяет их использование в качестве источников для осаждения чистых металлов, не загрязненных углеродом.

Известно, что твердые продукты распада ферроцена и ряда других металлоценов в закрытой системе представляют собой полимерные образования, содержащие металл, углерод, водород,

Таблица 1. Структурные параметры (r, Å) молекул Cp_2M в газовой фазе и температуры плавления ($T_{пл}$, K)

M	r(M–C)	r(M–ПК)	Δr(M–C)	$T_{пл}$
Fe	2.064 [3 - 5]	1.650 [7] 1.659 [5]	0.062 [4]	445
V	2.280 [4]	1.928 [4]	0.058 [4]	441
Cr	2.169 [4]	1.798 [4]	0.078 [4]	446
Co	2.119 [6]	1.739 [6]	0.082 [6]	447.5
Ni	2.196 [4, 5]	1.760 [7] 1.810 [5]	0.084 [4]	445
Mn	2.383 [4]	–	0.135 [4]	445
Ru	2.210 [5] 2.196 [3]	1.840 [5]	–	479.1
Os	2.220 [5]	–	–	506.7

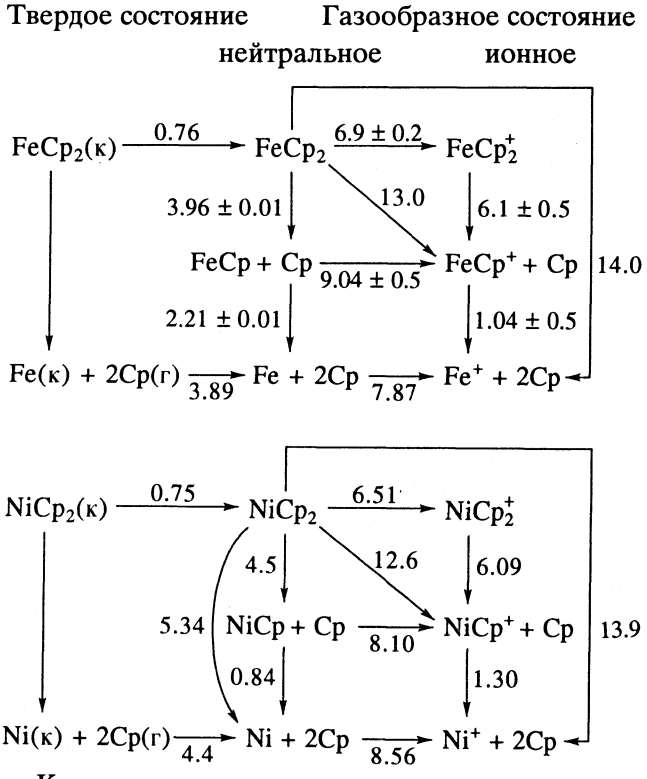
Примечание. Величина r(M–ПК) – расстояние от M до плоскости кольца. Значения r(C–C) для Cp_2Fe [3], Cp_2V [4], Cp_2Cr [4], Cp_2Ru [3] равны соответственно 1.440, 1.484, 1.431, 1.139 Å; значения r(C–H) для Cp_2Fe и Cp_2Ru – 1.104 [3] и 1.130 Å [4].

получающиеся в результате дегидрирования циклопечтадиенильных колец и последующей конденсации металлосодержащих фрагментов, обедненных водородом [1, 16]. При высоких температурах в твердых продуктах пиролиза ферроцена обнаружен карбид железа Fe_3C [16]. Углеродистые загрязнения были также обнаружены в никельсодержащих продуктах пиролиза никелоцена [18]. В продуктах распада циклопентадиенильных соединений марганца, титана, ванадия наряду с металлом присутствуют карбиды металлов [1, 19]. Твердые продукты пиролиза ванадоцена (823 K) и манганоцена (723 K) в вакуумированной запаянной ампуле содержат соответственно (%): C – 66.5, H – 3.3, V – 30.2 и C – 59.2, H – 3.6, Mn – 37.0 [19].

Осаждение чистых металлов возможно в условиях, исключающих вторичные реакции (дегидрирование, распад циклопентадиена и углеводородов), а именно, небольшая глубина разложения металлоцена, относительно низкие температуры и непрерывное удаление летучих продуктов из зоны разложения.

Установлена возможность получения тонких пленок железа (600 Å) и никеля (3000 Å) методом химического осаждения в высоком вакууме (5×10^{-5} гПа) при пиролизе газообразных ферроцена и никелоцена [17]. Осаждение проводилось в цельнопаянной стеклянной аппаратуре. Железное покрытие наносилось на никелевые подложки при температурах 763 - 873 K при непрерывном потоке пара ферроцена через камеру осаждения в течение трех часов. Никелевая пленка получена аналогично на подложках из нержавеющей стали при разложении никелоцена выше 823 K в течение 3 - 6 ч. Ниже этой температуры покрытия не наблюдалось. В статических условиях при постоянном давлении металлоцена (т.е. при выключенном насосе) осаждались пленки черного цвета в виде отдельных пятен на подложке, тогда как при постоянном вакуумировании реактора железные и никелевые пленки имели серый цвет, были однородны по составу и структуре и имели хорошее сцепление с поверхностью подложки. Сделано заключение об образовании чистых железа и никеля, однако наличие кислорода, углерода и водорода в пленках не определялось. Проведен термодинамический анализ процесса осаждения при газофазном разложении ферроцена, никелоцена и кобальтоцена, дающий теоретическое обоснование возможных путей распада [17] (см. схему).

Схема термодинамических циклов распада ферроцена и никелоцена [17]



Каталитически активные железные покрытия получены при газофазном разложении в вакууме (13 Па) при 723 - 923 K ряда ферроценовых соединений (ферроцен, моно- и диацетилферроцен, диэтилферроцен) [20]. Показано, что характер морфологии поверхности железного слоя определяет каталитическую активность железа, нанесенного на тот или иной носитель (Al_2O_3, SiO_2, цеолиты). Наибольшую активность проявляют покрытия, имеющие большое количество искривленных глубоких микропор. При разложении диацетилферроцена на подложке из нержавеющей стали при нагреве испарителя до 433 - 443 K и подложки до 1073 K образуются железные "усы" диаметром

Таблица 2. Давление пара металлоценов Cp_2M и коэффициенты уравнения (1)

№	M	ΔT, K	A	B	p(298 K), Па	Литература
1	V	323 - 338	9.0	3000	0.073	[9]
2	Cr	290 - 312	11.7	3590	0.400	[9, 10]
3	Co	297 - 323	11.6	3740	0.126	[9, 10]
4	Fe	280 - 320	12.6	3768		[9]
5	Fe	295 - 303	12.8	3830	0.966	[11]
6	Fe	300 - 446	9.73	2470	0.910	[12, 13]
7	Fe	463 - 563	12.39	3680		[12]
8	Ni	353 - 419	(27.52 - 5.03 lg T)	4438	1.480	[13]
9	Ru	356 - 370	15.82	5170	0.191	[13]
10	Mn	298 - 525	12.70	3780	1.064	[14]
11	Mn	–	8.05	2615	–	[14]

Примечание. Соединения 1 - 6, 8 - 10 находятся в твердом агрегатном состоянии, соединения 7 и 11 – в жидком; ΔT – интервал температур.

0.5 - 1.0 мкм и длиной до 14 мкм [20]. Сообщается об осаждении железного покрытия на холодном катоде в электростатическом поле путем высокочастотной ионизации паров ферроцена [21].

В отличие от осаждения пленок и покрытий при разложении металлоценов в вакууме металлизация в потоке водорода представляет собой реальный путь для получения чистых металлов, незагрязненных углеродом. Подавлением реакций дегидрирования в избытке водорода получены пленки чистых металлов – железа, никеля, кобальта, рутения [1].

Распад 1,1'-диэтилферроцена в потоке гелия при атмосферном давлении и температуре 673 K сопровождается образованием сшитого полимера, в котором звенья $C_5H_4FeC_5H_4$ соединены между собой углеводородными цепочками [22]. Замена гелия водородом в тех же экспериментальных условиях приводит к образованию металлического α-железа.

Никелоцен и кобальтоцен были использованы для получения металлических покрытий как при пониженных давлениях [17], так и при атмосферном давлении в потоке водорода [23, 24]. В присутствии водорода температура осаждения кобальта [23] и никеля [25] снижается. Разложение никелоцена и его алкильных производных в присутствии водорода заметно протекает в газовой фазе уже при 373 K, а в жидкой фазе – при 353 K. При гидрировании никелоцена и диизопропилникелоцена в потоке азота при атмосферном давлении и температуре 473 - 493 K получены тонкие никелевые пленки на стекле, керамике, меди и сыпучих материалах [25].

Блестящие никелевые пленки получали термораспадом дициклооктадиенилникеля в вакууме при 473 K [26]. При этом образуется никелевое покрытие, содержащее 2.2 масс.% углерода. В присутствии паров йода температура разложения реагента снижалась до 333 K, при этом содержание углерода в пленке уменьшалось до 1 масс.%.

Предложен способ нанесения никелевых покрытий разложением никелоцена в среде водорода в статических условиях [27]. Степень использования никелоцена при осаждении металла на активированные палладием подложки при 473 K составляет 90%, а содержание никеля в покрытии изменяется от 99 до 83% при изменении температуры металлизации от 453 до 593 K. Пленки никеля толщиной от 0.1 до 0.5 мкм наносились на подложки при 493 - 523 K. Прокаливание их при температуре 673 K в вакууме приводило к увеличению прочности сцепления. Полученные пленки хорошо паялись и поддавались сварке. Рентгеноструктурные исследования никелевых пленок, полученных пиролизом никелоцена в присутствии водорода в статических и проточных условиях в интервале температур 453 - 613 K, показали наличие кристаллического никеля.

Исследован процесс осаждения никеля при термораспаде никелоцена в восстановительной азотно-водородной среде при атмосферном давлении [28]. Транспорт паров никелоцена осуществляли азотом, а водород, во избежание преждевременного восстановления никеля из металлоцена, вводили непосредственно в реактор. В отсутствие водорода скорость осаждения низка, покрытие содержит значительные количества углерода. Введение водорода снижает температуру осаждения с 573 до 453 K и увеличивает скорость осаждения. Получаются компактные блестящие покрытия, не содержащие углерода. Изучение поверхности роста осажденных никелевых пленок методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что она представляет собой совокупность сросшихся куполообразных образований микронных размеров. Более мелкие зер-

на образуют сросшийся каркас, на котором расположены более крупные шарообразные частицы. Последние, согласно электронографии, не являются моноблочными зернами, а состоят из множества отдельных кристаллитов.

В работе [29] показана возможность нанесения никелевых покрытий на активированные подложки разложением никелоцена в потоке водорода. При скорости потока водорода 40 мл/мин и температуре испарителя 353 K скорость роста никелевой пленки составила 3.4; 4.1; 5.2; 6.2 мкм/ч при 393, 413, 433 и 453 K соответственно.

Разложением диизопропилникелоцена при 673 K в потоке гелия при атмосферном давлении на мелкодисперсном кварце получено никелевое покрытие черного цвета толщиной 2 - 5 мкм [30]. Покрытие было рентгеноаморфным, элементный состав его не определялся. Осаждение пиролитического никеля было проведено в две стадии. На первой стадии осаждение предварительного слоя пиролитического никеля проводилось в статических условиях в запаянной ампуле, наполненной кварцем и парами диизопропилникелоцена при температуре 673 K в течение часа, после чего летучие продукты пиролиза алкилникелоцена откачивались из системы вакуумным насосом в течение двух часов при 723 K. На второй стадии металлизация предварительно покрытого кварца осуществлялась в проточной системе путем многократного разложения диизопропилникелоцена в потоке гелия при 673 K. По данным металлографического анализа полученный пиролитический никель равномерным слоем покрывал зерна носителя.

Гидрированием паров кобальтоцена на активированных хлоридом палладия поверхностях стекла и керамики при 423 - 623 K получены хорошо паяющиеся кобальтовые покрытия с удовлетворительной прочностью сцепления с основой. Хорошо паяющиеся кобальтовые покрытия на стекле и керамике получены также разложением паров диэтилкобальтоцена в среде водорода при 513 - 673 K [23]. Блестящие пленки толщиной 0.1 мкм, осажденные при 623 K, содержали 98.4% кобальта.

Чистый металлический рутений (99.99%) получали пиролизом рутеноцена при 868 K в потоке водорода [31]. Рутений был идентифицирован дифракцией рентгеновских лучей. Однако при исследовании возможности получения пленок рутения и смешанных пленок $Ru–RuO_2$ в работе [32] было сделано заключение, что при разложении рутеноцена при 773 - 1073 K в потоке водорода осаждения пленки не наблюдается вообще. При пиролизе рутеноцена в присутствии кислорода образуются смешанные пленки $Ru–RuO_2$. Наилучшие же рутениевые пленки получены при разложении $Ru_3(CO)_{12}$ при 573 K в вакууме. Толщина полученных пленок составляла от 700 до 2500 Å.

Рутеноцен перспективен для получения рутениевых пленок, так как стабилен на воздухе, нетоксичен, достаточно летуч (температура сублимации 373 K при 0.13 гПа), выпускается в промышленном масштабе [31]. Применение рутеноцена запатентовано для получения слоистых резисторов и для нанесения окисных и металлических покрытий на многослойные электроды, а также в качестве присадки для жидких кристаллов [31]. Осмоцен также рекомендуется как присадка для жидких кристаллов и для получения чистого осмия [31].

При высокотемпературном распаде циклопентадиенильных соединений титана Cp_2Ti, Cp_2TiCl_2 и Cp_2TiR_2 (R = H, Me, Ph) образуется карбид титана TiC или смесь карбида титана с аморфным углеродом [33]. Смесь карбида металла с углеродом обнаружена также при пиролизе манганоцена и ванадоцена.

Пленки TiC на твердосплавной основе получены из газовой фазы при пиролизе циклопентадиенильных соединений титана Cp_2TiCl_2, $Cp_2Ti(C_6H_5)_2$, $Cp_2Ti(CH_3)_2$, устойчивых к кислороду и влаге воздуха [34]. Осаждение пленки карбида титана осуществлено в токе водорода (давление водорода 133 - 400 Па) при температуре 1223 - 1323 K. Увеличение скорости потока водорода (2 - 15 л/ч) через реактор способствовало уменьшению сажеобразования и улучшению равномерности покрытия. Рентгенографические исследования подтвердили существование однофазного поверхностного слоя TiC с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl. Лучшие покрытия получены из Cp_2TiCl_2.

Карбид-углеродные покрытия монокристаллов алмаза и корунда получены при терморазпаде паров Cp_2TiCl_2 в среде водорода [35]. В области концентраций Cp_2TiCl_2 до начала интенсивного гомогенного зародышеобразования формируются плотные гладкие пленки светло-серого цвета. Ростовая поверхность в этом случае представляет собой совокупность куполообразных образований, расположенных на гладкой поверхности пленки. При концентрации Cp_2TiCl_2 выше начала интенсивного гомогенного зародышеобразования образуются рыхлые покрытия черного цвета. В покрытии наряду с карбидом титана методом оже-спектроскопии обнаружен свободный углерод, а также следы хлора.

Твердые продукты распада Cp_2ZrR_2, полученные при температурах до 500 K, черного цвета, чувствительны к кислороду и влаге [36]. По данным ИК-спектрометрии пленки содержат в своем составе группы C_5H_5 и C_5H_4, структура $(C_5H_5)_2Zr$ при этом не сохраняется. Карбид циркония при низких температурах обнаружен не был. Структура карбида или карбогидрида циркония была обнаружена в продуктах распада Cp_2ZrR_2 при температурах выше 1173 K [36].

Итак, несмотря на то, что возможность использования металлоценов для получения неорганических покрытий запатентована с момента открытия этих соединений, сколь-нибудь широкого развития метод осаждения покрытий разложением металлоценов не получил до сих пор. Причиной тому является не только отсутствие для продажи широкого ассортимента металлоценов, но и недостаточная изученность физико-химических свойств и, особенно, механизма распада данных МОС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. М.: Наука, 1981. 322 с.
2. *Домрачев Г.А., Суворова О.Н.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 9. С. 1671.
3. *Haaland A., Nilson J.E.* // Acta chem. Scand. 1968. V. 22. N. 8. P. 2657.
4. *Gard E., Haaland A., Novak D.P. et al.* // J. Organomet. Chem. 1975. V. 88. N. 2. P. 181.
5. *Turnbull A.G.* // Austral. J. Chem. 1967. V. 20. N. 10. P. 2059.
6. *Almenningen A., Gard E., Haaland A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1976. V. 107. N. 3. P. 273.
7. *Begun G.M., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N. 6. P. 2271.
8. *Гринвальд И.И.* Исследование зарядового распределения в молекулах металлоценов методами колебательной спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1981. 30 с.
9. *Тельной В.И.* Термохимия органических соединений переходных металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1982. 30 с.
10. *Кирьянов К.В.* Термохимия циклопентадиенильных соединений переходных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1977. 18 с.
11. *Edwards J.W., Kington G.L.* // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. N. 475. P. 1323.
12. *Уилкинсон Д., Коттон Ф.* // Успехи химии. 1962. Т. 31. № 7. С. 839.
13. *Turnbull A.G.* // Austral J. Chem. 1967. V. 20. N. 12. P. 2757.
14. *Wilkinson D., Cotton F.A., Birmingham I.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. V. 2. P. 95.
15. *Захаров Л.Н., Домрачев Г.А., Севастьянов В.Г., Краснодубская С.В.* // Металлоорг. химия. 1988. Т. 1. № 3. С. 627.
16. *Баркатин А.А.* Термодинамика дициклопентадиенилов α-элементов и термораспад некоторых их производных: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БТИ, 1982. 18 с.
17. *Stauf G.T., Driscoll D.S., Dowben P.A. et al.* // Thin. Solid Films. 1987. V. 153. Compl. P. 421.
18. *Schissel P., McAdoo D.J., Hedaya E. et al.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N. 11. P. 5061.
19. *Марьин В.П.* Реакции термораспада бис-циклопентадиенильных соединений переходных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1978. 18 с.
20. *Прохоров В.Н., Сыркин В.Г., Добрякова И.В. и др.* // Тез. докл. 5 Всесоюз. совещ. "Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов". М.: Наука, 1987. С. 38.
21. *Бондарь А.Д., Розен А.А.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 2. С. 495.
22. *Жук Б.В., Семенов Н.М., Домрачев Г.А.* // Журн. орг. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2562.
23. *Каплин Ю.А., Чернышова Л.С., Гусева Т.В. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 9. С. 1121.
24. *Каплин Ю.А., Белышева Г.В., Жильцов С.Ф.* // Журн. орг. химии. 1980. Т. 50. № 1. С. 118.
25. *Каплин Ю.А., Белышева Г.В., Чернышова Л.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 11. С. 1449.
26. *Слушков А.М., Петров Б.И., Домрачев Г.А.* // Тез. докл. 4 Всесоюз. конф. "Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов". М.: Наука, 1983. С. 83.
27. *Кайлин Ю.А., Чернышова Л.С., Чеснокова М.М.* // Там же. С. 84.
28. *Андреев О.Н., Беспалько О.П., Марьин В.П.* // Металлоорг. химия. 1988. Т. 5. № 1. С. 1184.
29. *Каплин Ю.А., Чернышова Л.С., Бортников Г.Н.* // Химия элементоорганических соединений. Межвуз. сб. / Горький: Изд. ГГУ, 1986. С. 78 - 80.
30. *Дягилева Л.М., Цыганова Е.И., Александров Ю.А.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1264.
31. *Рубежов А.В.* // Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий / Под ред. Г.А. Разуваева. М.: Наука, 1986. С. 95 - 103.
32. *Green M.L., Gross M.E., Papa L.E.* // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N. 11. P. 2677.
33. *Латяева В.Н., Вышинская Л.И., Марьин В.П.* // Журн. орг. химии. 1976. Т. 46. № 3. С. 628.
34. *Вышинская Л.И., Марьин В.П., Латяева В.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 10. С. 2166.
35. *Столяров Е.В., Бондаренко В.П., Красовский А.И.* // Тез. докл. 4 Всесоюз. конф. "Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов". М.: Наука, 1983. С. 29.
36. *Разуваев Г.А., Вышинская Л.И., Марьин В.П.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 827.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45:541.6:547.551

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕТИКО-ИНФОРМАЦИОННЫХ ИНДЕКСОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ ГАЛОГЕНМЕТАНОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

© 1993 г. **В. В. Кутаров, Б. М. Кац**

Научно-исследовательский институт физики при Одесском государственном университете им. И.И. Мечникова

Поступила в редакцию 20.03.92 г.

Для группы галогенметанов получена расчетная зависимость теплот адсорбции на графитированной термической саже от индекса Руврэ. Обнаружено согласие результатов расчета с имеющимися в литературе данными со средним квадратическим отклонением $\sigma = \pm 4.8\%$.

В последнее время при исследовании процессов разделения в качестве определяющих факторов все чаще используются различные теоретико-информационные индексы, которые позволяют находить корреляции для расчета и прогнозирования адсорбционных и хроматографических параметров различных веществ [1 - 4].

В данной работе была рассмотрена возможность использования теоретико-информационных индексов различного способа конструирования для нахождения взаимнооднозначного соответствия с теплотами адсорбции ряда галогенметанов на графитированной термической саже.

Молекулярные графы рассматриваемых сорбатов имеют следующий вид:

$CH_mHal_{(4-m)}$, где Hal = F, Cl, Br.

Особенностями рассматриваемого множества молекулярных графов являются:

1) небольшое число атомов, составляющих молекулу – всего пять атомов;

2) большое число гетероатомов в молекуле – от трех до пяти гетероатомов.

Очевидно, что для топологических графов рассматриваемых молекул теряет смысл применение таких топологических индексов, как индекс Винера (число цепей) и индекс Рандича (число связности). Поэтому нами была также рассмотрена возможность использования топологических индексов, основанных на симметрии окрестностей. При этом информационное содержание графа, в расчете на одну вершину, рассчитывается по следующему уравнению [3]:

$$IC_k = -\sum p_i \log_2 p_i, \qquad (1)$$

где p_i – вероятность того, что выбранный случайным образом элемент множества A (множество вершин графа) будет находиться в i-ом подмножестве; k – порядок окрестности. Однако информационное содержание графа (IC_k), рассчитанное для окрестности нулевого порядка (IC_0), не обладало достаточной дискриминирующей способностью, а при $k > 0$ наблюдалось вырождение индекса IC_k (табл. 1). Эти данные подтверждают имеющиеся в литературе сведения о затруднительности применения чисто топологических индексов к гетероатомным системам [5, 6]. Далее, при определении количественных корреляций структура–свойство для адсорбции галогенметанов на графитированной термической саже нами были использованы вершинно- и реберно-взвешенные графы [6]. В принципе, такого рода графы сводятся к обычным, топологическим, когда отсутствуют весовые коэффициенты вершин и ребер.

По аналогии с [6], диагональные элементы матрицы расстояний для вершинно- и реберно-взвешенного графа определяли следующим образом:

$$d_{ii} = 1 - z_{\min}/z_i, \qquad (2)$$

где $z_{\min}$ и z_i – число всех электронов (валентных и внутренних оболочек) для атома с их минимальным числом в данной группе и атома i соответственно.

Недиагональные элементы матрицы расстояний графов определялись как

$$d_{ij} = \sum_n \varphi_n, \qquad (3)$$

где суммирование проводится по всем n (n = 1, 2, 3, ...), причем параметр φ_n рассчитывается по соотношению:

$$\varphi_n = \frac{1}{b_n}\frac{(z_{\min})^2}{z_i z_j}, \quad b_n = \begin{cases} 1 \text{ (простая связь)} \\ 2 \text{ (двойная связь)}, \\ 3 \text{ (тройная связь)} \end{cases} \qquad (4)$$

где z_j – число всех электронов атомов, соединенных данной связью.

Результаты расчета величин d_{ii} и d_{ij} приведены в табл. 2. На основании этих величин для всех ге-

Таблица 1. Индексы молекулярных графов IC_0, индексы R и теплоты адсорбции ΔU, рассчитанные по формуле (6) и ПМС-методом

№	Адсорбат	IC_0	R	ΔU, кДж/моль	
				ПМС-метод	формула (6)
1	CF_4	0.72	4.43	18.3	20.5
2	CF_3H	1.37	3.70	18.2	19.5
3	CF_2H_2	1.52	2.96	16.8	17.4
4	CFH_3	1.37	2.33	15.3	16.5
5	$CClF_3$	1.37	4.44	24.7	21.6
6	$CClF_2H$	1.92	3.75	24.4	24.6
7	CCl_2FH	1.92	3.80	30.2	29.7
8	CCl_2F_2	1.52	4.53	30.5	30.7
9	CCl_3F	1.37	4.55	36.2	32.8
10	$CClH_3$	1.37	2.28	21.8	21.6
11	$CBrH_3$	1.37	2.31	24.2	24.6
12	CBr_2F_2	1.52	4.58	35.3	35.8
13	$CBrFH_2$	1.92	4.55	33.0	32.8
14	$CBrF_3$	1.37	4.50	27.1	27.6
15	$CBrFH_2$	1.92	3.04	26.0	25.6
16	$CBrF_2H$	1.92	3.77	27.0	26.6
17	CBrFClH	2.32	3.82	32.0	31.8
18	CBr_2FH	1.92	3.85	31.0	34.8
19	$CBrCl_2F$	1.92	4.60	39.0	37.9
20	CBr_2ClF	1.92	4.63	41.0	40.9
21	CBr_3F	1.37	4.65	43.0	42.9
22	$CClFH_2$	1.92	3.01	23.0	22.6
23	CBr_2ClH	1.92	3.90	41.0	39.9
24	$CBrCl_2H$	1.92	3.87	38.0	36.8
25	$CBrClH_2$	1.92	3.09	32.0	30.7
26	CBr_3H	1.37	3.92	43.0	44.0

Таблица 2. Диагональные d_{ii} и недиагональные d_{ij} элементы матрицы расстояний графов для различных атомов и их связей в молекулах галогенметанов

Атом	d_{ii}	Связь	d_{ij}
Водород	0	C–H	0.167
Углерод	0.833	C–F	0.018
Фтор	0.889	C–Cl	0.009
Хлор	0.941	C–Br	0.005
Бром	0.971		

тероатомных графов нами был рассчитан индекс Руврэ R по следующей формуле:

$$R = \sum_i d_{ii} + \sum_{i>j} d_{ij}. \qquad (5)$$

В табл. 2 приведены рассчитанные по формуле (5) величины индекса Руврэ для галогенпроизводных метанового ряда.

На рис. 1 представлена зависимость теплот адсорбции от величины индекса Руврэ для галогенпроизводных метанового ряда. Четко видно, что все множество (по величинам индекса Руврэ) разбивается на четыре непересекающиеся подмножества, состоящих из молекулярных графов одинаковой химической природы: тригалоген-(I), дигалоген-(II), моногалоген-(III) и тетрагалогенметан (IV). Таким образом, определяющим, в данном случае, является индекс Руврэ, который можно использовать для описания теплот адсорбции галогенметанов с помощью следующего соотношения:

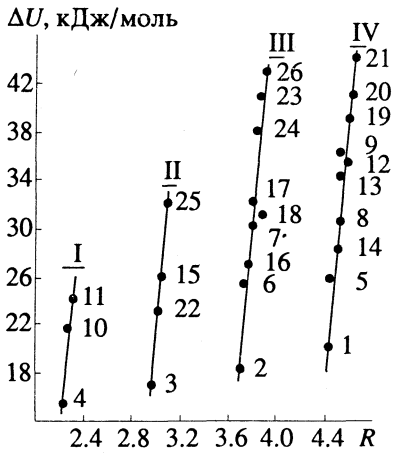


Рис. 1. *Зависимость теплот адсорбции от индекса Руврэ для различных групп галогенметанов. Обозначения галогенметанов те же, что и в табл. 1.*

$$\Delta U = 102[R - \Delta R(3 - m)] - 211, \qquad (6)$$

где $\Delta R = 0.72$ – расстояние между средними значениями индекса Руврэ каждого из подмножеств, m – число атомов водорода в молекуле.

Значения величин ΔU, рассчитанных по формуле (6), приведены в табл. 1. Сравнение этих значений с соответствующими величинами, рассчитанными ранее [7] методом ПМС, показывает, что они достаточно хорошо совпадают ($\sigma = \pm 4.8\%$).

Указанную зависимость (6) можно использовать для расчета теплот адсорбции других, не перечисленных в табл. 1, галогенметанов, которые очень важны для успешного решения проблем концентрирования, разделения и классификации этих соединений в окружающей среде [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voiikel Adam* // J. Chromatogr. 1991. V. 547. N. 1 - 2. P. 247.
2. *Bogdanov B.* // Croat. chem. acta. 1990. V. 63. N. 4. P. 671.
3. *Дмитриев И.С.* Молекулы без химических связей. Л.: Химия, 1980. 157 с.
4. *Яцимирский К.Б.* Применение теоретических графов в химии. Киев: Наук. думка, 1973. 157 с.
5. *Стрейвизер Э.* Теория молекулярных орбит. Для химиков-органиков. М.: Мир, 1956. 312 с.
6. *Motoc I., Balaban A., Mekenyan O., Bonchev D.* // Math. Chem. 1982. V. 13. P. 396.
7. *Буряк А.К., Березин Г.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1721.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.14:535.372:541.183.5

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННОГО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА НА ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1993 г. О. И. Якимова*, Л. А. Быковская, С. Г. Куликов**, А. М. Еременко*, А. А. Чуйко***

**Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев*

***Российская академия наук, Институт спектроскопии, Троицк*

Поступила в редакцию 22.05.92 г.

Обнаружена температурная зависимость процесса комплексообразования между антраценом (I) и N,N-диэтиланилином (II) в поверхностном слое аэросила. Установлено, что ограничение динамической подвижности молекул донорно-акцепторной пары при охлаждении препятствует тушению флуоресценции I третичным амином и формированию эксиплекса. На основании анализа изменений спектрально-кинетических характеристик флуорофора в присутствии II при 77 K сделано предположение о неравномерном распределении адсорбатов на поверхности. Показано, что образования межмолекулярных комплексов I - II, устойчивых в темновых условиях, не происходит, при понижении температуры эффективно стабилизируются агрегаты I; процесс агрегирования флуорофора обратим.

Применение метода низкотемпературной спектроскопии для исследования межмолекулярных взаимодействий способствует углублению знаний о влиянии среды на фотохимические и фотофизические свойства молекул флуорофоров, о процессах с высокими константами дезактивации, расширяет возможности контроля за их протеканием [1, 2]. Температура среды влияет на процессы комплексообразования, являющиеся начальными стадиями многих химических реакций, и помогает разделить их на протекающие в темновых условиях (1) и при фотовозбуждении (2):

$$A + D \begin{cases} \longrightarrow A^{\delta-}\ldots D^{\delta+} \xrightarrow{h\nu'} (A^{-}D^{+})^{*} & (1) \\ \xrightarrow{h\nu} A^{*} + D \longrightarrow (A^{\delta-}D^{\delta+})^{*} & (2) \end{cases}$$

где A – акцептор, D – донор электрона; A* и $(A^{\delta-}D^{\delta+})^{*}$ – возбужденные состояния флуорофора и эксиплекса (возбужденный комплекс с переносом заряда, являющийся неустойчивым в основном состоянии); $A^{\delta-}\ldots D^{\delta+}$ и $(A^{-}D^{+})^{*}$ – основное и возбужденное состояния комплекса с переносом заряда соответственно.

Понижение температуры ограничивает динамическую подвижность молекул, что приводит к стабилизации комплекса с переносом заряда $A^{\delta-}\ldots D^{\delta+}$, образованного по статическому механизму (схема (1)), одновременно препятствуя формированию эксиплекса по диффузионно-контролируемому механизму при фотовозбуждении (схема(2)). Например, для пары антрацен (I) и N,N-диэтиланилин (II) уменьшение температуры до 83 и 173 K приводит и исчезновению полосы флуоресценции эксиплекса в этанольном и гексановом растворах соответственно [3]. Различие температурных пределов регистрации авторы объяснили влиянием полярности среды на электронную структуру молекул флуорофора. При 77 K в замороженной матрице N,N-диметилароматических аминов взаимодействие с ароматическими углеводородами (антрацен, пирен, хризен и др.) уменьшается, поскольку переориентационные движения молекул в течение времени жизни возбужденного состояния флуорофора, необходимые для принятия геометрической конфигурации, соответствующей максимальному перекрыванию орбиталей при формировании эксиплекса, затруднены [4]. Вместе с тем, в замороженной матрице метилциклогексана тушение флуоресценции пирена триэтиламином [5] и II [5, 6] сопровождается образованием эксиплекса. Перенос электрона обусловлен сохранением подвижности компонентов донорно-акцепторных пар [5]. По мнению авторов [7], метилциклогексановая матрица обладает близко расположенными центрами с ориентациями, благоприятными для образования эксиплекса. Эффективное комплексообразование может быть связано также с уменьшением вероятности безызлучательных процессов дезактивации эксиплекса [6].

До настоящего времени роль поверхности твердого носителя в процессах формирования би-

молекулярных возбужденных комплексов при низких температурах не рассматривалась. Нами обсуждалось участие поверхности аэросила в протекании реакции переноса электрона между адсорбированными молекулами I и II при фотовозбуждении и влияние адсорбции на кинетику фотопроцессов мономера I и продукта его взаимодействия с третичным амином при комнатной температуре [8, 9]. Изучение этой реакции при низких температурах поможет выделить вклад статической (если это имеет место) и динамической составляющих в тушении и, в конечном итоге, выяснить механизм межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбатов при участии активных центров поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов, контроль за содержанием исследуемых веществ на поверхности аэросила ($s_{уд}$ = 260 м^2/г), предварительно термообработанного при 773 K, проводили по методикам, описанным в [9]. Флуоресценцию образцов возбуждали излучением импульсного азотного лазера ($\lambda_в$ = 337.1 нм), ослабленного светофильтрами, и регистрировали дифракционным спектрометром ДФС-24. Измерения проводили при 77 и 4.2 K. Кинетику затухания флуоресценции измеряли на приборе PRA-3000 ИФ АН Белоруссии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование межмолекулярного фотохимического процесса в поверхностном слое аэросила при охлаждении следует начинать с рассмотрения вопроса о влиянии температуры на спектральные характеристики адсорбированного I в отсутствие третичного амина. Спектр флуоресценции полиацена содержит четыре электронно-колебательные полосы (рис. 1, спектр 1). Адсорбция существенно не изменяет спектр при комнатной температуре регистрации по сравнению с измеренными в неполярных растворителях, что свидетельствует о слабом влиянии подложки на электронно-колебательные уровни адсорбата. Охлаждение до 77 K приводит к сужению линий и перераспределению интенсивности в колебательной структуре флуоресценции спектра I (рис. 2). Наблюдаемые спектральные эффекты связаны с изменением запаса внутренней энергии молекул адсорбата, вызванным понижением температуры.

Увеличение содержания I в поверхностном слое (0.66% от монослоя) при 77 K сопровождается незначительным батохромным смещением максимумов полос, уширением и возрастанием интенсивности полос в длинноволновой области спектра с частичной потерей колебательной структуры (рис. 2 и 3). Спектры возбуждения флуорофора при комнатной температуре регистрации на различных длинах волн в рассматриваемом концентрационном интервале покрытий совпадают, что свидетельствует о слабой дисперсионной связи I с активными центрами аэросила [8] и фиксации его на поверхности в виде мономера. Возрастание интенсивности 0–0-полосы флуоресценции при охлаждении образца с большим содержанием I (и совпадение по интенсивности с реабсорбированной при 77 K 0–0-полосой образца с меньшим содержанием I), диффузный характер спектра в целом, по-видимому, обусловлены неравномерностью распределения и агрегацией I с увеличением концентрации адсорбата, аналогично происходящему в замороженных концентрированных растворах [10, 11]. Исходя из этого возрастание интенсивности полос флуоресценции в области, начиная с 430 нм (рис. 2), связа-

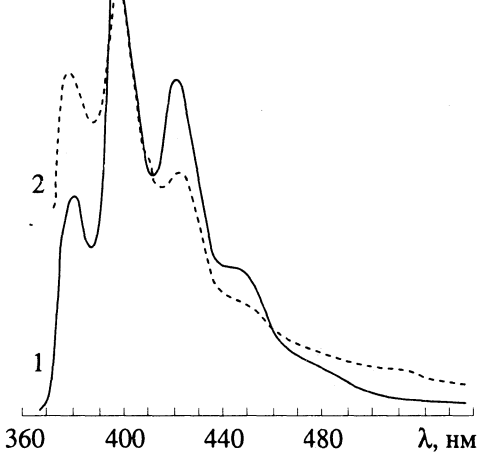


Рис. 1. *Спектры флуоресценции (298 K) адсорбированного на аэросиле антрацена (0.06% от монослоя) в отсутствие (1) и в присутствии (1% от монослоя) N,N-диэтиланилина (2).*

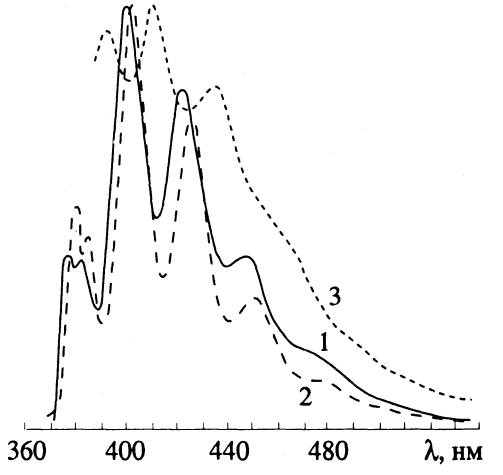


Рис. 2. *Спектры флуоресценции (77 K) адсорбированного на аэросиле антрацена (0.06% от монослоя) в отсутствие (1) и в присутствии 1% (2) и 100% от монослоя (3) N,N-диэтиланилина.*

но с излучением образовавшихся при охлаждении димеров I [11]. Мгновенные спектры с временной задержкой подтверждают процесс агрегирования I в поверхностном слое при 77 K с увеличением концентрации флуорофора.

Введение третичного амина в систему с адсорбированным на аэросиле I изменяет его спектр флуоресценции при комнатной температуре регистрации (рис. 1). Тушение излучения флуорофора сопровождается возрастанием интенсивности новой бесструктурной полосы в области 510 нм по мере увеличения концентрации II при возбуждении светом с длиной волны, соответствующей поглощению ароматического углеводорода. Длинноволновое излучение отнесено к флуоресценции эксиплекса, образованного вследствие протекания фотохимической реакции переноса электрона согласно схеме (2) [8, 9]. При 77 K интенсивность флуоресценции адсорбированного полиацена (0.06% от монослоя) в присутствии тушителя (1% от монослоя) уменьшается (рис. 2). По-видимому, при этой температуре на поверхности аэросила сохраняется некоторая подвижность молекул, достаточная для протекания процессов тушения, однако эффективность образования эксиплекса падает (рис. 1 и 2). Аналогично в работе [12] показано, что понижение температуры до 77 K подавляет образование динамических эксимеров пирена на покрытой деканолом поверхности силикагеля, в то же время вращательная подвижность адсорбатов на "сухой" поверхности кремнезема сохраняется [13].

Увеличение содержания II в адсорбционном слое приводит к дальнейшему длинноволновому смещению спектра флуоресценции I, уширению линий (рис. 2). Аэросил с адсорбированным третичным амином является для I новой средой, изменение полярности которой при 77 K вызывает батохромное смещение спектра [4, 5]. Совместное влияние охлаждения и высокой концентрации амина на поверхности ухудшает структурность спектра I вследствие деформации атомного скелета флуорофора, т.е. отклонения от планарности в возбужденном состоянии [3] и, возможно, агрегации полиацена. Возрастание интенсивности в области 460 - 540 нм (рис. 2) по сравнению со спектром для индивидуального I (рис. 2) при 77 K также связано с излучением образовавшихся при УФ-возбуждении I - II-комплексов. Обнаруженная зависимость времени жизни I от концентрации II свидетельствует о динамических процессах тушения, протекающих при 77 K на поверхности аэросила (табл. 1). Поскольку при 77 K трансляционная подвижность молекул ограничена [12, 13], можно предположить существование на поверхности специфических донорно-акцепторных пар, компоненты которых благодаря сохранению вращательно-колебательных степеней свободы взаимодействуют при возбуждении. Вероятность зарегистрировать эксиплекс при низ-

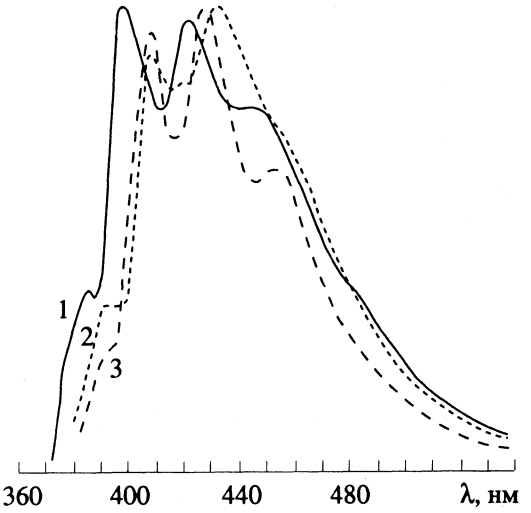


Рис. 3. *Спектры флуоресценции адсорбированного на аэросиле антрацена (0.66% от монослоя) в отсутствие (1) и в присутствии (100% от монослоя) N,N-диэтиланилина (2, 3); температура регистрации: 1, 2 – 77, 3 – 4.2 K.*

ких температурах возрастает с увеличением времени жизни флуорофора (например, пирен-N,N-диметиланилин в замороженных растворах [2, 5]). Малые времена жизни I в среде замороженного третичного амина, как считают авторы [5], являются причиной отсутствия процессов эксиплексообразования.

Монослойное покрытие поверхности аэросила II, как и в случае пористых кремнеземов [14], сглаживает неоднородность подложки, что при увеличении содержания I (0.66% от монослоя) приводит к конкуренции процессов агрегации флуорофора и специфического взаимодействия возбужденного мономера с третичным амином. В спектре флуоресценции (рис. 3) наблюдается батохромное смещение первых полос и практически совпадение спектральных областей, начиная с 460 нм, характерных для излучения агрегатов I и возбужденного межмолекулярного комплекса I - II. Введение третичного амина в поверхностный слой, по-видимому, способствует дополнительному формированию агрегатных пар I, излучающих в области 430 нм.

Таблица 1. Кинетические параметры затухания флуоресценции, рассчитанные в двухэкспоненциальном приближении, адсорбатов I (0.06% от монослоя) и I(0.06% от монослоя) – II (10% от монослоя) при 77 K

Адсорбат	$\lambda_{фл}$, нм	A_1	τ_1, нс	A_2	τ_2, нс
I	400	0.221	7.687	0.040	21.045
I - II	400	0.089	3.959	0.035	16.150
I - II	500	0.089	7.809	0.016	92.619

Охлаждение образца до 4.2 K улучшает разрешенность электронно-колебательной структуры спектра (рис. 3). Гипсохромное смещение максимумов полос, сужение линий вызвано понижением констант безызлучательной дезактивации флуорофора. Уменьшение интенсивности флуоресценции в области 460 - 540 нм при 4.2 K подтверждает наличие вклада в это излучение комплекса I - II при 77 K.

Таким образом, образования специфических пар I и II, обладающих стабильным основным состоянием в поверхностном слое аэросила, не происходит. При 77 K реакция переноса электрона между I и II протекает при фотовозбуждении между близко расположенными вследствие адсорбции молекулами, что достигается при небольших величинах покрытия адсорбатов вследствие гетерогенности носителя или при монослойном покрытии поверхности тушителем. Эффективность образования эксиплекса I - II в поверхностном слое аэросила по сравнению с комнатной температурой уменьшается. Образование эксиплекса при понижении температуры лимитируется скоростью переориентации молекул за время жизни возбужденного состояния флуорофора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 617 с.
2. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. Т. 2. 600 с.
3. *Vlahovici A., Ofenberg H.* // J. Luminescence. 1982 - 1983. V. 27. N. 4. P. 413.
4. *Mataga N., Ezumi K.* // Bul. Chem. Soc. Jpn. 1967. V. 40. N. 6. P. 1355.
5. *Nakashima N., Mataga N., Ushio F., Yamanaka C.* // Z. Phys. Shem. N.E. 1972. B. 79. S. 150.
6. *Вселюбская Г.В., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 22. № 2. С. 240.
7. *Mataga N., Ezumi K., Okada T.* // Mol. Phys. 1967. V. 10. N. 2. P. 201.
8. *Якимова О.И., Козик О.И., Еременко А.М.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2258.
9. *Yakimova O.I., Eremenko A.M., Chuiko A.A.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 218. P. 447.
10. *Болотникова Т.Н., Жуков В.А., Уткина Л.Ф., Шапошников В.И.* // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 5. С. 823.
11. *Глядковский В.И., Климова Л.А., Нерсесова Г.Н.* // Там же. 1967. Т. 23. № 3. С. 407.
12. *de Mayo P., Nataraian L.V., Ware W.R.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N. 16. P. 3526.
13. *Bauer-R.K., Borenstein R., de Mayo P. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N. 17. P. 4635.
14. Photochemistry in organized and constrained media / Ed. by V. Ramamurthy. N.Y.: VCH, 1991. P. 536.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.612.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ РАСТВОРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

© 1993 г. В. П. Красин

Московский автомобилестроительный институт

Поступила в редакцию 24.03.92 г.

Изложена методика расчета поверхностного натяжения и состава поверхности бинарных металлических расплавов с помощью уравнений квазихимической модели, позволяющая учесть существование ближнего упорядочения в объеме и на поверхности расплавов. Показано, что использование этой модели позволяет предсказывать возможные направления изменения формы изотерм поверхностного натяжения и зависимостей состава поверхности от состава расплава в системах с отрицательными отклонениями от идеальности. Проведено сравнение полученных зависимостей с результатами расчета по моделям регулярных и совершенных растворов и экспериментальными данными для систем Ni–Si и Cu–Al.

В настоящее время для расчета изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических расплавов используются различные модели, которые во многих случаях позволяют добиваться хорошего согласия с экспериментальными данными. Однако в системах со значительными отрицательными отклонениями от идеальности авторам этих моделей, как правило, приходится заранее постулировать существование в расплаве ассоциатов определенного состава [1, 2].

В настоящей работе без априорного установления состава возможных ассоциатов предпринята попытка с помощью методов статистической механики проследить, как влияет учет ближнего упорядочения на поверхностное натяжение и состав поверхности бинарных расплавов.

Упорядочение, которое можно рассматривать как отклонение от хаотического распределения атомов, естественным образом учитывается при использовании квазихимической модели для расчета термодинамических характеристик расплавов. При этом для сравнительных оценок удобно использовать широко распространенную в физической химии поверхностных явлений модель регулярного раствора, которая позволяет находить те же термодинамические характеристики при полностью хаотическом распределении атомов.

Не останавливаясь подробно на допущениях квазихимической модели и модели регулярного раствора [3], отметим некоторые их особенности, которые будут существенны для дальнейшего рассмотрения. Для обеих моделей характерно, что значения коэффициентов активности компонентов, а следовательно, и полная свободная энергия смешения бинарного раствора зависят от параметра u_{12} (называемого энергией взаимообмена), который описывается следующим уравнением:

$$u_{12} = \varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2,$$

где ε_{12}, ε_{11} и ε_{22} – энергии парных взаимодействий между разноименными и одноименными атомами двух сортов.

Пусть в некотором объеме находится N атомов расплава. Нетрудно убедиться, что если z – координационное число атомов[1], то в данном объеме находится $0.5zN$ пар атомов. При этом справедливо очевидное соотношение

$$0.5zN = N_{11} + N_{12} + N_{22},$$

где N_{11}, N_{22} и N_{12} – число пар одноименных и разноименных атомов в рассматриваемом объеме.

Существенным отличием двух рассматриваемых моделей является то, что если в модели регулярного раствора принимается допущение о полностью хаотическом распределении атомов, то в квазихимической модели число пар разноименных атомов N_{12} зависит от величины и знака энергии взаимообмена

$$N_{12} = N_{12}^{*}(1 - x_1x_2\lambda), \qquad (1)$$

где $\lambda = \exp(2u_{12}/kT) - 1$; N_{12}^{*} – число пар разноименных атомов при хаотическом распределении; x_1, x_2 – мольные доли компонентов в расплаве; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. В системах, где термодинамически более выгодным является образование связей

[1] Расплав рассматривается как раствор замещения, и пока все изложенное выше относится к объему расплава.

Таблица 1. Исходные данные для расчета изотерм поверхностного натяжения и состава поверхности расплавов Ni–Si и Cu–Al ($z = 12$, $z^\omega = 9$, $l = 0.75$)

Система	$\omega_1 \times 10^{-4}$	$\omega_2 \times 10^{-4}$	$\sigma_1 \times 10^3$	$\sigma_2 \times 10^3$	$-\Omega \times 10^{-4}$, Дж/моль	$-\lambda$	T, K
	м^2/моль		Н/м				
Ni–Si	3.52	4.66	1735	700	9.96	0.664	1823
Cu–Al	3.66	4.80	1340	810	2.9	0.345	1373

между разноименными атомами, т.е. имеют место отрицательные отклонения от идеальности, величины u_{12} и λ – отрицательны и в соответствии с (1) $N_{12} > N_{12}^*$.

Для расчета поверхностного натяжения и состава поверхности двухкомпонентных металлических расплавов использовалось уравнение Батлера и Жуховицкого [4]:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i}\ln\frac{a_i^\omega}{a_i}, \quad i = 1, 2, \qquad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение бинарного расплава; σ_i – поверхностное натяжение чистого жидкого металла i; ω_i – поверхность одного моля i-го компонента; a_i и a_i^ω – термодинамические активности i-го компонента в объеме и на поверхности расплава соответственно; R – универсальная газовая постоянная. Уравнения (2) удобно переписать в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i}\ln\frac{x_i^\omega}{x_i} + \frac{RT}{\omega_i}\ln\frac{\gamma_i^\omega}{\gamma_i}, \quad i = 1, 2, \qquad (3)$$

где x_i и x_i^ω – мольные доли i-го компонента в объеме и на поверхности расплава; γ_i и γ_i^ω – коэффициенты активности i-го компонента в объеме и на поверхности расплава.

Для модели регулярного раствора система уравнений (3), в соответствии с [4], преобразуется к виду:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i}\ln\frac{x_i^\omega}{x_i} + \frac{\Omega}{\omega_i}\left[l\left(1 - x_i^\omega\right)^2 - \left(1 - x_i\right)^2\right], \qquad (4)$$

где $\Omega = zu_{12}$; $l = (z^\omega/z)$ – геометрический параметр, характеризующий относительное уменьшение количества связей у атомов, находящихся на поверхности, по сравнению с атомами, находящимися в объеме расплава; z^ω – координационное число атомов, находящихся на поверхности расплава.

Квазихимическая модель дает аналитические выражения для коэффициентов активности компонентов расплава только в ограниченных интервалах[2] концентраций ($0 \le x_i \le 0.3$). Согласно [3], в области низких содержаний второго компонента справедливы следующие соотношения:

$$\begin{gathered}\ln\gamma_1 = 0.5z\lambda x_2^2 - z\lambda^2 x_2^3 + z\lambda^2\left(3 + 5\lambda\right)x_2^4, \\ \ln\gamma_2 = 0.5z\ln\left(1 + \lambda\right) - z\lambda x_2 + \\ + 0.5z\lambda\left(1 + 3\lambda\right)x_2^2 - 2z\lambda^2\left(1 + 10\lambda/3\right)x_2^3.\end{gathered} \qquad (5)$$

Простая инверсия индексов в выражениях (5) позволяет получить аналогичные соотношения для интервала концентраций $0 \le x_1 \le 0.3$.

Если в обоих уравнениях (5) заменить величины z, x_i и γ_i, относящиеся к объему расплава, на соответствующие величины z^ω, x_i^ω и γ_i^ω для поверхностного слоя, то получим следующие уравнения для нахождения коэффициентов активности компонентов на поверхности расплава:

$$\begin{gathered}\ln\gamma_1^\omega = 0.5z^\omega\lambda\left(x_2^\omega\right)^2 - z^\omega\lambda^2\left(x_2^\omega\right)^3 + \\ + z^\omega\lambda^2\left(3 + 5\lambda\right)\left(x_2^\omega\right)^4, \\ \ln\gamma_2^\omega = 0.5z^\omega\ln\left(1 + \lambda\right) - z^\omega\lambda x_2^\omega + 0.5z^\omega\lambda\left(1 + \right. \\ \left. + 3\lambda\right)\left(x_2^\omega\right)^2 - 2z^\omega\lambda^2\left(1 + 10\lambda/3\right)\left(x_2^\omega\right)^3.\end{gathered} \qquad (6)$$

Таким образом, если подставить соотношения (5) и (6) в уравнения (3), то получим систему двух уравнений с двумя неизвестными, которую можно решить относительно x_2^ω и σ. Так как значение x_2^ω изменяется в ограниченном интервале от 0 до 1, то решение системы любым из итерационных методов [5] не представляет большой сложности при использовании ЭВМ.

В настоящей работе расчеты по квазихимической модели, моделям регулярного и совершенного растворов проведены для двух систем Ni–Si и Cu–Al, характеризующихся отрицательными отклонениями от идеальности. Для возможности дальнейшего сравнительного анализа результатов расчета по различным моделям значения Ω и λ для

[2] При использовании численных методов расчета, нахождение значений коэффициентов активности во всем концентрационном интервале не представляет большой сложности [3].

каждой системы получены на основе одной и той же величины энергии взаимообмена u_{12}. Исходные данные для расчетов приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 1, в диапазоне малых значений концентрации компонента, обладающего более низким поверхностным натяжением (кремний и алюминий), расчет по квазихимической модели позволяет получить лучшее согласие с экспериментальными данными, чем расчеты по моделям регулярного и совершенного растворов.

Используемые в данной работе модели растворов позволяют рассчитать для атомов, находящихся на поверхности расплава, какая часть от общего числа парных связей приходится на связи между разноименными атомами. Нетрудно показать, что если количество всех связей принять за 1, то в модели регулярных растворов на связи между атомами разных сортов приходится доля от общего числа всех связей, равная

$$\delta_{12} = 2x_1^{\omega}x_2^{\omega}.$$

Для этой же величины квазихимическая модель дает следующее соотношение:

$$\delta_{12} = 2x_1^{\omega}x_2^{\omega}(1 - x_1^{\omega}x_2^{\omega}\lambda).$$

Хотя все дальнейшие положения в равной степени применимы и к системе Cu–Al, для краткости ограничимся рассмотрением системы Ni–Si.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости состава поверхности и доли разноименных парных связей для атомов поверхностного слоя от состава расплава Ni–Si. Для объяснения полученных результатов целесообразно вспомнить, что отличие между составом на поверхности и в объеме расплава обусловлено стремлением любой термодинамической системы понизить свою энергию. Таким образом, концентрация атомов элемента с низким поверхностным натяжением в большинстве случаев выше на поверхности бинарного расплава по сравнению с соответствующим значением для объема расплава. Характер межатомных взаимодействий в расплаве существенно влияет на величину поверхностного натяжения и состав поверхности расплавов. При расчете изотерм поверхностного натяжения и адсорбции характер межатомных взаимодействий учитывается с помощью коэффициентов активности компонентов расплава.

Существование упорядочения в расплаве приводит к тому, что равновесие между поверхностью и объемом расплава достигается на несколько отличающемся, по сравнению со случаем хаотического распределения атомов, уровне. Это проявляется в том, что при одинаковых значениях энергии взаимообмена u_{12} и при одних и тех же составах расплава наблюдаются различия в

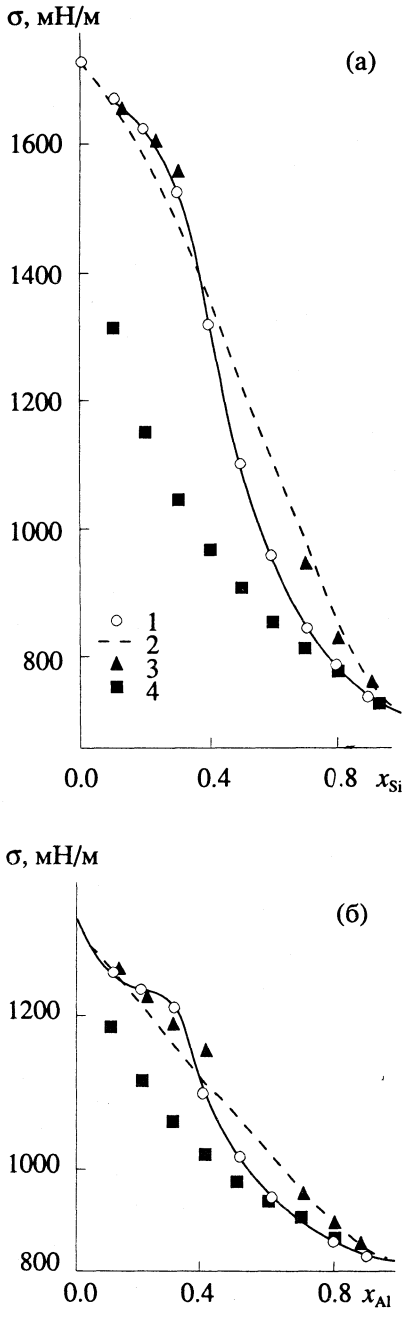


Рис. 1. *Поверхностное натяжение расплавов никель–кремний при 1823 K (а) и медь–алюминий при 1373 K (б); 1 – экспериментальные данные [6], 2 – расчет по модели регулярных растворов, 3 – расчет по квазихимической модели, 4 – по модели совершенных растворов.*

величинах поверхностного натяжения, рассчитанных по квазихимической модели и модели регулярного раствора (рис. 1).

Рассмотрим, к чему приводит учет ближнего упорядочения в расплаве в двух областях концентрационного интервала: 1) область малых содержаний компонента с низким поверхностным натяжением ($0 < x_2 \leq 0.3$), 2) область больших концентраций второго компонента ($0.7 \leq x_2 < 1.0$). Ре-

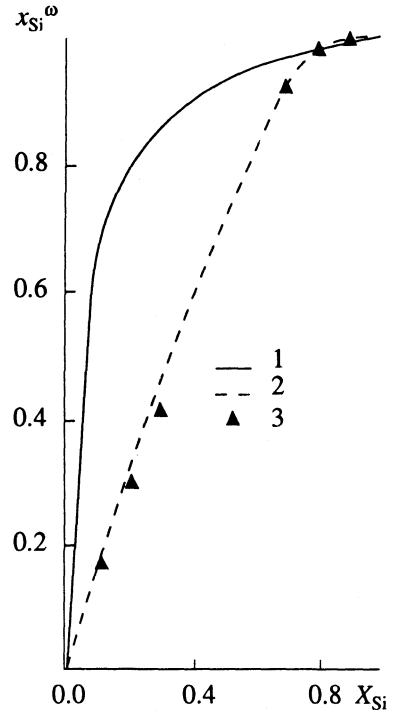


Рис. 2. *Зависимость содержания кремния на поверхности расплава от состава двухкомпонентного расплава никель–кремний; 1 – расчет по модели совершенных растворов, 2 – по модели регулярных растворов, 3 – по квазихимической модели.*

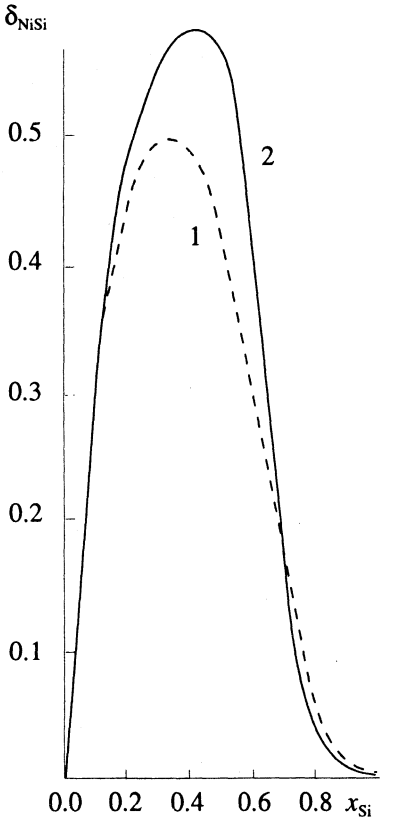


Рис. 3. *Зависимость доли разноименных парных связей для атомов поверхностного слоя от состава расплава никель–кремний; 1 – расчет по модели регулярных растворов, 2 – по квазихимической модели.*

зультаты расчета (рис. 2 и 3) показывают, что в первой области увеличение относительной доли связей между разноименными атомами (Ni и Si) приводит к более низким значениям равновесной концентрации второго компонента (Si) на поверхности расплава по сравнению с теми же величинами в отсутствие упорядочения. В то же время при больших содержаниях второго компонента (Si) упорядочение приводит к противоположному эффекту – равновесие между объемом и поверхностью расплава достигается при больших значениях концентрации компонента с низким поверхностным натяжением (Si), чем в случае полностью разупорядоченного раствора.

Если в уравнении (2) от термодинамических активностей перейти к парциальным мольным энтальпиям и энтропиям смешения, то для первой области нетрудно получить следующее соотношение:

$$\sigma^{уп} - \sigma^{р} \simeq -\frac{T}{\omega_i}(\Delta S_i^E + \Delta S_i^{\omega E}),$$

где $\sigma^{уп}$, $\sigma^{р}$ – поверхностные натяжения бинарного расплава с учетом упорядочения и при хаотическом распределении атомов соответственно; ΔS_i^E и $\Delta S_i^{\omega E}$ – парциальные избыточные энтропии смешения i-го компонента в объеме и на поверхности расплава. Учитывая, что при переходе от хаотического распределения к упорядоченному энтропия любой системы уменьшается[3], т.е. $\Delta S_i^E < 0$ и $\Delta S_i^{\omega E} < 0$, можно понять, почему расчеты по квазихимической модели дают более высокие значения поверхностного натяжения, чем по модели регулярного раствора.

Таким образом, сравнение результатов расчета по обеим моделям позволяет предсказывать возможные направления изменения формы изотерм поверхностного натяжения бинарных расплавов при возрастании отрицательных отклонений от идеальности, приводящих к ближнему упорядочению. Необходимо отметить, что вследствие довольно грубых допущений, сделанных при выводе основных уравнений квазихимической модели [3], при расчете изотерм поверхностного натяжения с помощью этой модели нельзя во всех случаях ожидать хорошего совпадения с экспериментальными данными. Более надежные результаты для систем с упорядочением можно

[3] В модели регулярного раствора избыточные энтропии смешения и в объеме, и на поверхности расплава равны нулю.

получить, например, используя математически более сложную модель предпочтительных атомных группировок [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Карамурзов Б.С.* // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: ТГУ, 1977. С. 38 - 44.
2. *Laty P., Joud J.C., Desre P.* // Surf. Sci. 1976. V. 60. N. 1. P. 109.
3. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
4. *Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б.* // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: ТГУ, 1977. С. 5 - 12.
5. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1984. 832 с.
6. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы): Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФОРМИАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1993 г. А. А. Давыдов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 23.04.92 г.

Рассмотрены спектральные проявления и термостабильность поверхностных формиатных комплексов, формирующихся по реакции $OH_{пов}$ + CO, образующихся при адсорбции муравьиной кислоты на различных оксидах и при хемосорбции углеводородов различного строения на одном и том же оксиде (CuO). Показано, что в общем случае нет однозначной взаимосвязи между прочностью связи формиатов с поверхностью и их термостабильностью. Установлена корреляция между спектральными параметрами ($\Delta\nu = \nu^{as}_{COO^-} - \nu^{s}_{COO^-}$) и термостабильностью, которая наблюдается в случае формирования формиатов по одному и тому же механизму на разных оксидах или в рамках одного и того же оксида при протекании однотипной реакции.

Формиатные поверхностные соединения образуются на поверхности значительного числа оксидных катализаторов при протекании таких реакций, как паровая конверсия оксида углерода [1, 2], синтез метанола [3, 4], разложение муравьиной кислоты [5, 6], окисление углеводородов [7 - 9], спиртов [10 - 12], альдегидов и кислот [13, 14]. Для ряда из этих реакций [1, 2, 5, 6 - 9, 11 - 12] прямыми сопоставлениями скоростей реакций разложения поверхностных соединений или энергий активации со скоростями (энергиями активации) образования определенных продуктов доказано, что они являются промежуточными поверхностными соединениями. В связи с этим возникает вопрос о возможности выявления спектральных параметров таких соединений, по которым можно было бы судить о их свойствах. Для значительного числа поверхностных соединений такие спектральные параметры удалось выявить [10], что позволяет использовать спектральные данные для предсказания термостабильности (прочности связи с поверхностью) соединений, характера их превращений и т.п.

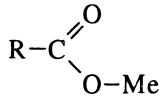
В данной работе мы сделали попытку проанализировать результаты по спектральным проявлениям поверхностных формиатных соединений, образующихся как на различных оксидных системах, так и на одной и той же системе в результате взаимодействия с различными молекулами.

Для выявления спектральных особенностей проявления поверхностных формиатов и установления критериев их идентификации нами были получены спектры муравьиной кислоты, адсорбированной на поверхности различных оксидов. Как известно, на поверхности большинства оксидов муравьиная кислота легко диссоциирует с образованием формиат-ионов, которые достаточно легко идентифицируются спектрально. На рис. 1 приведены спектры поверхностных формиат-ионов, образующихся при адсорбции муравьиной кислоты на некоторых оксидных катализаторах при заполнениях поверхности <10% от монослоя. Видно, что эти ионы характеризуются интенсивными полосами поглощения (п.п.) в области 1600 - 1200 $см^{-1}$ и максимумами в области 2700 - 3000 $см^{-1}$. Спектральная идентификация поверхностных формиат-ионов может быть проведена путем сравнения их спектров со спектрами индивидуальных солей муравьиной кислоты [15 - 17]. Как известно из литературы [15 - 17], наблюдаемые п.п. могут быть отнесены к $\nu^{as}_{COO^-}$ = = 1580 - 1600 $см^{-1}$, $\nu^{s}_{COO^-}$ = 1350 - 1390 $см^{-1}$, а плечо в области 1350 - 1400 $см^{-1}$ к δ_{CH}-колебаниям. Следует отметить, что в области валентных колебаний ν_{CH} может наблюдаться более сложный спектр за счет Ферми-резонанса [16]. По аналогии с [16 - 17] в случае формиата на оксиде хрома полосы в области ν_{CH} могут быть связаны: 2975 $см^{-1}$ с ($\nu^{as}_{COO^-} + \delta_{CH}$), 2900 $см^{-1}$ с ν_{CH}, а п.п. 2845 $см^{-1}$ с ($\nu^{s}_{COO^-} + \delta_{CH}$).

Для монодентатнокоординированных объемных формиатов было установлено, что чем прочнее связь формиат-иона с катионом, тем больше величина $\Delta\nu = \nu^{as} - \nu^{s}$ [18]. Как видно из данных рис. 1, в общем случае, для поверхностных формиатов, образующихся на оксидах переходных металлов, такая корреляция не выполняется, поскольку наблюдаемые формиаты характеризуются близкими значениями $\Delta\nu$, а температуры их

полного разрушения составляют[1] для Cr_2O_3 – 673 K, $SbVO_4$ – 473 K, Fe_2O_3 – 620 K. Это, очевидно, связано с различиями в характере их связи с катионами, например, с различной дентатностью, которую установить из ИК-спектроскопических данных, получаемых для поверхностных соединений, не удается из-за ограниченности регистрируемого спектрального диапазона, обусловленной наложением спектра формиата на спектр адсорбента (оксида). В то же время для одной и той же оксидной системы отмеченная выше корреляция между величиной $\Delta\nu$ и термостабильностью может и наблюдаться.

Изучение ИК-спектров адсорбированных алканов, алкенов и алкинов (табл. 1) показало, что они хемосорбируются при 473 K, независимо от давления адсорбируемого вещества как в виде формиатов, так и в виде ацетатов [19] (за исключением метана и ацетилена, адсорбирующихся только в виде формиатов). ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о том, что термическая устойчивость формиатов, образующихся при адсорбции алканов, выше устойчивости поверхностных формиатно-карбоксилатных соединений, образующихся при адсорбции алкенов и алкинов при повышенных температурах (при близких покрытиях). Так, поверхностные соединения, образующиеся при адсорбции алканов, исчезают с поверхности катализатора при 673 K, а алкенов при 573 K. При переходе к углеводородам со связями C≡C термическая стабильность поверх- ностных комплексов формиатно-карбоксилатного типа еще больше понижается – до 523 K. Причем, при переходе от алканов к алкенам и алкинам наблюдается закономерный сдвиг $\nu^{as}_{COO^-}$, характеризующий поверхностный комплекс, в низкочастотную область: от 1580 $см^{-1}$ для алканов до 1570 $см^{-1}$ для алкенов и 1550 для алкинов. В работе [18] было показано, что для ацетатов металлов частота асимметричного валентного колебания группы COO^- наиболее чувствительна к изменению природы атома металла. Например, в ряду солей, обладающих структурой



(т.е. одной и той же дентатностью), с увеличением прочности связи Me–O частота $\nu^{as}_{COO^-}$ возрастает. Таким образом, понижение частоты $\nu^{as}_{COO^-}$ в поверхностном комплексе при переходе от алканов к алкенам и алкинам также может характеризовать снижение прочности связи этих комплексов с поверхностью, что было показано и прямыми десорбционными измерениями.

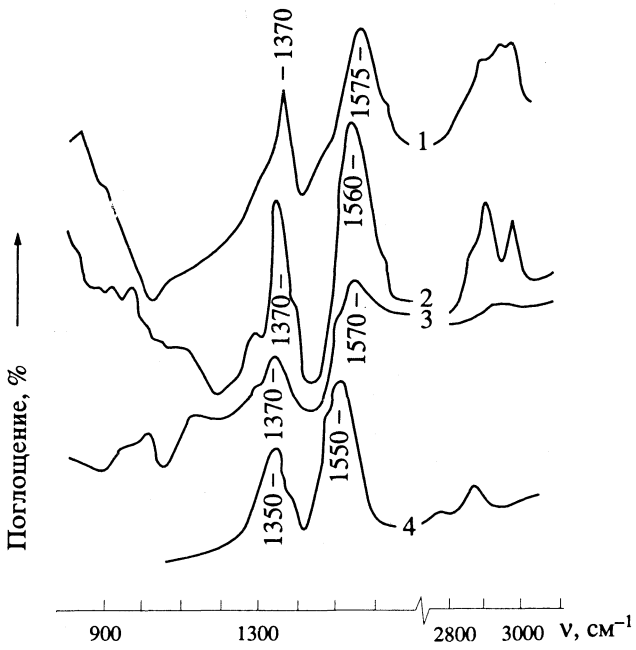


Рис. 1. *ИК-спектры муравьиной кислоты, адсорбированной при 293 K и малых заполнениях на: 1 – CuO, 2 – Cr_2O_3, 3 – $SbVO_4$, 4 – Fe_2O_3.*

Если рассмотреть формиаты, наблюдающиеся при адсорбции малых количеств углеводородов различного строения на CuO (при адсорбции малых количеств наблюдается образование лишь формиатов), то видно (табл. 1), что спектральные параметры, в частности, величина $\Delta\nu = \nu^{as} - \nu^{s}$, также закономерно снижается при переходе от парафинов к олефинам и алкинам. Аналогично изменяются термостабильность формиатов (табл. 1) и скорость их разложения, как было показано в [19].

Таблица 1. Спектральные проявления ($см^{-1}$) и термостабильность поверхностных формиатных и карбоксилатных комплексов, образующихся при адсорбции различных углеводородов на CuO

Газ	$\nu^{s}_{COO^-}$	$\nu^{as}_{COO^-}$	$\nu^{s}_{COO^-}$	$\nu^{as}_{COO^-}$	$T_д$, K
CH_4	1370	1570	–	–	673
C_2H_6	1370	1570	1445	1570	673
C_2H_4	1370	1560	1450	1560	573
C_3H_6	1370	1560	1450	1560	573
C_2H_2	1380	1550	–	–	523
C_3H_4	1380	1550	1455	1550	523
C_5H_8	1380	1550	1460	1550	523

Примечание. $T_д$ *– температура десорбции формиатов;*

I – H–COO^-, *II* – R–

[1] Температура начала разложения поверхностных соединений, т.е. температура, при которой становится спектрально заметным изменение концентрации поверхностных соединений за время 0.5 ч. Очевидно, что эти величины не являются строгими, хотя они удобны при качественных рассмотрениях. Более строгим является использование величины скорости разложения поверхностного соединения при определенной температуре.

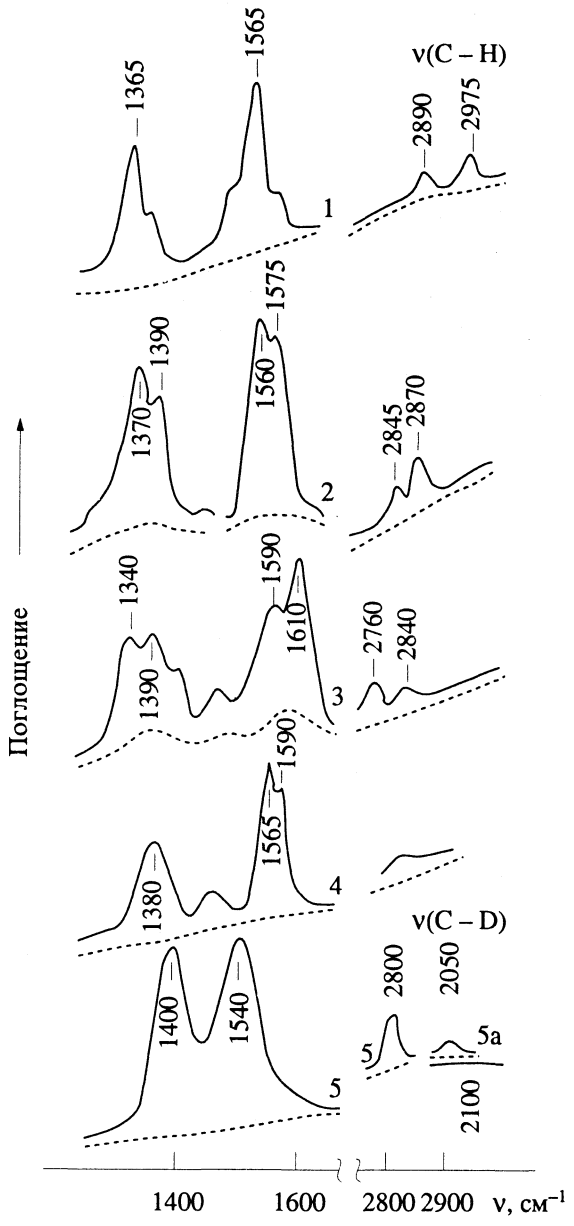


Рис. 2. *ИК-спектры формиатных соединений, образующихся на поверхности различных оксидных катализаторов при взаимодействии с CO при 473 K (катализаторы предварительно обрабатывали смесью CO + H_2O при 473 - 573 K): 1 – Cr_2O_3, 2 – $CuO–Fe_2O_3$, 3 – MgO, 4 – $CuCr_2O_4$, 5 – $CuO–MgO$, 5a – катализатор обработан CO + D_2O при 293 K.*

В то же время, даже в рамках одной и той же системы это выполняется не всегда, особенно, если формиаты формируются по принципиально различным механизмам. Например, формиатный комплекс, образовавшийся при адсорбции муравьиной кислоты (рис. 1, спектр 2), по своим спектральным проявлениям близок к формиату, сформировавшемуся при адсорбции CO при 523 K

Таблица 2. Спектральные характеристики ($см^{-1}$) и термостабильность поверхностных формиатных соединений, образующихся по реакции CO + $OH_{адс}$

Тип	$\nu^s_{COO^-}$	$\nu^{as}_{COO^-}$	$\Delta\nu$	$T_р$, K
		MgO		
I	1340	1610	270	573
II	1390	1590	200	523
		Cr_2O_3		
I	1365	1565	200	523
II	1390	1600	210	523
		$CuCr_2O_3$		
I	1380	1565	185	423
		CuO - MgO		
I	1350	1600	250	523
II	1400	1540	160	373

Примечание. $T_р$ *– температура, при которой становится заметным изменение концентрации (интенсивности п.п.) за 30 мин.*

на гидроксилированной поверхности оксида хрома (рис. 1, спектр 3), за счет реакции

$$OH_{адс} + CO \rightarrow H–COO^-_{адс}$$

Однако температуры начала разложения таких комплексов ~473 K, в то время как формиаты, образовавшиеся при адсорбции муравьиной кислоты, начинают разлагаться уже при ~323 K. Существенно отличаются и энергии активации разложения этих формиатов: 36 кДж/моль для случая формиатов, полученных из муравьиной кислоты, и 126 кДж/моль для формиатов, сформировавшихся при взаимодействии CO с поверхностными гидроксильными группами.

В настоящее время имеются данные о наличии приведенной выше корреляции и для различных оксидных систем, однако при условии однотипного формирования поверхностных соединений. Так, нами для получения спектров формиатных соединений, образующихся из групп CO и OH, проводились многократные обработки катализаторов (различного типа, но являющихся типичными катализаторами паровой конверсии CO [1]) в смеси H_2O + CO при 473 - 573 K для удаления реакционноспособного кислорода и подавления реакции образования карбонатов на поверхности. На рис. 2 приведены типичные спектры формиатных соединений, образующихся на различных оксидных катализаторах при взаимодействии CO с OH-группами. Следует отметить, что характерным признаком образования формиатов, наряду с присутствием п.п. в области 1340 - 1400 $см^{-1}$ ($\nu^s_{COO^-}$) и 1550 - 1620 $см^{-1}$ ($\nu^{as}_{COO^-}$) в данном случае

является появление п.п. в области 2700 - 2900 $см^{-1}$ (ν_{C-H}).

Образование формиатных соединений при взаимодействии с CO наблюдается на оксидах, для которых характерно наличие основных гидроксильных групп (в качестве катализаторов использовали MgO, Cr_2O_3, $CuCr_2O_3$, CuO–MgO). В табл. 2 сопоставлены спектральные и термохимические данные по формиатным структурам, образующимся на различных оксидных системах. Как видно из таблицы, свойства и спектральные характеристики формиатных соединений, наблюдаемых для различных систем, а также для одной и той же системы при разных условиях ее предварительной обработки (тип I и II), отличаются. Проведенное сопоставление величин $\Delta\nu$ и ряда термостабильности поверхностных формиатов показывает неплохую корреляцию между ними, согласующуюся с рядом, полученным для объемных формиатных соединений, т.е. малая величина расщепления $\Delta\nu = \nu^{as} - \nu^{s}$ в формиате соответствует наименее термостабильным поверхностным соединениям.

Таким образом, хотя в отдельных случаях и наблюдается корреляция между термостабильностью комплексов и величиной $\Delta\nu$, в общем случае, так же как и для карбонатов [10], близкие спектральные проявления формиатов могут характеризовать значительно различающиеся поверхностные соединений. В этом случае для характеристики поверхностных формиатов необходимо привлекать данные о термостабильности комплекса (температуре начала разложения), а еще лучше, – о скорости или энергии активации их разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Давыдов А.А., Боресков Г.К., Юрьева Т.М., Рубенс Н.А.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1402.
2. *Ueno A., Onishi T., Tamaru K.* // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 757.
3. *Jackson N.B., Ekerdt J.G.* // J. Catal. 1986. V. 101. N. 1. P. 90.
4. *Соломатин Г.И., Соболевский Р.С., Григорьев В.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 10. С. 2204.
5. *Scholten J.J., Mars P., Menon P.J., Hardeveld R.* // Proc. 3 Intern. Congr. Catal. 1965. V. 2. P. 881 - 890.
6. *Tamaru K., Onishi T.* // Appl. Spectrosc. Rev. 1975. V. 9. N. 1. P. 133.
7. *Аншиц А.Г., Соколовский В.Д., Боресков Г.К., Давыдов А.А.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 607.
8. *Гороховатский Я.Б., Кузнецов В.А.* // Там же. 1977. Т. 232. № 2. С. 375.
9. *Кадушин А.А., Кутырева Н.А., Матышак В.А., Морозова О.С.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 233.
10. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
11. *Давыдов А.А., Шепотько М.Л.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 764.
12. *Добрынкин Н.М., Давыдов А.А., Рогов В.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 1. С.133.
13. *Осипова Н.А., Давыдов А.А., Курина Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1587.
14. *Давыдов А.А., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1175.
15. *Григорьев А.И.* // Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 116 - 122.
16. *Spinner E.* // Spectrochim. Acta. Part A. 1974. V. 31. P. 1545.
17. *Riva A., Trifiro F., Vaccari A. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 2213.
18. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
19. *Anshits A.G., Sokolovskii V.D., Boreskov G.K., Davydov A.A.* Preprints of Papers for the Fourth Japan-Soviet Catalysis Seminar. New Approach to Catalysis. Tokyo. Japan. 1977. P. 4.1 - 4.22.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.6.541.127.4.

ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ФЕНИЛАЛАНИН–ВЫСОКООСНОВНЫЙ АНИОНИТ

© 1993 г. В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, А. А. Загородний, О. И. Стукалов, В. С. Тихомиров, М. В. Матвеева

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 23.04.92 г.

Изучено взаимодействие в системе высокоосновный анионит в OH^--форме – аминокислота на примере фенилаланина (Фен) и анионита АВ-17. Рассчитаны термодинамические параметры ионного обмена с учетом наличия в системе трех компонентов: $Фен^-$, OH^- и воды. Показано, что сорбция протекает более селективно на гелевом сорбенте АВ-17-8 по сравнению с макропористым АВ-17-2П. Установлено, что на селективность сорбции большое влияние оказывает количество воды в фазе ионита.

При разработке ионообменных технологий выделения и разделения аминокислот с применением анионообменных материалов необходимы сведения о концентрирующей способности и селективности используемых сорбентов. Однако, в литературе информация о сорбции фенилаланина высокоосновными анионитами довольно ограничена и не дает полного представления о природе протекающих при этом процессов. Цель данной работы – изучение ионообменных равновесий между растворами, содержащими фенилаланин и высокоосновными анионитами.

Изучение изотерм сорбции проводили статическим методом путем насыщения навесок смолы одинаковой массы растворами аминокислоты, концентрация которых выбрана в интервале от 0.01 до 0.17 М при pH 10. Значение pH достигали путем прибавления NaOH к исходным растворам [1]. При указанном значении pH весь фенилаланин находится в форме анионов [2], что позволяет рассматривать исследуемую систему как трехкомпонентную, т.е. содержащую два обменивающихся иона (OH^- и $Фен^-$) и растворитель (вода) [3]. Контроль за содержанием фенилаланина в растворах вели спектрофотометрически при длине волны 257 нм на приборе "SpecordM-40" (Германия). Для учета влияния воды на сорбцию $Фен^-$ определяли ее количество в фазе ионообменника гравиметрическим методом с использованием центрифугирования [4]. Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

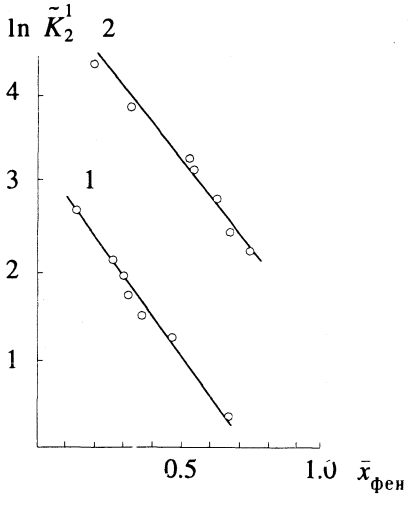


Рис. 1. *Зависимости кажущейся константы ионного обмена $Фен^-$–OH^- на высокоосновных анионитах от степени заполнения $\bar{x}_{фен}$: 1 – АВ-17-2П, 2 – АВ-17-8.*

На первом этапе для количественного описания равновесия в системах рассчитывали концентрационные константы обмена OH^--иона на ион $Фен^-$ ($\tilde{K}_2^1$ по [2]):

$$\tilde{K}_2^1 = \bar{c}_{фен} c_{OH} / \bar{c}_{OH} c_{фен}, \qquad (1)$$

где $\bar{c}_{фен}$ и $c_{фен}$ – концентрации $Фен^-$ в фазе ионита и раствора соответственно; $\bar{c}_{OH}$ и c_{OH} – то же для OH^--ионов.

Сорбция фенилаланина (рис. 1) на аниоците гелевой структуры протекает с большей избирательностью, чем на пористом сорбенте. Однако, рассчитываемая по (1) величина $\tilde{K}_2^1$ является концентрационной константой ионного обмена и не учитывает изменения активности всех компонентов в обеих фазах. Для полного термодинамического описания равновесия необходим расчет таких параметров процесса сорбции, как коэффициенты активности ионов и воды в фазе ионита,

термодинамические константы ионного обмена, свободная энергия Гиббса.

Для дальнейших расчетов использовали уравнение, применяемое в методе, предложенном для минеральных ионов [3]:

$$K^1_{2w} = \frac{\bar{a}_{фен} a_{OH}}{\bar{a}_{OH} a_{фен}} \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right)^{dW/d\bar{x}_{фен}}, \quad (2)$$

где K^1_{2w} – термодинамическая константа ионного обмена; $\bar{a}_{фен}$ и $a_{фен}$ – активности $Фен^-$ в ионите и растворе соответственно; $\bar{a}_{OH}$ и a_{OH} – то же для OH^--ионов; $\bar{a}_w$ и a_w – активности растворителя (воды) в ионите и растворе; W – содержание воды (число молей на активную группу), $x_{фен}$ – степень заполнения ионита по Фен. При расчете величины K^1_{2w} наибольшую трудность вызывает определение коэффициентов активности ионов в фазе ионообменника ($\bar{f}_1$ – для $Фен^-$, $\bar{f}_2$ – для OH^-), для определения которых были применены следующие соотношения [3]:

$$\ln \bar{f}_1 - \ln \bar{f}_{01} = -z_1\bar{x}_2 \ln \tilde{K}^1_2 + z_1 \int_{\bar{x}_1}^{1} \ln K_2^{-1} d\bar{x}_1 +$$

$$+ z_1 \int_{\bar{c}_0}^{\bar{c}_{01}} \frac{d\bar{c}_0}{z_1\bar{c}_1 + z_2\bar{c}_2} - z_1\bar{x}_2 \left(\frac{dW}{d\bar{x}_1}\right) \ln \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right) +$$

$$+ z_1 W_1 \ln \left(\frac{\bar{a}_{w1}}{a_{w1}}\right) - z_1 W \ln \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right), \quad (3)$$

$$\ln \bar{f}_2 - \ln \bar{f}_{02} = z_2\bar{x}_1 \ln \tilde{K}^1_2 + z_2 \int_{0}^{\bar{x}_1} \ln \tilde{K}^1_2 d\bar{x}_1 -$$

$$- z_2 \int_{\bar{c}_{02}}^{\bar{c}_0} \frac{d\bar{c}_0}{z_1\bar{c}_1 + z_2\bar{c}_2} + z_1\bar{x}_1 \left(\frac{dW}{d\bar{x}_1}\right) \ln \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right) +$$

$$+ z_2 W_2 \ln \left(\frac{\bar{a}_{w2}}{a_{w2}}\right) - z_2 W \ln \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right), \quad (4)$$

где $z_1 = z_2 = 1$ – заряды $Фен^-$ и OH^- соответственно, $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ – заполнение по $Фен^-$ и OH^-; $\tilde{K}^1_2$ – кажущаяся константа ионного обмена; $\bar{c}_1$, $\bar{c}_2$, $\bar{c}_0$ – содержание $Фен^-$, OH^- и их общее содержание соответственно в фазе ионита, мг-экв/г; W_1 и W_2 – содержание воды в чистых моноионных формах.

Пределы интегрирования выбирали таким образом, что нижний предел интегрирования соответствует моноионной форме ионита, т.е. $\bar{f}_{0i} = 1$; $\bar{x}_i = 1$; $\bar{a}_w = \bar{a}_{wi}$. Данные уравнения применимы для расчета коэффициентов активности резинатов в системах, содержащих два противоиона

Таблица 1. Сорбция фенилаланина на OH-анионитах при 293 K

$c_{исх}$	$c_{равн}$	W	$\tilde{K}^1_2$
АВ-17-2П			
0.031	0.023	18.8	11.36
0.052	0.037	16.7	7.38
0.072	0.050	16.3	5.88
0.104	0.071	15.8	4.50
0.155	0.097	14.8	3.71
0.173	0.100	12.7	4.22
0.180	0.102	10.5	1.35
АВ-17-8			
0.020	0.003	18.2	50.24
0.030	0.018	16.0	41.67
0.050	0.024	13.9	27.31
0.070	0.035	13.2	21.08
0.100	0.045	12.4	17.04
0.160	0.060	11.8	14.92
0.170	0.080	11.6	13.66

Примечание. Навеска ионитов 1.0030 ± 0.0020 г, объем растворов 100 мл; $c_{исх}$ и $c_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации, моль/л; W – содержание воды, число молей на активную группу.

(Фен$^-$, OH$^-$) и растворитель (H_2O). Следовательно, обмен аминокислоты на OH^--ион необходимо рассматривать (как и в случае неорганических ионов [3]) как трехкомпонентную систему, одним из компонентов которой является вода. При их определении было сделано допущение: $a_w = 1$ (возможное при проведении сорбции из разбавленных растворов, где влиянием обоих ионов можно пренебречь). На рис. 1, 2 и в табл. 1, 2 представлены исходные данные для расчетов коэффициентов активности ионов в ионите. Из представленных результатов следует, что активность растворителя в фазе анионитов (по мере насыщения органическим противоионом) уменьшается.

Значения $\bar{f}_i$, полученные по (3) и (4), представлены в табл. 2 и на рис. 3. Наблюдаемые зависимости объясняются тем, что происходит вытеснение OH^--ионов из фазы ионита, приводящее к уменьшению его коэффициента активности $\bar{f}_2$ (кривая 2 на рис. 3). Изменение коэффициента активности фенилаланина в ионите можно объяснить следующим образом. В соответствии с (3), значение $\bar{f}_1$ зависит не только от соотношения противоионов в фазе сорбента, но и от содержания растворителя и его активности в анионите.

Поэтому величину $\bar{f}_1$ можно рассматривать как сумму трех вкладов [3]:

$$\ln \bar{f}_1 = \ln \bar{f}_{\bar{x}_1} + \ln \bar{f}_{c_1} + \ln \bar{f}_{w_1},$$

$$\ln \bar{f}_{x_1} = -z_1 \bar{x}_2 \ln K_2^{-1} + \int_{\bar{x}_1}^{1} \ln K_2^{-1} d\bar{x}_1,$$

$$\ln \bar{f}_{c_1} = -z_1 \int_{\bar{c}_0}^{\bar{c}_1} \frac{d\bar{c}_0}{z_1\bar{c}_1 + z_2\bar{c}_2}, \qquad (5)$$

$$\ln \bar{f}_{w_1} = -z_1 \bar{x}_2 \frac{dW}{d\bar{x}_1} \ln \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right) -$$

$$- z_1 (W_1 - W) \ln \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right).$$

Отметим, что при обмене равнозарядных ионов, имеющих место в нашем случае, второй вклад $\ln \bar{f}_{c_1} = 0$. Тогда $\ln \bar{f}_1 = \ln (\bar{f}_{\bar{x}_1} \bar{f}_{\bar{w}_1})$, т.е. на величину коэффициента активности иона Фен$^-$ влияет собственно ионный обмен $(\ln \bar{f}_{\bar{x}_1})$ и фактор, учитывающий влияние растворителя $(\ln \bar{f}_{w_1})$. При степенях заполнения сорбента до ~0.6 $\bar{x}_{фен}$ решающий вклад в селективное поглощение иона аминокислоты оказывает собственно ионный обмен. Представляет интерес, что влияние растворителя на избирательность при рассматриваемых степенях заполенния весьма ограничено, так как в соответствии со значениями $\ln \bar{f}_{w_1}$, величины коэффициентов активности близки к 1.

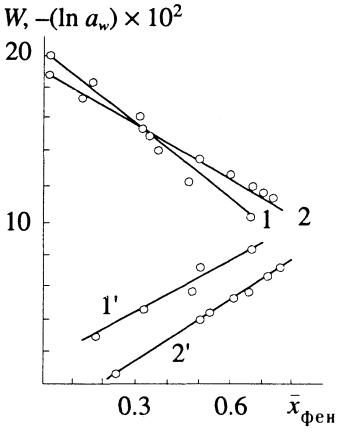


Рис. 2. *Зависимости W (1, 2) и ln $\bar{a}_w$(1', 2') от $\bar{x}_{фен}$ при равновесии с водой для АВ-17-2П (1, 1') и АВ-17-8 (2, 2').*

С увеличением степени заполнения ионитов аминокислотой происходит вытеснение воды из фазы смолы, что уменьшает значение $\ln \bar{f}_{w_1}$, а

Таблица 2. Исходные данные для расчета термодинамических параметров сорбции в системе фенилаланин–высокоосновный ОН-анионит при 293 K

$\bar{x}_{фен}$	$\ln \tilde{K}_2^1$	$-\ln \bar{a}_w$	$\bar{f}_1$	$\bar{f}_2$	K_{2w}^1	$-\Delta G°$, Дж/моль
			АВ-17-2П			
0.16	2.47	0.030	0.150	2.20	4.08	1556.3
0.274	2.40	0.043	0.300	1.947	4.21	802.8
0.303	2.00	0.045	0.353	1.793	4.34	317.8
0.318	1.74	0.049	0.388	1.653	4.61	180.4
0.366	1.46	0.052	0.381	1.432	4.47	179.0
0.463	1.26	0.073	0.367	0.821	7.74	585.5
0.652	0.30	0.083	0.210	0.151	12.84	1527.2
			АВ-17-8			
0.18	4.20	0.005	0.100	2.25	7.95	1715.2
0.30	3.90	0.005	0.350	2.100	8.80	2142.6
0.50	3.54	0.040	0.656	1.780	13.42	3169.2
0.525	3.07	0.042	0.846	1.044	18.44	3943.5
0.600	2.74	0.051	1.021	1.015	16.52	3675.0
0.667	2.50	0.060	0.999	0.944	22.66	3205.3
0.730	2.15	0.073	0.786	0.635	72.29	2773.7

Обозначения: $\tilde{K}_2^1$ – кажущаяся константа ионного обмена, $\tilde{K}_2^1 = \tilde{K}_2^1 \frac{\gamma_{OH^-}}{\gamma_{фен^-}}$; γ_i – коэффициенты активности обменивающихся ионов.

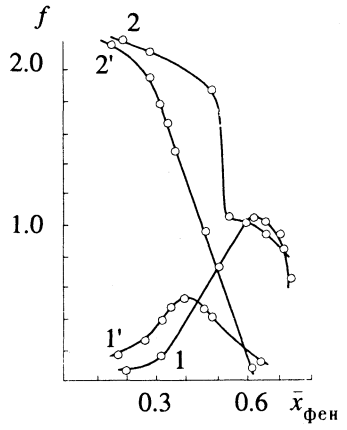


Рис. 3. *Зависимости коэффициентов активности ионов Фен⁻ (1, 1') и ОН⁻ (2, 2') от степени заполнения $\bar{x}_{фен}$ для АВ-17-8 (1, 2) и АВ-17-2П (1', 2').*

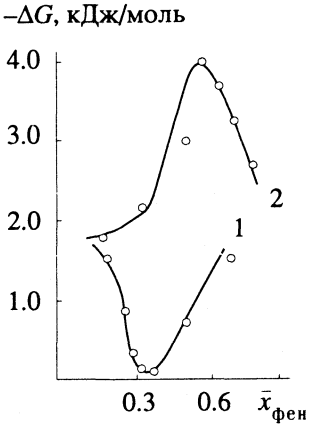


Рис. 4. *Дифференциальная свободная энергия обмена Фен⁻–ОН⁻ на высокоосновных анионитах: 1 – АВ-17-2П, 2 – АВ-17-8.*

следовательно, и коэффициента активности фенилаланина в анионитах, причем данный процесс вносит все более значительный вклад в изменение селективности.

С использованием коэффициентов активности ионов были рассчитаны величины дифференциальных свободных энергий Гиббса [3]

$$\Delta G^\circ = -RT\ln\left(\tilde{K}_2\frac{\bar{f}_1}{\bar{f}_2}\right) - RT\frac{d(W\ln\bar{a}_w)}{d\bar{x}_{фен}}. \qquad (6)$$

Величины, рассчитанные по (6), представлены на рис. 4. Наблюдаемый рост абсолютных величин ΔG° для гелевого анионита связан со ступенчатым заполнением фазы ионообменника ионами аминокислоты. При $\bar{x}_{фен} > 0.6$ наблюдается спад значений $|\Delta G^\circ|$, так как органические ионы экранируют часть активных групп анионита [5]. Для макропористого анионита АВ-17-2П близкие к полученным для гелевого АВ-17-8 значения $(-\Delta G^\circ)$ при малых $\bar{x}_{фен}$ свидетельствуют о предпочтительном заполнении плотных гелевых участков данного ионита, экранирование активных групп в которых осуществляется раньше (по сравнению с гелевым аналогом) в связи с их большей плотностью [4, 5]. В последующем происходит обмен фенилаланина на поверхности макропор, что приводит к уменьшению абсолютного значения ΔG° с увеличением $\bar{x}_{фен}$.

Таким образом, проведено полное термодинамическое описание равновесия в системе аминокислота – анионит. Показано, что на начальных стадиях сорбции протекает обмен на плотных гелевых участках, а затем – заполнение пористых структур макропористого ионита. При степенях заполнения $\bar{x}_{фен} > 0.4$ происходит обращение селективности фенилаланина на АВ-17-2П по сравнению с гелевым аналогом АВ-17-8. В данном случае определяющую роль в селективности обмена играет количество растворителя, поглощенного фазой сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Корольков Н.И.* Теоретические основы ионообменной технологии. Рига: Зинатне, 1968. С. 43 - 56.
2. *Давидова Е.Г., Рачинский В.В.* Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968. С. 100 - 111.
3. *Солдатов В.С., Бычкова В.А.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.
4. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.А., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 207 с.
5. *Винарский В.А.* Некоторые особенности обмена органических ионов на макропористых ионитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1976. 23 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПРОБЛЕМА АДЕКВАТНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ПРИ ОПИСАНИИ ВНУТРИДИФФУЗИОННОЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

© 1993 г. А. С. Каменев

Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Рассмотрена задача двухкомпонентной динамики сорбции при использовании различных феноменологических уравнений межфазного массообмена и описании статики двухкомпонентной изотермой ленгмюроподобного типа. Получено приближенное аналитическое решение методом малопараметрических аппроксимирующих функций при произвольных значениях статических и кинетических параметров. Исследованы предельные случаи и показано, что прямое использование внутридиффузионного уравнения Глюкауфа приводит к физически некорректным результатам: при определенных начальных условиях суммарная концентрация компонентов в зоне стационарного фронта в твердой фазе может превышать предельную емкость сорбента ("переполнение твердой фазы"). Предложен прием, устраняющий этот недостаток кинетической модели при сохранении типа линейных движущих сил диффузии в уравнении кинетики.

В работах [1 - 3] мы рассмотрели задачи фронтальной динамики сорбции двухкомпонентных смесей сорбируемых веществ при различных механизмах межфазного массопереноса, моделируемых феноменологическими уравнениями:

а) внешнедиффузионного типа

$$\partial N_i/\partial t = \beta_{i,f}[n_i - F_i(N_1, N_2)], \quad (1)$$

б) внутридиффузионного типа

$$\partial N_i/\partial t = \beta_{i,g}[f_i(n_1, n_2) - N_i], \quad (2)$$

в) динамики массопереноса при действии продольной квазидиффузии

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + u\frac{\partial n_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Здесь $\beta_{i,f}$, $\beta_{i,g}$ – кинетические коэффициенты, D_i^* – коэффициенты продольной квазидиффузии из потока, n_i, N_i – линейные концентрации компонентов в растворе и сорбенте, $i = 1, 2$.

Уравнением статики служила изотерма ленгмюровского типа (N_∞ – максимальная сорбционная емкость, b_i – коэффициенты сорбируемости):

$$N_{i,p} = f_i(n_1, n_2) = N_\infty b_i n_i/(1 + b_1 n_1 + b_2 n_2),$$
$$n_{i,p} = F_i(N_1, N_2) = b_i^{-1} N_i/(N_\infty - N_1 - N_2), \quad (4)$$

причем задача рассматривалась в квазистационарном режиме ($t \to \infty$), который обеспечивается, например, при $b_2 > b_1$ [4]. Тогда вводим координату $z_2 = x - v_2 t$, $v_2 = uh_2/(1 + h_2)$. Из условия Гюгонио $h_2 = n_{0,2}/N_{0,2} = (n_{0,1} - n_1^*)/(N_{0,1} - N_1^*)$ находим выражение для скачка концентрации первого вещества при $n_2 = 0$, $N_2 = 0$

$$n_1^* = \{b + [b^2 + 4b_1 b_2 n_{0,1}(b_2 - b_1)]^{1/2}\}/2b_1 b_2, \quad (5)$$

где $b = b_1 - b_2 + b_1 b_2(n_{0,1} + n_{0,2})$. В этих координатах, связанных со смешанным фронтом, исходные уравнения (1) - (3) преобразуются к виду

$$dN_i/dz_2 = \beta_{i,f} v_2^{-1}[F_i(N_1, N_2) - n_i], \quad (6)$$

$$dN_i/dz_2 = \beta_{i,g} v_2^{-1}[N_i - f_i(n_1, n_2)], \quad (7)$$

$$dn_i/dz_2 = \beta_{i,a} v_2^{-1}[(n_i - n_i^*) - h_2(N_i - N_i^*)], \quad (8)$$

где $\beta_{i,a} = v_2^2/D_i^* h_2$ – квазикинетический коэффициент продольного массопереноса, $n_2^* = N_2^* = 0$, $N_1^* = f_1(n_1^*)$.

Из уравнений (6) и (7) при отсутствии продольного массопереноса в качестве лимитирующей стадии ($\beta_{i,a} \gg \beta_{i,f}, \beta_{i,g}$), исключая координату dz_2 и учитывая изотерму (4), получаем выражения для нахождения межкомпонентных соотношений концентраций $n_1(n_2)$ и $N_1(N_2)$ в смешанной зоне стационарного фронта (так называемые фазовые траектории)

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{dN_1}{dN_2} = \xi_f \frac{b_2}{b_1} \frac{n_1[b_1(A - n_1 - n_2) - 1] + B}{n_2[b_2(A - n_1 - n_2) - 1]}, \quad (9)$$

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{dN_1}{dN_2} =$$

$$= \xi_g \frac{n_1(1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - A b_1) - B(1 + b_2 n_2)}{n_2(1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - h_2 b_2 N_\infty)}, \quad (10)$$

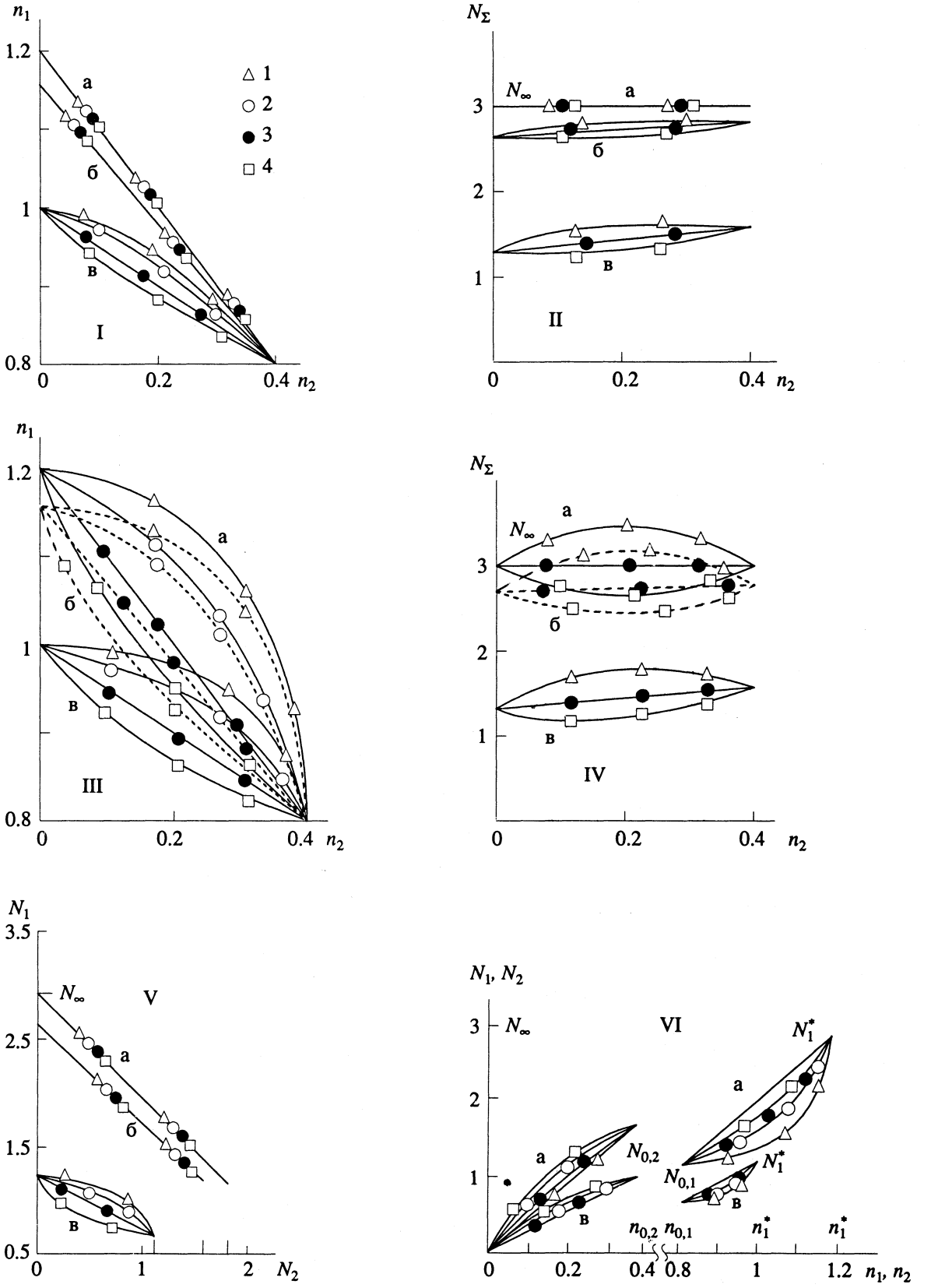


Рис. 1. *Фазовые траектории $n_1(n_2)$, $N_\Sigma(n_2)$, $N_1(N_2)$ и $N_i(n_i)$ для внешнедиффузионной (I, II, V), внутридиффузионной (III, IV) задач и равновесной задачи с учетом продольной диффузии (II, III, V, VI) при $n_{0,1} = 0.4$, $n_{0,2} = 0.8$, $N_\infty = 3$ (усл. ед.) и различных значениях безразмерных параметров ξ: 1 – 0.1; 2 – 0.3; 3 – 1; 4 – 10; а – $b_1 = 70$, $b_2 = 210$; б – $b_1 = 7$, $b_2 = 21$; в – $b_1 = 0.7$, $b_2 = 2.1$ (усл.ед.); IV – пример "переполнения твердой фазы" для внутридиффузионной задачи; случаи I, II, V соответствуют также решению с матричной формой уравнения Глюкауфа при ликвидации "переполнения".*

где $\xi_f = \beta_{1,f}/\beta_{2,f}$, $\xi_g = \beta_{1,g}/\beta_{2,g}$, $A = h_2(N_\infty - N_1^*) + n_1^*$, причем межфазные соотношения концентраций в данном случае линейны (соотношение Зельдовича) [5]

$$N_2 = n_2 h_2^{-1},\ N_1 = (n_1 - B)h_2^{-1},\ B = n_1^* - h_2 N_1^*. \quad (11)$$

Из уравнения (8) для равновесной динамики с учетом продольного массопереноса в качестве лимитирующего фактора ($\beta_{i,a} \ll \beta_{i,f}, \beta_{i,g}$) и с учетом того, что межфазные соотношения концентраций здесь описываются изотермой сорбции (4), как следует из общей теории динамики сорбции [5], получаем в плоскости жидкой и твердой фаз различные соотношения. В первом случае имеем выражение, тождественное (10) с точностью до множителя $\xi_a = \beta_{1,a}/\beta_{2,a}$, а во втором – получаем ($M = N_\infty - N_1 - N_2$)

$$\begin{aligned} dN_1/dN_2 = {} & \{\xi_a [N_1 (1 - h_2 b_1 M) - B b_1 M] \times \\ & \times (M + N_2) - N_1 N_2 (1 - h_2 b_2 M)\ \}/ \\ & /N_2 \{ (M + N_1)\ (1 - h_2 b_2 M) - \\ & - \xi_a [N_1 (1 - h_2 b_1 M) - B b_1 M]\ \}. \end{aligned} \quad (12)$$

При одинаковой подвижности компонентов ($\xi = 1$) искомые межкомпонентные соотношения концентраций линейны (6):

$$\begin{aligned} n_1 &= n_1^* + n_2 (n_{0,1} - n_1^*) n_{0,2}^{-1}, \\ N_1 &= N_1^* + N_2 (N_{0,1} - N_1^*) N_{0,2}^{-1}, \end{aligned} \quad (13)$$

при большей подвижности более сродственного компонента ($\xi < 1$) данные траектории выпуклы и при меньшей его подвижности ($\xi > 1$) – вогнуты, что показано на рис. 1 при некоторых значениях статических и кинетических параметров. Эти результаты получены нами методом приближенного решения с использованием малопараметрических аппроксимирующих функций (МАФ), математически подобных уравнению изотермы сорбции. В данном случае таковой является дробно-рациональная функция

$$Y = (k_1 X^2 + k_2 X + k_3)(1 + k_4 X)^{-1} \quad (14)$$

с числом параметров k_i, равным количеству начальных и граничных условий задачи, где $Y = N_1$ или n_1, а $X = N_2$ или n_2 соответственно. Параметры МАФ (14) определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} k_4 &= \frac{2 (X_{0,1} - X_1^*) - X_{0,2} (\alpha_0 + \alpha^*)}{X_{0,2} (X_{0,2}\alpha_0 - X_{0.1} + X_1^*)}, \\ k_1 &= [(1 + k_4 X_{0,2})(X_{0,1} - X_1^*) - X_{0,2}\alpha^*] X_{0,2}^{-2}, \\ k_2 &= k_4 X_1^* + \alpha^*,\ k_3 = X_1^*, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\alpha_0 = dY/dX|_{X_i = X_{0,i}}$, $\alpha^* = dY/dX|_{X_1 = X_1^*,\ X_2 = 0}$ – производные в особых точках уравнений (9), (10) и (12), а X_0 и X^* – входные и величины скачков соответствующих концентраций.

Анализ краевых производных α_0 и α^* для трех рассматриваемых здесь задач показывает, что в предельных случаях ($b_i \to \infty$ или $n_{0,i} \gg N_\infty$) проявляются тенденции к линеаризации траекторий $n_1(n_2)$ независимо от величины относительной подвижности ξ_f в соотношении (9), соответствующем внешнедиффузионной задаче. В силу условия линейности межфазных соотношений концентраций (11), та же тенденция имеет место и в плоскости твердой фазы для траекторий $N_1(N_2)$, что нетрудно показать, переходя к пределам в выражениях для этих производных при $b_i \to \infty$: $N_1^* \to N_\infty$, $A \to n_1^* \to n_{0.1} + n_{0.2}$; тогда имеем

$$\begin{aligned} \alpha_f^* = {} & \\ = \{b_1 b_2 \xi_f n_1^*\} / \{ & b_1 b_2 [h_2 (N_\infty - N_1^*)\ (\xi_f - 1) - \\ & - \xi_f h_1^*\ ] + b_1 - b_2 \xi_f\ \} \to -1, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\alpha_{0,f} = \frac{H_f - (H_f^2 + 4\xi_f b_1^2 b_2^2 n_{0,1} n_{0,2})^{1/2}}{2 b_1 b_2 n_{0,2}} \to -1, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} H_f = {} & b_2 \xi_f - b_1 - A b_1 b_2 (\xi_f - 1) + b_1 b_2 [(2\xi_f - 1) n_{0,1} - \\ & - (2 - \xi_f) n_{0,2}]. \end{aligned}$$

Для случая внутридиффузионной кинетики фазовая траектория $n_1(n_2)$, определяемая из уравнения (10), при указанных условиях не линеаризуется; в силу упомянутых линейных соотношений (11), траектории $N_1(N_2)$ также остаются нелинейными, что видно из следующих предельных значений производных:

$$\begin{aligned} \alpha_g^* = {} & \\ = \{h_2 b_2 \xi_g N_1^*\} / \{ & h_2 [b_2 \xi_g (N_\infty - N_1^*) - b_2 N_\infty] + \\ & + (1 - \xi_g)\ (1 + b_1 n_1^*)\ \} \to -\xi_g, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\alpha_{0,g} = \frac{H_g - [H_g^2 - 4 b_1 b_2 n_{0,2} (B - n_{0,1}) \xi_g]^{1/2}}{2 b_1 n_{0,2}} \to -\xi_g^{-1}, \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} H_g = {} & b_1 n_{0,1} (2\xi_g - 1) + b_2 [n_{0,2} (\xi_g - 2) + h_2 N_\infty] + \\ & + \xi_g (1 - A b_1) - 1, \end{aligned}$$

т.е. кривизна траектории $n_1(n_2)$ достигает максимального значения для данного набора параметров. Эти же закономерности, но только в плоскости жидкой фазы характерны для решения задачи равновесной динамики сорбции с учетом продольной квазидиффузии, поскольку она приводит также к уравнению (10).

Однако в плоскости твердой фазы, где решение данной задачи пишется из уравнений (12), ли-

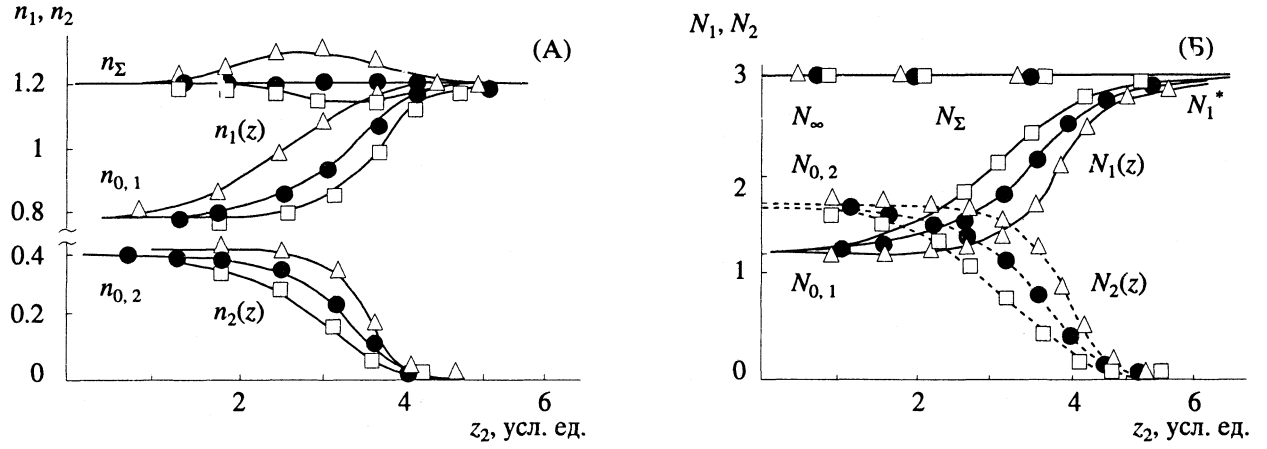


Рис. 2. *Профили выходных (А) и колоночных (Б) распределений концентраций в смешанной зоне стационарного фронта при равновесной динамике сорбции с учетом продольной диффузии для варианта а (рис. 1), значения ξ – там же. За счет линеаризации траекторий $N_1(N_2)$ при $b_i \to \infty$ (V, рис. 1) профили концентрационных фронтов $N_i(z)$ симметризуются по сравнению с $n_i(z)$ и "горб" или "впадина" на суммарной колоночной кривой исчезает.*

неаризация траекторий $N_1(N_2)$ имеет место, что вытекает из вида производных:

$$\alpha_a^* = \{\xi_a M^* b_1 (B + h_2 N_1^*) - N_1^* (1 - h_2 b_2 M^*)\} / \{N_\infty (1 - h_2 b_2 M^*) - \xi_a M^* [1 + B b_1 - h_2 b_1 (M^* - N_1^*)]\} \to -1, \quad (20)$$

так как при $b_i \to \infty$ значение $M^* = N_\infty - N_1^* \to 0$. Тот же предел достигается и на другом конце интервала изменения концентраций компонентов, т.е. для производной $\alpha_{0,a}$ $(M_0 = N_\infty - N_{0,1} - N_{0,2})$

$$\alpha_{0,a} = \frac{H_2 - (H_2^2 + 4H_1 H_3 N_{0,2})^{1/2}}{2H_1 N_{0,2}} \to -1, \quad (21)$$

где

$$H_1 = h_2 b_2 (M_0 + N_{0,1}) - \xi_a [1 + B b_1 - h_2 b_1 (M_0 - N_{0,1})],$$

$$H_2 = \xi_a \{M_0 [1 + B b_1 - h_2 b_1 (M_0 - N_{0,1})] + N_{0,2} [1 - b_1 (h_2 M_0 + 2B + 2h_2 N_{0,1})]\} - h_2 b_2 N_{0,1} N_{0,2} - (M_0 + N_{0,1})[1 - h_2 b_2 (M_0 - N_{0,2})],$$

$$H_3 = \xi_a b_1 (B + h_2 N_{0,1})(M_0 + N_{0,2}) - N_{0,1}[1 - h_2 b_2 (M_0 - N_{0,2})].$$

Такое поведение фазовых траекторий может приводить к появлению на суммарной выходной или колоночной кривых "горба" – при большей относительной подвижности сильнее сорбируемого компонента ($\xi < 1$) или "впадины" – при большей подвижности менее сорбируемого ($\xi > 1$) компонента, что показано экспериментально [7] (см. также рис. 2).

Однако по мере увеличения сродства компонентов (в пределе при необратимой сорбции) линеаризация траекторий $n_1(n_2)$ и $N_1(N_2)$ при внешнедиффузионной кинетике независимо от кинетической подвижности этих компонентов обеспечивает отсутствие "горбов" и "впадин" и тогда вдоль всего профиля концентрационных распределений выполняются условия

$$n_1 + n_2 \le n_1^* \le n_{0,1} + n_{0,2}, \quad (22)$$

$$N_1 + N_2 \le N_1^* \le N_{0,1} + N_{0,2} \le N_\infty. \quad (23)$$

Этого не происходит в решении, соответствующем внутридиффузионной модели, где вследствие кривизны фазовых траекторий "горб" и "впадина" сохраняются, что при $\xi_g < 1$ и указанных условиях приводит к эффекту, названному нами "переполнением твердой фазы" [7]:

$$n_1 + n_2 \ge n_{0,1} + n_{0,2} \ge n_1^*, \quad (24)$$

$$N_1 + N_2 \ge N_\infty \ge N_{0,1} + N_{0,2} \ge N_1^*. \quad (25)$$

В решении, основанном на модели равновесной динамики сорбции с учетом продольных эффектов в плоскости жидкой фазы, имеет место соотношение (24) при $\xi_a < 1$, что должно приводить к появлению "горба" на выходных распределениях, однако в плоскости твердой фазы в силу отмеченной выше линеаризации траекторий $N_1(N_2)$ выполняется условие непереполнения (23), т.е. в данной задаче суммарные выходные и колоночные распределения концентраций ведут себя по-разному (рис. 2).

Соотношение (25) противоречит физическому смыслу и свидетельствует о том, что модельное уравнение кинетики внутридиффузионного типа (2), вытекающее из концепции линейных движущих сил диффузии в твердой фазе и успешно используемое для интерпретации экспериментальных данных в однокомпонентной динамике сорбции, в двухкомпонентном случае дает неадекватные результаты в отличие от внешнедиффузионной и равновесной моделей, где с точки зрения физического смысла, в той степени при-

ближения, на которую эти модели претендуют, претензий нет. Ограничения на начальные условия задачи, рассмотренные нами в [7], в целом проблемы не снимают, поэтому мы здесь предлагаем формальный математический прием, позволяющий в принципе ликвидировать отмеченную неадекватность, не отказываясь от самого уравнению Глюкауфа (2).

Использование представлений о взаимодействии компонентов в твердой фазе, обусловливающем эффект взаимодиффузии, приводит к матричной форме уравнения кинетики внутридиффузионного типа, например [9 - 11]

$$\begin{aligned} \partial N_1/\partial t &= \beta_{1,1}(N_{1,p} - N_1) + \beta_{1,2}(N_{2,p} - N_2), \\ \partial N_2/\partial t &= \beta_{2,1}(N_{1,p} - N_1) + \beta_{2,2}(N_{2,p} - N_2), \end{aligned} \tag{26}$$

откуда с учетом вида изотермы (4) для стационарных условий мы получаем соотношение, из которого находятся межкомпонентные фазовые траектории $N_1(N_2)$ при соблюдении условий линейности межфазных соотношений концентрации (11)

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{\xi_g R(N_1, N_2) + \xi^g_{1,2} Q(N_1, N_2)}{\xi^g_{2,1} R(N_1, N_2) + Q(N_1, N_2)}, \tag{27}$$

где

$$\xi_g = \beta_{1,1}/\beta_{2,2},\ \xi^g_{1,2} = \beta_{1,2}/\beta_{2,2},\ \xi^g_{2,1} = \beta_{2,1}/\beta_{2,2},$$

$$R = b_1h_2N_1^2 + (1 + b_1B - b_1h_2N_\infty + b_2h_2N_2)N_1 - b_1BN_\infty,$$

$$Q = b_2h_2N_2^2 + (1 + b_1B - b_2h_2N_\infty + b_1h_2N_1)N_2.$$

Заметим, что в работах [9 - 11] авторы решали чисто кинетические проблемы, находя условия для определения перекрестных коэффициентов $\beta_{1,2}$ и $\beta_{2,1}$, отвечающих за взаимодействие компонентов в процессе межфазного массообмена. Задача нахождения выходных и колоночных распределений концентрации при стационарном режиме фронтальной хроматографии для квазигомогенной пористой среды там не ставилась. Мы же рассматриваем такие условия взаимодействия компонентов в процессе внутридиффузионного массообмена, которые, будучи отражены в перекрестных коэффициентах $\beta_{1,2}$ и $\beta_{2,1}$ или соответственно $\xi^g_{1,2}$ и $\xi^g_{2,1}$, обеспечат решение данной задачи в физически адекватном виде, т.е. приведут к линеаризации межкомпонентных концентрационных траекторий $n_1(n_2)$ и $N_1(N_2)$ при соответствующих предельных значениях статических и кинетических параметров. Математический прием линеаризации состоит в том, что подбор перекрестных коэффициентов $\xi^g_{1,2}$ и $\xi^g_{2,1}$ происходит при приравнивании граничных значений производных $\alpha_{0,g}$ и α^*_g из уравнения (27) аналогичным значениям производных, полученных, например, из уравнения (12), которое дает непротиворечивые результаты. Тогда после предельного перехода в уравнении (27) имеем

$$\begin{aligned} \alpha^*_g &= (\xi_g R'^* + \xi^g_{1,2} Q'^*)(\xi^g_{2,1} R'^* + Q'^*)^{-1}, \\ \alpha_{0,g} &= (\xi_g R'_0 + \xi^g_{1,2} Q'_0)(\xi^g_{2,1} R'_0 + Q'_0)^{-1}, \end{aligned} \tag{28}$$

где

$$Q'_0 = b_1h_2(N_{0,2}\alpha_{0,a} + N_{0,1}) + b_2h_2(2N_{0,2} - N_\infty) + 1 + b_1B;$$

$$Q'^* = 1 + b_1(B - h_2N_1^*) - b_2h_2N_\infty;$$

$$R'_0 = [b_1h_2(2N_{0,1} - N_\infty) + b_2h_2N_{0,2} + 1 + b_1B]\alpha_{0,a} + b_2h_2N_{0,1};$$

$$R'^* = b_2h_2N_1^* + [b_1h_2(2N_1^* - N_\infty) + 1 + b_1B]\alpha^*_a.$$

Отсюда легко найти величины перекрестных матричных коэффициентов $\xi^g_{1,2}$ и $\xi^g_{2,1}$, при которых внутридиффузионное уравнение кинетики в форме (26) будет физически адекватно при любых начальных условиях (b_i, $\beta_{i,g}$, N_∞, $n_{0,i}$)

$$\begin{aligned} \xi^g_{1,2} &= [\xi_g R'_0 R'^* (\alpha^*_a - \alpha_{0,a}) + \alpha_{0,a}\alpha^*_a \times \\ &\times (R'_0 Q'^* - Q'_0 R'^*)]P^{-1}, \\ \xi^g_{2,1} &= [\xi_g (R'_0 Q'^* - R'^* Q'_0) + Q'_0 Q'^* \times \\ &\times (\alpha^*_a - \alpha_{0,a})]P^{-1}, \end{aligned} \tag{29}$$

где $P = \alpha_{0,a} Q'^* R'_0 - \alpha^*_a Q'_0 R'^*$. Фазовая траектория $N_1(N_2)$ находится в общем случае в виде МАФ (14) с коэффициентами (15) и проявляет все необходимые свойства. Качество аппроксимации проверялось по совпадению правой и левой частей уравнения (27) и в самом широком диапазоне изменения параметров задачи было не хуже ~95% по производным, что в переводе на интегральные кривые дает совпадение, близкое к полному.

Поскольку внешнедиффузионная модель приводит к уравнению (9), также дающему в рамках применяемого подхода вполне адекватные результаты, то предлагаемый способ устранения "переполнения твердой фазы" можно применить, опираясь на значения производных α^*_f и $\alpha_{0,f}$. При этом получаем уравнение, аналогичное (27)

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{\xi_g r(n_1, n_2) + \xi^g_{1,2} q(n_1, n_2)}{\xi^g_{2,1} r(n_1, n_2) + q(n_1, n_2)}, \tag{30}$$

$$r = b_1n_1^2 + (1 - b_1B - h_2b_1N_\infty + b_2n_2)n_1 - B(1 + b_2n_2);$$

$$q = b_2n_2^2 + (1 - h_2b_2N_\infty + b_1n_1)n_2.$$

Отсюда тем же способом приходим к формулам типа (28) и (29), но в которых необходимо сделать

соответствующие изменения параметров, причем

$$r'^{*} = [b_1(2n_1^* - h_2N_\infty) + 1 - b_1B]\,\alpha_f^* + \\ + b_2(n_1^* - B),$$

$$r'_0 = [b_1(2n_{0,1} - h_2N_\infty) + b_2n_{0,2} + 1 - b_1B]\,\alpha_{0,f} + \\ + b_2(n_{0,1} - B),$$

$$q'_0 = b_1(n_{0,1} + n_{0,2}\alpha_{0,f}) + b_2(2n_{0,2} - h_2N_\infty) + 1,$$

$$q'^{*} = b_1n_1^* + 1 - h_2b_2N_\infty.$$

Уравнение фазовой траектории $n_1(n_2)$ также аппроксимируется МАФ вида (14), а траектории в твердой фазе $N_1(N_2)$ строятся с учетом линейного соотношения (11) и сами линеаризуются по мере увеличения коэффициентов b_i независимо от величин ξ_g, тем самым удовлетворяя условию непереполнения (23).

Как показывают конкретные расчеты, в ряде случаев безразмерные коэффициенты $\xi^g_{1,2}$ и $\xi^g_{2,1}$, а следовательно, и кинетические параметры $\beta^g_{1,2}$ и $\beta^g_{2,1}$ могут оказываться отрицательными величинами, которым трудно приписать физический смысл диффузионных коэффициентов. Однако с учетом взаимодействия компонентов в процессе массопереноса их можно трактовать как феноменологические параметры взаимодействия, определяющие направление движущих сил диффузии, без которых модельное уравнение Глюкауфа (2) приобретает нежелательные математические свойства, рассмотренные выше.

Использование матричной формы типа (26) для решения внешнедиффузионной задачи на основе уравнения Нернста (1) также приводит к соотношениям, аналогичным (27) - (29), из которых следует, что перекрестные коэффициенты $\xi^f_{1,2}$ и $\xi^f_{2,1}$, а следовательно, и $\beta^f_{1,2}$ и $\beta^f_{2,1}$ близки к нулю, т.е. вводить в данную модель допущения о взаимодействии компонентов в процессе "пленочной" диффузии нет оснований, поскольку ничего нового относительно вида фазовых траекторий оно не добавляет, но приводит к ненужному усложнению расчетов. Физически это соответствует тому, что взаимовлияние компонентов в процессе "пленочной" диффузии несущественно.

Таким образом, если считать в рамках феноменологической модели кинетики на основании представлений о сорбенте как о квазигомогенной пористой среде, что процессы массопереноса внутри- и внешнедиффузионного типов в принципе ничем не отличаются друг от друга, кроме типа линейных движущих сил диффузии, то и макроскопические результаты – в данном случае вид фазовых траекторий $n_1(n_2)$ и $N_1(N_2)$ – должны быть подобны. Эти траектории должны проявлять сходные тенденции при изменении однотипных параметров, в частности удовлетворять условию непереполнения твердой фазы. Несоблюдение данного условия можно считать внутренним противоречием модели, основанной на прямом переносе уравнений Глюкауфа с однокомпонент-ной задачи на двухкомпонентную без учета взаимодействия и введения соответствующей модификации (26) уравнений (2).

Идентификация типа лимитирующей стадии может проводиться по виду выходных или колоночных кривых, которые в соответствии с типом движущих сил диффузии (1) или (2) будут иметь тот или иной тип асимметрии: "хвост" – при низких концентрациях в начале фронта или "завал" – в области, близкой к насыщению в конце его [12].

Наличие "горба" на суммарной выходной кривой при большей подвижности более сорбируемого компонента и "впадины" при меньшей его подвижности, определенное экспериментально, в рамках феноменологической модели динамики сорбции может рассматриваться как проявление лимитирующего влияния продольного массопереноса, поскольку кривизна фазовых траекторий $n_1(n_2)$ в этом случае при прочих равных условиях существенно больше, чем для внутри- и внешнедиффузионных решений (рис. 1). Указанные особенности характерны для ионообменной и вытеснительной хроматографии, когда, независимо от величины входных концентраций компонентов, твердая фаза заполняется до предельной емкости, и решения будут соответствовать рассмотренным здесь экстремальным случаям ($b_i \to \infty$, $n_{0,i} \gg N_\infty$).

Для ионообменной фронтальной хроматографии эффект тем более усиливается, так как при лимитировании межфазного массообмена кинетикой любого типа в результате электрического взаимодействия противоионов устанавливается процесс переноса, характеризуемый эффективным кинетическим параметром $\beta_{эф}$, зависящим от парциальной подвижности ионов и их входной концентрации [4, 13, 14]. При этом всегда $\xi = 1$ и фазовые траектории линейны принципиально, и лишь при лимитировании обмена массопереносом из потока, где электрические силы скомпенсированы влиянием коионов, могут проявиться эффекты, связанные с парциальной подвижностью компонентов, ведущие к искривлению фазовых траекторий в ту или иную сторону. Однако в случае ионной хроматографии для проявления подобных эффектов требуются специально подобранные условия эксперимента [15].

Таким образом, предлагаемая методика расчета перекрестных коэффициентов в матричной форме модельного феноменологического уравнения внутридиффузионной кинетики сохраняет тип движущих сил диффузии и с учетом взаимодействия компонентов обеспечивает физическую адекватность полученных решений в рамках данной модели неравновесной динамики сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каменев А.С., Рачинский В.В., Мошаров В.Н.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2327.
2. *Каменев А.С., Рачинский В.В., Мошаров В.Н., Громов Ю.А.* // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 1036.
3. *Каменев А.С., Рачинский В.В., Мошаров В.Н., Громов Ю.А.* // Изв. ТСХА. 1988. № 4. С. 188.
4. *Вениционов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983.
5. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.
6. *Калиничев А.И., Золотарев П.П.* // Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 189.
7. *Kapoor A., Yang R.T.* // AIChE Journal. 1987. V. 33. N. 7. P. 1215.
8. *Каменев А.С., Рачинский В.В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2764.
9. *Марутовский Р.М., Канавец Р.П., Левченко Т.М.* // Докл. АН УССР. 1987. Сер. Б. № 2. С. 47.
10. *Марутовский Р.М., Каганов В.Я.* // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 3. С. 274.
11. *Марутовский Р.М., Золотарев П.П., Убийвовк А.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 45. № 2. С. 3049.
12. *Каменев А.С.* // Изв. ТСХА. 1991. № 3. С. 175.
13. *Гельферих Ф.* // Ионный обмен. М.: Мир, 1968. С. 281.
14. *Каменев А.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2168.
15. *Каменев А.С., Рачинский В.В., Громов Ю.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1008.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФРОНТАЛЬНАЯ ДИНАМИКА СОРБЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ПРИ СМЕШАННОДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ

© 1993 г. А. С. Каменев

Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Предложено модельное феноменологическое уравнение для описания кинетики смешаннодиффузионного типа, учитывающее взаимодействие компонентов при условиях, соответствующих внутридиффузионной стадии межфазного массообмена. Получено приближенное аналитическое решение задачи неравновесной динамики сорбции с учетом продольной квазидиффузии для стационарного режима фронтальной хроматографии двухкомпонентной смеси.

В динамике сорбции и ионного обмена мы чаще имеем дело с реальными кинетическими процессами, протекающими по смешаннодиффузионному механизму, чем со случаями "чистой" кинетики, описываемой каким-либо одним модельным уравнением. Для полноты описания динамического процесса следует также учитывать эффекты, связанные с продольным квазидиффузионным массопереносом, который в ряде специальных случаев может даже оказаться основной лимитирующей стадией межфазного массообмена [1]. Динамика сорбции в смешанном режиме массообмена рассматривается нами с учетом двух основных кинетических механизмов (массообмена внутри- и внешнедиффузионного типов). Данный подход традиционно используется для описания неравновесной динамики сорбции, если нет основания учитывать время протекания химической реакции или собственно процесса адсорбции.

Мы используем концепцию лимитирующей стадии в рамках феноменологической модели динамики сорбции и представлений о сорбенте как о квазигомогенной пористой среде, в которой равномерно расположены условные сорбционные места, где процесс установления межфазного равновесия может идти по соответствующему кинетическому механизму с конкретными характеристиками, зависящими от начальных условий. Процесс достижения равновесного состояния завершается в данном элементарном слое сорбента тогда и настолько, когда и насколько за приемлемое время позволяет самая медленная стадия.

Рассмотрим двухкомпонентную систему, описываемую ленгмюровской изотермой, выраженной через линейные концентрации в растворе n_i и сорбенте N_i ($i = 1, 2$)

$$N_{i,p} = f_i(n_1, n_2) = N_\infty b_i n_i (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2)^{-1},$$
$$n_{i,p} = F_i(N_1, N_2) = b_i^{-1} N_i (N_\infty - N_1 - N_2)^{-1}, \quad (1)$$

где b_i – коэффициенты сорбции, N_∞ – максимальная емкость твердой фазы. При $b_2 > b_1$ во фронтальном режиме возможно установление квазистационарного состояния (режим бегущих волн) [2 - 5], причем $v_1 > v_2$, $v_2 = uh_2(1 + h_2)^{-1}$, $h_2 = n_{0,2}N_{0,2}^{-1}$, что позволяет ввести координату $z = x - vt$, связанную со смешанным фронтом; тогда уравнения кинетики и динамики можно записать для этой колоночной ситуации.

Уравнение внешнедиффузионной кинетики имеет вид

$$dN_i/dz_2 = v_2^{-1}\beta_{i,f}(n_{i,p} - n_i). \quad (2)$$

Уравнение динамики с квазикинетическим коэффициентом $\beta_{i,a} = v_2^2/D_i^* h_2$ запишем следующим образом:

$$dn_i/dz_2 = v_2^{-1}\beta_{i,a}[(n_i - n_i^*) - h_2(N_i - N_i^*)], \quad (3)$$

где $n_1^*, N_1^* = f_1(n_1^*)$ – величина скачка концентрации первого компонента, $n_2^* = N_2^* = 0$, а уравнение внутридиффузионной кинетики записываем в матричном виде, учитывающем взаимодействие компонентов в процессе диффузии [6]

$$dN_1/dz_2 = [\beta^g_{1,1}(N_1 - N_{1,p}) + \beta^g_{1,2}(N_2 - N_{2,p})]v_2^{-1},$$
$$dN_2/dz_2 = [\beta^g_{2,1}(N_1 - N_{1,p}) + \beta^g_{2,2}(N_2 - N_{2,p})]v_2^{-1}. \quad (4)$$

Здесь $\beta_{i,f}$ – коэффициенты внешнедиффузионного массообмена, D_i^* – коэффициенты продоль-

ной квазидиффузии, $\beta^{g}_{1,1}$, $\beta^{g}_{2,2}$ – истинные коэффициенты внутридиффузионного массообмена, $\beta^{g}_{1,2}$, $\beta^{g}_{2,1}$ – коэффициенты взаимодействия компонентов, выбор которых по методике, изложенной нами в [6], обеспечивает выполнение условия непереполнения твердой фазы $N_1 + N_2 \le N_\infty$.

Существуют многочисленные публикации по данной проблеме, где используются различные подходы. Отметим здесь только некоторые из них, непосредственно базирующиеся на концепции лимитирующей стадии. В работах [7, 8] вводятся временные характеристики каждой лимитирующей стадии массообмена и указываются границы и степень влияния каждого из упомянутых механизмов межфазного массообмена. Там же, а также в [9 - 12] приводятся некоторые аналитические соотношения для линейной изотермы и приближенные для нелинейной при асимптотическом разложении по малому динамическому параметру. В работах [13 - 17] изучаются вопросы, связанные с влиянием продольной диффузии в неравновесной динамике сорбции одно- и многокомпонентных систем, а также зависимость этих факторов от кривизны изотермы сорбции.

В литературе давно известны критерии, определяющие условия динамики сорбции или ионного обмена, при которых возможно считать преимущественным влияние того или иного кинетического механизма на общий процесс межфазного массопереноса [2, 18 - 20], а также показывающие, что при известных условиях какая-либо лимитирующая стадия не идентифицируется, т.е. имеет место смешаннодиффузионная кинетика. Наличие таких критериев, однако, еще не снимает проблемы решения динамической задачи при смешаннодиффузионном режиме.

В работах [21, 22] суммарный кинетический и продольный эффекты учитываются эффективным коэффициентом аддитивного характера $\beta_{эф} = \left(\sum_i \beta_i^{-1}\right)^{-1}$, который подставляется в качестве скоростьопределяющей константы в кинетическое уравнение внешнедиффузионного типа (2). Эта форма стала впоследствии использоваться в многочисленных работах для интерпретации экспериментальных данных по динамике сорбции и ионообмена. Однако решение на основе модельного уравнения (2) дает профиль концентрационного распределения (выходной или колоночный в виде кривой с определенным типом асимметрии – "хвост" в области малых концентраций и обострение в области, близкой к насыщению) и не может описывать фронты иного типа (с завалом в области, близкой к насыщению, и обрывистый в зоне малых концентраций), что особенно проявляется при резко выпуклых изотермах и соответствует проявлению кинетики внутридиффузионного типа.

В наших экспериментах по динамике ионообмена [23, 24] мы показали, что профили концентраций в жидкой фазе часто совпадают по форме с теоретической кривой, отвечающей условиям какой-либо "чистой" кинетики, не во всем диапазоне концентраций от 0 до $n_{0,i}$, а в более или менее узкой области, в зависимости от начальных условий процесса. При тех условиях, при которых значение упомянутых критериев становится порядка единицы (это соответствует совместной кинетике), обнаружилось, что часть выходной кривой, которая ближе к области насыщения, хорошо описывается решениями по внутридиффузионной модели, тогда как ее "хвост" совпадает в пределах ошибки опыта с соответствующей частью теоретического внешнедиффузионного фронта.

Кроме того, ширина концентрационного фронта, измеренная нами экспериментально (методом радиохроматографии), в области относительных концентраций $\varphi = n/n_0$ [от 0.03 до 0.97] в указанных случаях была больше, чем при экстраполяции профиля стационарного фронта из зоны, соответствующей "чистым" механизмам кинетики, на всю область концентраций. В других случаях, особенно при значительных входных концентрациях "тяжелых" двухзарядных катионов ($n_{0,i} \gtrsim N_\infty$), почти весь экспериментальный фронт ($\sim 0.1 \le \varphi \le 0.97$) хорошо описывался кривой внутридиффузионного типа, а небольшой "хвост" внешнедиффузионного характера, соответствующий зоне малых концентраций, оставался фактически за границей рассматриваемого интервала, и в первом приближении им можно было пренебречь. При весьма малых входных концентрациях ($n_{0,i} \ll N_\infty$) почти весь стационарный фронт достаточно хорошо описывался решением, вытекающим из внешнедиффузионной модели.

Таким образом, форма выходных кривых свидетельствует в общем случае как о наличии областей преимущественного влияния какого-либо одного механизма межфазного массообмена, так и о зонах смешаннодиффузионного характера, причем тип лимитирующей стадии изменяется вдоль фронта в зависимости от конкретных условий постепенно и непрерывно. Сами кинетические коэффициенты свойством аддитивности обладать не могут, так как стоят при градиентах различной физической природы, что при решении соответствующих задач приводит к выходным или колоночных кривым с различным типом асимметрии, особенно при значительной кривизне изотерм сорбции или обмена. Физическая величина, обладающая таким свойством, – время установления равновесия в данном элементарном слое по всем рассматриваемым механизмам межфазного массопереноса, т.е. комбинация величин,

обратных потокам в соответствующих уравнениях кинетики, т.е.

$$dt_\Sigma/dN = \sum_i k_i dt_i/dN. \quad (5)$$

По физическому смыслу эта величина представляет собой сумму бесконечно малых приращений времени установления равновесия, обусловленного той или иной лимитирующей стадией, при бесконечно малом приращении (переходе в твердую фазу) концентрации сорбируемого вещества. Коэффициенты $k_i \le 1$ указывают, что общее время усредняется определенным образом по всему потоку вещества в процессе установления межфазного равновесия в данном элементарном слое, а не является простой суммой времен протекания каждой из последовательных стадий переноса отдельной частицы сорбируемого компонента. Коэффициенты k_i также характеризуют относительный вклад соответствующего лимитирующего механизма в общий процесс массообмена, определяющий степень размытия концентрационных фронтов на квазистационарной стадии, и могут выполнять роль корректирующих или "подгоночных" параметров при интерпретации экспериментальных данных, т.е. выходных или колоночных кривых, для более адекватного определения кинетических констант β_i в уравнениях (2) - (4).

В работах [25, 26] на основании такого подхода мы ввели "комбинированное" уравнение кинетики, которое приводит к решениям, описывающим выходные кривые, несущие отпечаток влияния обоих типов кинетики, а в сообщениях [23, 24] применили его для интерпретации экспериментальных данных по динамике фронтального обмена равнозарядных ионов в смеси, когда задачу многокомпонентной динамики можно свести к однокомпонентной для наиболее сорбируемого компонента в данной смешанной зоне при помощи приведенной изотермы ленгмюровского типа.

Для модели динамики сорбции истинно многокомпонентных, в частности бинарных, смесей необходим учет взаимодействия компонентов при внутридиффузионном массообмене, что приводит к уравнениям (4), и тогда в результате комбинации обратных потоков вещества по типу (5) с учетом (2) получаем следующие уравнения:

$$\frac{dN_1}{dz_2} = v_2^{-1} \frac{(\beta^g_{1,1}\Phi_1 + \beta^g_{1,2}\Phi_2)\,\beta_{1,f}\theta_1}{k_{f,1}(\beta^g_{1,1}\Phi_1 + \beta^g_{1,2}\Phi_2) + k_{g,1}\beta_{1,f}\theta_1}, \quad (6)$$

$$\frac{dN_2}{dz_2} = v_2^{-1} \frac{(\beta^g_{2,1}\Phi_1 + \beta^g_{2,2}\Phi_2)\,\beta_{2,f}\theta_2}{k_{f,2}(\beta^g_{2,1}\Phi_1 + \beta^g_{2,2}\Phi_2) + k_{g,2}\beta_{2,f}\theta_2},$$

где $\Phi_i = N_i - f_i(n_1, n_2)$, $\theta_i = F_i(N_1, N_2) - n_i$. Считая N_2 независимой переменной и исключая координату dz_2 из системы (6), можно получить уравнение

$$dN_1/dN_2 = \xi_f\{\theta_1(\xi_g\Phi_1 + \xi^g_{1,2}\Phi_2) \times \times [k_{g,2}\theta_2\kappa_2 + k_{f,2}(\Phi_2 + \xi^g_{1,2}\Phi_1)]\}/\{\theta_2(\xi^g_{2,1} \times \times \Phi_1 + \Phi_2)[\xi_f k_{g,1}\theta_1\kappa_2 + k_{f,1}(\xi_g\Phi_1 + \xi^g_{1,2}\Phi_2)]\}, \quad (7)$$

где $\xi_f = \beta_{1,f}/\beta_{2,f}$, $\xi_g = \beta^g_{1,1}/\beta^g_{2,2}$, $\xi^g_{i,j} = \beta^g_{i,j}/\beta_{2,2}$, $\kappa_2 = \beta_{2,f}/\beta^g_{2,2}$. Отсюда находятся фазовые траектории $N_1(N_2)$ для задачи динамики сорбции бинарных смесей в случае смешаннодиффузионной кинетики при отсутствии продольных эффектов, когда межфазное соотношение концентраций линейно $N_i = (n_1 - B_i)h_2^{-1}$; $B_i = n_i^* - h_2 N_i^*$. Выражение для определения скачка концентрации n_i^* см. в [6], $i = 1, 2$.

Учет продольных эффектов наряду с уравнением (7) приводит к следующей группе уравнений:

$$dn_i/dN_2 = I^f_{i,2}\{(n_i - h_2N_i - B_i) \times \times [k_{g,2}\theta_2\kappa_2 + k_{f,2}(\Phi_2 + \xi^g_{2,1}\Phi_1)]\}/\{\theta_2 \times \times (\xi^g_{2,1}\Phi_1 + \Phi_2)\}, \quad (8)$$

$$dn_1/dN_1 = I^f_{1,1}\{(n_1 - h_2N_1 - B_1)[k_{g,1}\theta_1 \times \times \xi_f\kappa_2 + k_{f,1}(\xi_g\Phi_1 + \xi^g_{1,2}\Phi_2)]\}/\{\theta_1 \times \times (\xi_g\Phi_1 + \xi^g_{1,2}\Phi_2)\}, \quad (9)$$

$$dn_1/dn_2 = \xi_a(n_1 - h_2N_1 - B_1)/(n_2 - h_2N_2), \quad (10)$$

где $I^f_{i,2} = \beta_{i,a}/\beta_{2,f}$; $I^f_{1,1} = \beta_{1,a}/\beta_{1,f}$; $\xi_a = \beta_{1,a}/\beta_{2,a}$ – безразмерные динамические параметры, характеризующие так же, как и ξ_f, ξ_g, κ_2 в (7) относительную подвижность компонентов в обеих фазах, обусловленную тем или иным из рассматриваемых здесь механизмов массообмена. Конкретные значения этих параметров определяют вид фазовых траекторий – межкомпонентных $n_1(n_2)$, $N_1(N_2)$ и межфазных $N_i(n_i)$ соотношений концентраций в зоне смешанного фронта. Корректирующие коэффициенты $k_{g,i}$ и $k_{f,i}$ можно представить, например, в таком виде ($\kappa_1 = \beta_{1,f}/\beta^g_{1,1}$)

$$k_{g,i} = (1 + \eta_i)^{-1/2}; \quad k_{f,i} = \left(\frac{\eta_i}{1 + \eta_i}\right)^{1/2}; \quad \eta_i = (h_2\kappa_i)^{-1}, \quad (11)$$

который мы использовали в работах [23, 24] по динамике фронтального ионообмена, а безразмерный параметр η_i определялся там по соотношению отрезков профиля стационарного фронта $L(\Delta n)$, совпадающих в пределах ошибки опыта с теорети-

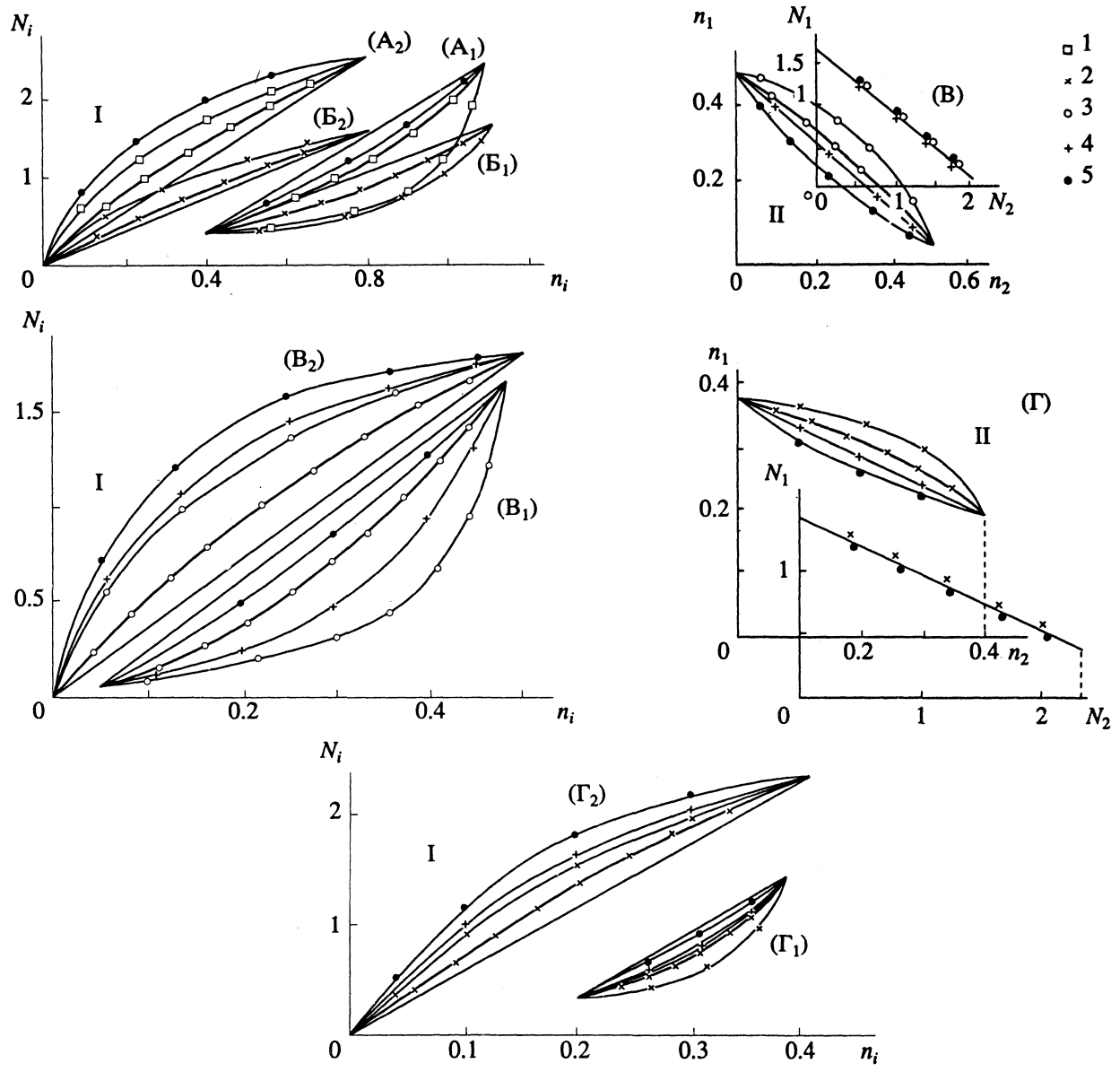


Рис. 1. *Соотношения концентраций межфазные (I) и межкомпонентные (II) в смешанной зоне стационарного фронта для первого и второго компонентов (первый – менее сорбируемый) при различных относительных коэффициентах подвижности ξ: 1 – 0.2; 2 – 0.3; 3 – 0.4; 4 – 1; 5 – 5 и следующих статических вариантах (в условных единицах): b_1 = 4, 5, 10 и 1.5; b_2 = 16, 15, 40 и 4.5; $n_{0,1}$ = 0.4, 0.4, 0.05 и 0.2; $n_{0,2}$ = 0.8, 0.8, 0.5 и 0.4; N_∞ = 3, 2, 2 и 4 для случаев А, Б, В и Г соответственно. Индексы 1 и 2 относятся к первому и второму компонентам. Сплошные линии соответствуют парциальным механизмам межфазного массообмена (I – продольная квазидиффузия, II – кинетика), пунктирные – решениям при совместном соизмеримом влиянии всех трех факторов.*

ческими кривыми, соответствующими парциальным механизмам кинетики, тогда $\eta = L_g/L_f$.

Поставленную здесь задачу решаем методом малопараметрических аппроксимирующих функций (МАФ), выражая каждую из искомых фазовых траекторий дробно-рациональной функцией вида

$$Y = (a_1X^2 + a_2X + a_3)(1 + a_4X)^{-1} \qquad (12)$$

с соответствующим набором констант, которые определяются по значениям краевых производных в уравнениях (7) - (10), как описано в [6, 27]. Само решение системы этих уравнений довольно громоздко, однако принципиальных трудностей не представляет, поскольку наличие предполагаемого вида искомых соотношений (12) сводит его к чисто алгебраическим операциям. На рис. 1 представлены результаты расчетов при некоторых значениях динамических параметров, соответствующих соизмеримому влиянию всех кинетических механизмов.

Имея конкретное выражение траектории $n_2(N_2)$ в виде (12), нетрудно из уравнения динами-

ки (3) для второго компонента

$$dn_2/dz_2 = \beta_{2,a}(n_2 - h_2N_2)$$

вывести уравнение колоночного распределения концентрации этого компонента в смешанной зоне

$$z_2(N_2) = \beta_{2,a}v_2^{-1}[a_2H_2^{-1}\ln N_2 - \ln(1 + a_4N_2) +$$

$$+ (a_1H_2 - h_2a_4H_1)H_1^{-1}\ln(H_2 + H_1N_2)] + \text{const}, \quad (13)$$

где

$$H_1 = a_1 - h_2a_4, \; H_2 = a_2 - h_2.$$

Все остальные распределения концентрации вдоль сорбционного слоя – $z_2(N_1)$, $z_2(n_i)$ – легко получить графически на основании вида траекторий $N_1(N_2)$, $n_i(N_2)$ как это сделано нами в [28] (рис. 2). Из формулы (13) по экспериментально полученной ширине колоночного распределения или по ширине выходной кривой $z_2 = L_{\text{эксп}}$ в соответствующей области надежно индицируемых концентраций можно определить величину феноменологического параметра подвижности второго компонента

$$\beta_{2,a} = \frac{v_2}{L_{\text{эксп}}}\Delta\text{Int}(N_2) = \frac{1}{t_{\text{вых}}}\Delta\text{Int}(n_2), \quad (14)$$

где ΔInt в случае использования радиохроматографических методов может с достаточной точностью определяться в пределах $\text{Int}(0.03N_{0,2}) - \text{Int}(0.97N_{0,2})$ или $\text{Int}(0.03n_{0,2}) - \text{Int}(0.97n_{0,2})$.

Анализ графического материала, представленного на рис. 1 (кривые II), а также анализ краевых значений производных в формулах (7) и (10) показывают, что межкомпонентные траектории в жидкой фазе $n_1(n_2)$ при прочих равных условиях всегда более криволинейны, чем соответствующие им траектории $N_1(N_2)$ в твердой фазе, особенно при соизмеримом вкладе продольных и кинетических эффектов и еще более в случае преобладания продольной квазидиффузии над кинетикой массообмена. Тенденция к линеаризации этих соотношений возрастает с ростом коэффициентов сорбируемости компонентов, а также в случае слабого различия их относительной подвижности.

Кроме того, анализ кривых I (рис. 1) и краевых значений производных в формулах (8) и (9) показывает, что термин "выпуклая изотерма" в применении к двух- и более компонентному случаю имеет смысл только по отношению к наиболее сорбируемому компоненту в данной смеси, причем вид изотермы $N_i(n_i)$ становится однозначным лишь при известном виде фазовой траектории $n_1(n_2)$, который зависит от соотношения статических и динамических параметров задачи (формула (12)). Это относится и к "динамической изотерме", т.е. межфазному соотношению концентраций в смешанной зоне стационарного фронта (рис. 1, пунктир), которое устанавливается в динамических колоночных условиях в зависимости от относительной сорбируемости и подвижности компонентов, а также от входных концентраций и относительного вклада лимитирующих факторов кинетики в общий процесс межфазного массообмена.

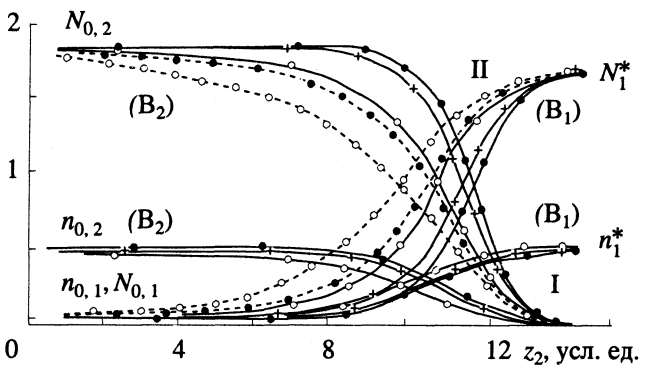


Рис. 2. *Профили выходных (I) и колоночных (II) распределений концентраций в смешанной зоне для "чистой" равновесной задачи с учетом продольных эффектов (сплошные линии) и при совместном соизмеримом влиянии всех трех факторов размытия (пунктир) первого и второго компонентов для варианта (В) рис. 1. Кривые совмещены в точке $N_2 = 0.02N_{0,2}$.*

Изотермы и фазовые траектории $N_i(n_i)$ менее сорбируемых компонентов будут при этом вогнутыми, причем выпуклость кривых, описывающих поведение наиболее сорбируемого компонента, и вогнутость кривых для остальных компонентов проявляют противоположные тенденции в зависимости от относительной подвижности этих компонентов. Указанные тенденции усиливаются или ослабляются такими параметрами, как величины относительной сорбируемости и входных концентраций компонентов и сорбционной емкости твердой фазы.

Из анализа выходных и колоночных кривых (рис. 2) видны следующие закономерности двухкомпонентной системы при различной подвижности компонентов. Поскольку поведение системы в смешанной зоне определяется более сорбируемым компонентом, то при $\xi < 1$ (более сорбируемый – более подвижен, т.е. $\beta_2 > \beta_1$), как следует из формулы (14), время выхода $t_{\text{вых},1}$ должно быть меньше, чем $t_{\text{вых},2}$, при $\xi > 1$ (более сорбируемый компонент менее подвижен, т.е. $\beta_2 < \beta_1$). Но из рис. 2, где концентрационные профили для удобства сравнения совмещены в точке $0.02\,N_{0,2}$, следует, что $\Delta\text{Int}(\xi < 1) > \Delta\text{Int}(\xi > 1)$. Если считать, что величина β_2 в каком-либо случае постоянна, а параметр $\xi = \beta_1/\beta_2$ меняется только за счет изменения коэффициента β_1, то из выражения (14) получается соотношение

$$\Delta\text{Int}(\xi < 1)/\Delta\text{Int}(\xi > 1) = t_{\text{вых},2}/t_{\text{вых},1}, \quad (15)$$

откуда и следует сделанное выше предположение $t_{\text{вых},1} < t_{\text{вых},2}$, что и требовалось доказать.

В заключение отметим, что поведение фазовых траекторий и соответственно профилей распределения концентраций сложным и неоче-

видным образом зависит от соотношения статических и динамических параметров, особенно при различной подвижности компонентов в фазе раствора и сорбента (так, например, часто бывает в ионном обмене [18 - 20, 23, 24]) и соизмеримом влиянии продольных и кинетических эффектов. Это затрудняет идентификацию лимитирующих механизмов массообмена при анализе экспериментально полученных выходных кривых, поскольку, как видно из рис. 1, фазовые траектории при действии какого-либо "чистого" фактора могут в пределах ошибки опыта совпадать с таковыми при совместном их действии, но с другими комбинациями параметров. Метод МАФ, приводящий к выражению типа (12), может дать определенные преимущества в ряде случаев при решении обратных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каменев А.С., Громов Ю.А., Рачинский В.В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1008.
2. *Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. С. 48.
3. *Филиппов Л.К.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 60. № 4. С. 965
4. *Филиппов Л.К.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 938.
5. *Филиппов Л.К.* // Там же. 1987. Т. 294. № 2. С. 416.
6. *Каменев А.С.* // Журн. физ. химии.1993. Т. 67. № 6.
7. *Веницианов Е.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 8. С. 1709.
8. *Веницианов Е.В.* // Там же. 1980. № 8. С. 1714.
9. *Веницианов Е.В.* // Там же. 1980. № 9. С. 1981.
10. *Веницианов Е.В., Махалов Е.М., Рубинштейн Р.Н.* // Жур. физ. химии. 1973. Т. 47. № 3. С. 665.
11. *Веницианов Е.В., Сенявин М.М.* // Там же. 1984. Т. 58. № 7. С. 1672.
12. *Шевелев Я.В.* // Там же. 1957. Т. 31. № 5. С. 960.
13. *Золотарев П.П.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 191.
14. *Калиничев А.И.* // ТОХТ. 1986. Т. 20. № 4. С. 532.
15. *Калиничев А.И.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 60.
16. *Калиничев А.И.* // Там же. 1976. Т. 50. № 12. С. 3135.
17. *Рачинский В.В., Каменев А.С., Мошаров В.Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 4. С. 1001.
18. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973.
19. *Сенявин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980.
20. *Гельферих Ф.* // Ионный обмен. М.: Мир, 1968. С. 281.
21. *Биксон Я.М.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 10. С. 1531.
22. *Тодес О.М., Биксон Я.М.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 5. С. 727.
23. *Каменев А.С., Громов Ю.А., Рачинский В.В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2513.
24. *Каменев А.С.* // Изв. ТСХА. 1991. № 3. С. 175.
25. *Каменев А.С.* // Там же. 1984. № 1. С. 167.
26. *Каменев А.С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2760.
27. *Каменев А.С., Рачинский В.В., Громов Ю.А.* // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2127.
28. *Каменев А.С., Рачинский В.В., Громов Ю.А.* // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2403.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕЛКОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ ВОДНО-БУТАНОЛЬНЫМИ СМЕСЯМИ

© 1993 г. В. В. Сидорчук, В. А. Тертых

Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 26.05.92 г.

Установлено, что при гидротермальном модифицировании мелкопористого силикагеля водно-бутанольными смесями различного состава происходит одновременное геометрическое и химическое модифицирование, причем формируются замкнутые поры, а на поверхности образуются органические группы двух видов.

В работе [1] сделан вывод о возможности одновременного геометрического и химического модифицирования среднепористого силикагеля (суммарный объем пор V_Σ = 0.62 см^3/г) при обработке водно-спиртовыми смесями в гидротермальных условиях. Для крупнопористого кремнезема – аэросилогеля (V_Σ = 1.37 см^3/г) это предположение подтверждено при использовании в качестве реакционной среды водно-бутанольных смесей, причем химическое модифицирование возможно при содержании воды в смеси ≤32 масс. % [2]. В данной работе исследована обработка водно-бутанольными смесями лабораторного мелкопористого силикагеля (V_Σ = 0.28 см^3/г), так как для силикагелей такого типа при их гидротермальном модифицировании обнаружены особенности, связанные с формированием замкнутых пор [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор содержания воды в модифицирующей смеси (20.5; 38.5; 42.5 и 91.0 масс. %) обоснован в [2]. Температура обработки 150 - 350°С, продолжительность 1 - 6 ч. Удельная поверхность s и предельно-сорбционный объем пор V_s определены из изотерм адсорбции паров воды, метанола и бутанола. Величина s измерена также на газометре ГХ-1 по тепловой десорбции азота, а суммар-

Таблица 1. Влияние условий модифицирования на пористую структуру силикагеля

t, °С	s, м^2/г			V_Σ, см^3/г	t, °С	s, м^2/г			V_Σ, см^3/г
	N_2	CH_3OH	H_2O			N_2	CH_3OH	H_2O	
Исходный силикагель					42.5 масс. % H_2O				
–	244	598	591	0.28	150	165	461	340	0.19
20.5 масс. % H_2O					200	102	450	164	0.15
150	206	449	340	0.20	250	9	22	6	0.03
200	107	449	215	0.16	300	6	7	13	0.03
250	129	103	52	0.08	350	4	21	24	0.04
300	13	30	50	0.04	91.0 масс. % H_2O				
350	10	22	15	0.02	150	38	294	332	0.21
38.5 масс. % H_2O					200	25	247	233	0.18
150	215	450	351	0.27	250	10	30	20	0.04
200	150	442	257	0.25	300	7	6	16	0.02
250	106	133	50	0.23	350	5	20	12	0.02
300	58	72	66	0.22					
350	37	9	17	0.17					

Примечание. Величина V_Σ во всех случаях практически совпадает с предельно-сорбционным объемом пор V_s, определенным по метанолу и воде.

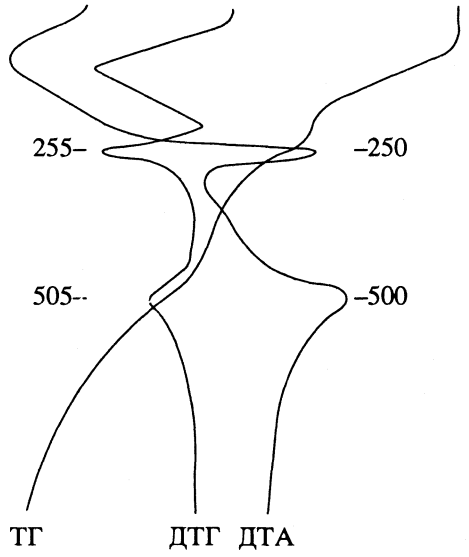


Рис. 1. *Дериватографические кривые силикагеля, модифицированного водно-бутанольными смесями (42.5 масс. % H_2O) при 250°С в течение 4 ч.*

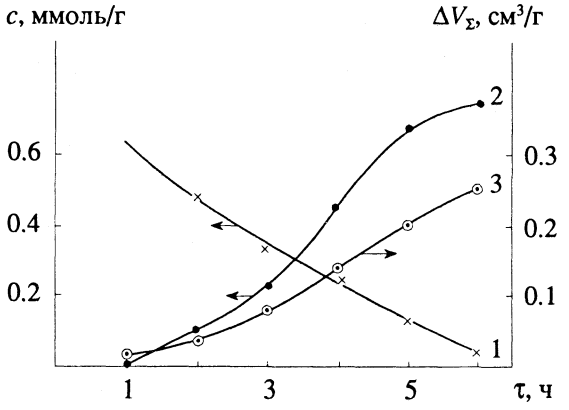


Рис. 2. *Влияние продолжительности модифицирования силикагеля водно-бутанольной смесью (42.5 масс. % H_2O) на концентрацию органических групп, удаляемых при низкой (1) и высокой температуре (2), а также на снижение суммарного объема пор (3).*

ный объем пор V_Σ – путем пропитки из жидкой фазы (по воде). Дериватографический анализ проведен на аппарате *Q*-1500D (20 - 1000°С, скорость нагрева 10 К/мин, навеска 150 - 250 мг).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры пористой структуры исходного и модифицированного силикагелей представлены в табл. 1. В отличие от обработки крупнопористого аэросилогеля [2] картина структурных изменений довольно сложная. Однако прослеживаются некоторые тенденции: 1) для всех составов модифицирующей смеси наблюдается уменьшение удельной поверхности с повышением температуры в диапазоне 150 - 350°С (что является характерной чертой гидротермального модифицирования всех кремнеземов); 2) величины s и V_Σ имеют максимальные значения при содержании воды в смеси 38.5 масс. % (что, очевидно, связано с конкурирующим влиянием двух процессов: при добавлении в воду спирта, с одной стороны, удельная поверхность падает из-за увеличения степени химического модифицирования поверхности; с другой стороны, удельная поверхность растет вследствие понижения концентрации компонента, способствующего массопереносу); 3) суммарный объем пор V_Σ уже при 150°С заметно снижается при обработке смесями всех составов, а при $t \geq 250$°С это падение (ΔV_Σ) – очень сильное (в некоторых случаях практически до нуля). Такое же резкое сокращение s и V_Σ при гидротермальной обработке именно мелкопористых силикагелей с объемом пор ≤0.30 см³/г наблюдалось авторами [3, 4] и было объяснено формированием замкнутых пор. Очевидно, в рассматриваемом случае возможно протекание тех же процессов, на которые накладывается химическое модифицирование поверхности.

Это подтверждают и дериватографические исследования. Так, на кривых ДТА (рис. 1) образцов мелкопористого силикагеля, обработанных водно-бутанольными смесями, наблюдаются два экзоэффекта, сопровождающиеся заметной потерей массы: в области 250 - 315°С (низкотемпературный) и 485 - 525°С (высокотемпературный). Следует отметить, что для этого же силикагеля, модифицированного чистым *н*-бутанолом, характерен лишь первый пик (285°С), как и для образцов аэросилогеля, обработанных водно-бутанольными смесями с содержанием воды ≤32 масс. % [2]. Данный низкотемпературный эффект связан с термодеструкцией эфирных групп Si–O–C на поверхности [5, 6]. На кривой ДТА мелкопористого силикагеля, подвергнутого гидротермальной обработке чистой водой, кроме эндоэффекта десорбции физически связанной воды (110°С), присутствует еще и эндоэффект удаления H_2O из замкнутых пор при 360°С, как и в [3]. Исследован также модифицированный чистым *н*-бутанолом образец промышленного силикагеля марки КСМ с объемом пор 0.32 см³/г, для которого, как известно [7], не характерно формирование замкнутых пор: для него обнаружен лишь низкотемпературный эффект (295°С).

Интересно, что прослеживается корреляция между интенсивностью высокотемпературного эффекта на кривой ДТА, с одной стороны, и падением удельной поверхности и суммарного объема пор, с другой стороны. Согласно данным табл. 1, максимальное значение ΔV_Σ наблюдается для образцов, модифицированных смесью, содержащей 42.5 масс. % H_2O. Поэтому более подробно изучена обработка силикагеля при 250°С смесью приведенного состава. Так, при увеличе-

Таблица 2. Влияние предварительной гидротермальной обработки силикагеля при 100°C на свойства образцов, модифицированных водно-бутанольной смесью (42.5 масс. % H_2O) при 250°C

τ, ч	До модифицирования					После модифицирования	
	s_{CH_3OH}, м²/г	V_Σ, см³/г	$s_{C_4H_9OH}$, м²/г	$V_s^{C_4H_9OH}$, см³/г	$d_{ср}$, нм	ΔV_Σ, см³/г	c, ммоль/г
–	598	0.28	231	0.17	2.0	0.25	0.75
1	615	0.27	236	0.17	2.0	0.22	0.70
3	516	0.27	253	0.18	2.0	0.18	0.64
5	411	0.28	265	0.20	2.5	0.10	0.33
10	346	0.28	283	0.25	3.0	0.07	0.17
15	295	0.26	270	0.25	3.5	0.03	0.05
20	280	0.22	250	0.20	3.5	0.09	0.25
30	199	0.17	183	0.14	3.5	0.13	0.37

Обозначения: τ – продолжительность гидротермальной обработки при 100°C; c – концентрация групп, удаляемых при высокой температуре.

нии ее продолжительности происходит снижение V_Σ модифицированного силикагеля с одновременным ростом интенсивности высокотемпературного и падением интенсивности низкотемпературного эффекта (рис. 2).

Совокупность приведенных экспериментальных данных позволяет предположить, что высокотемпературный экзоэффект на кривых ДТА модифицированных водно-бутанольными смесями силикагелей связан с образованием в гидротермальных условиях в структуре мелкопористого образца замкнутых пор. Для проверки этой гипотезы модифицированию смесью, содержащей 42.5 масс. % H_2O, были подвергнуты образцы силикагеля, предварительно обработанные в автоклаве чистой водой при 100°C (при этой температуре закупоривание пор менее вероятно [3]) для расширения пор. Как видно из табл. 2, такая предварительная обработка на протяжении 1 - 15 ч ведет к увеличению среднего размера пор силикагеля, а также поверхности и объема пор, доступных для молекул *н*-бутанола (модификатора). При последующей обработке смесью *н*-бутанол–вода величина ΔV_Σ и интенсивность высокотемпературного эффекта монотонно снижаются. Предварительная обработка в течение 20 - 30 ч приводит к формированию малодоступных для модификатора пор; в результате модифицирования смесью получены образцы, для которых величина ΔV_Σ и интенсивность высокотемпературного пика снова возрастают.

Была изучена также кинетика термодеструкции органических групп на поверхности силикагеля, модифицированного чистым *н*-бутанолом и водно-бутанольными смесями [8]. Установлено, что процессы удаления привитых групп, соответствующие как низко-, так и высокотемпературному эффекту на кривых ДТА, описываются уравнением одного и того же вида с энергией активации 64 ± 3 кДж/моль. Последние данные позволяют предположить, что природа групп, удаляемых при низкой и высокой температурах, одинакова: возможно, это – бутоксигруппы, часть которых расположена в замкнутых порах и поэтому термодеструктирует при более высокой температуре. На это же указывает следующий экспериментальный факт: длительное кипячение в воде образцов, содержащих оба вида групп, приводит к полному удалению "низкотемпературных" и практически не затрагивает "высокотемпературные".

Таким образом, исследование модифицирования мелкопористого силикагеля (V_Σ = 0.28 см³/г) водно-бутанольными смесями в гидротермальных условиях показало возможность одновременного геометрического и химического модифицирования при содержании воды в смеси до 42.5 масс. %, а также образование при модифицировании замкнутых пор двух видов органических групп, деструктирующих при различных значениях температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leboda R., Mendyk E.* // Chem. stosow. 1983. V. 27. N. 3. P. 217.
2. *Сидорчук В.В., Тертых В.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 2474.
3. *Чертов В.М., Цырина В.В.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. №. 5. С. 922.
4. *Чертов В.М., Цырина В.В., Зеленцов В.И.* // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 2. С. 198.
5. *Leboda R.* // J. Therm. Anal. 1978. V. 13. N. 2. P. 213.
6. *Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортун А.И.*// Хим. технология. 1987. № 2. С. 3.
7. *Киселев А.В., Никитин Ю.С., Сарахов А.И., Оганесян Э.Б.* // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 6. С. 842.
8. *Шестак Я.* Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 456 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.14:535.372:541.183.5

СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АДСОРБАТОВ АНТРАЦЕНА И N,N-ДИЭТИЛАНИЛИНА ПРИ 4.2 K

© 1993 г. О. И. Якимова*, Л. А. Быковская**, С. Г. Куликов**, А. М. Еременко*, А. А. Чуйко*

*Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

**Российская академия наук, Институт спектроскопии, Троицк

Поступила в редакцию 01.06.92 г.

Методом селективного лазерного возбуждения флуоресценции при 4.2 K исследовано взаимодействие между компонентами донорно-акцепторной пары антрацен (I) – N,N-диэтиланилин (II), адсорбированных на поверхности аэросила. Обнаружено, что молекулярные соединения адсорбатов I и II не являются устойчивыми в темновых условиях, однако электронная структура молекул флуорофора подвергается возмущению с увеличением концентрации третичного амина.

Методы селективной лазерной спектроскопии при 4.2 K позволяют проводить тонкий спектроскопический анализ сложных органических молекул в различных средах, получать информацию о внутримолекулярных процессах, а также о межмолекулярных взаимодействиях флуорофора со средой [1]. Особый интерес представляют эти методы для исследования механизма адсорбционных взаимодействий, влияния поверхности твердого носителя на фотофизику и фотохимию адсорбированных молекул [2 - 4]. При обычном УФ-возбуждении полиаценов, адсорбированных на кремнеземе, спектры флуоресценции состоят из четырех-пяти широких полос. Эти полосы представляют собой огибающую спектров отдельных излучающих центров, что связано с неравномерным распределением молекул флуорофора на поверхности, причем каждый из спектров включает в себя спектрально неразрешенные электронно-колебательные переходы.

Селективное лазерное возбуждение (при 4.2 K) флуоресцирующих систем в области 0–0-полосы поглощения адсорбата приводит к выявлению тонкой структуры спектра флуоресценции, неоднородное уширение которого при комнатной температуре является следствием неспецифического взаимодействия молекул полиаценов с подложкой. Селективное возбуждение флуорофора, связанного в комплексы с активными группами поверхности кремнезема [2 - 4], не сопровождается разрешением тонкоструктурных спектров (ТСС). Присутствие молекул коадсорбата, способных участвовать в процессах межмолекулярного взаимодействия с молекулами флуорофора, по-видимому, влияет на характер ТСС. Согласно [5], флуоресценция возбужденного антрацена (I) тушится при введении N,N-диэтиланилина (II) в поверхностный слой аэросила с образованием флуоресцирующего эксиплекса I - II. Понижение температуры препятствует протеканию фотохимической межмолекулярной реакции переноса электрона [6]. Применение метода селективного лазерного возбуждения при 4.2 K для исследования таких донорно-акцепторных пар адсорбатов позволит выяснить влияние поверхности на механизм процессов межмолекулярного взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов, контроль за содержанием исследуемых адсорбатов на поверхности аэросила ($s_{уд}$ = 260 м^2/г), предварительно термоактивированного при 773 K, проводили по методикам, описанным в [5]. Флуоресценцию образцов возбуждали перестраиваемым лазером на красителях с накачкой импульсным лазером или ослабленным фильтрами излучением самого азотного лазера (λ = 337.1 нм, частота повторения импульсов 12 Гц, ширина линии генерации красителем $\Delta\lambda$ = 0.05 нм) и регистрировали дифракционным спектрометром ДФС-24 при спектральном разрешении 0.05 нм. Импульсный сигнал ФЭУ измеряли стробируемым интегратором. Точность измерения частотных интервалов в линейчатых спектрах составляла 5 см$^{-1}$. Все измерения проводили при температуре жидкого гелия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Селективное лазерное возбуждение при 4.2 K в области 0–0-полосы поглощения I, адсорбированного на аэросиле, приводит к регистрации линейчатого спектра флуоресценции – набора бесфононных линий (БФЛ), сопровождаемых фононными крыльями (ФК). Частоты молекулярных колебаний I, соответствующие переходам на колебательные подуровни основного электронного состояния, определены по ТСС и представлены в табл. 1. Обнаружена зависимость ТСС от концентрации полиацена (σ = 0.06 - 0.66) в поверхностном слое аэросила. На силикагеле концентрационная зависимость спектров проявляется при меньшем содержании флуорофора [4]. С увеличением степени покрытия аэросила I происходит перераспределение интенсивности в электронно-колебательной структуре спектра, однако положение БФЛ практически не изменяется. Уменьшение интенсивности первых вибронных полос и наложение фона в длинноволновой области ТСС с увеличением содержания адсорбата по аналогии с растворами [7 - 9] может быть вызвано образованием молекулярных ассоциатов I при охлаждении. Возрастание интегральной интенсивности ФК в ТСС является результатом некоторого отличия в энергиях чисто электронных уровней I, т.е. существованием на поверхности ряда излучающих центров, которые отличаются по силе адсорбционного взаимодействия и, следовательно, по положению 0–0-полосы. В замороженных растворах I [9 - 11] выделяют несколько пространственно разделенных центров, вызывающих мультиплетное расщепление 0–0-полосы в спектре возбуждения с хорошо развитой прогрессией основных частот 391 и 1406 $см^{-1}$ от каждой полосы чисто электронного перехода в спектре флуоресценции.

Присутствие третичного амина на поверхности аэросила существенно изменяет при комнатной температуре регистрации спектр I, что связано, как упоминалось ранее, с формированием флуоресцирующего эксиплекса I–II. Характерной особенностью таких донорно-акцепторных комплексов является отсутствие взаимодействия между компонентами в основном состоянии. При 4.2 K независимо от длины волны возбуждения в области поглощения полиацена (337.1 - 337.5 нм) в спектрах адсорбатов I–II не зарегистрирована полоса в области испускания эксиплекса. Замедление фотохимической реакции переноса электрона, активируемой светом, при понижении температуры находится в соответствии с общими закономерностями тушения возбужденных состояний по диффузионному механизму.

При величинах покрытия II ~1% от монослоя и монохроматическом возбуждении полиацена положение максимумов вибронных полос изменяется незначительно (рис. 1, табл. 1). Лучшее разрешение ТСС I в присутствии небольших добавок амина можно объяснить особенностями адсорбционных процессов. Преимущественная адсорбция II, как более сильного донора электрона, и образование водородно-связанных комплексов с силанольными группами поверхности различной степени прочности приводит к изменению распределения I и его закреплению на более слабых адсорбционных центрах. При монослойном покрытии поверхности II и возбуждении 377.5 нм в спектре (рис. 2) появляется дополнительный пик

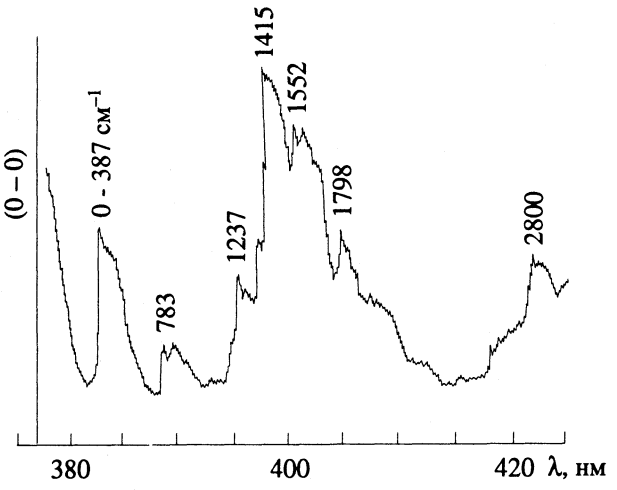


Рис. 1. *Спектр флуоресценции (4.2 K) адсорбатов I (0.06% от монослоя) в присутствии II (1% от монослоя) при селективном возбуждении ($\lambda_в$ = 377.5 нм).*

Таблица 1. Частоты колебаний ($см^{-1}$) антрацена, активных в спектрах флуоресценции при селективном возбуждении (4.2 K)

Ia	Iб	Iв	Iг	Iд
385	387	387	387	396
620				
790	790	790	783	790
1005				
1170	1174	1187		1180
1270	1257	1260	1237	1243
1415	1414	1414	1415	1415
1555	1545	1546	1552	1557
1640			1640	1640
1805	1793	1798	1798	1800

Обозначения. Ia – антрацен в растворе изооктан + метилциклогексан; Iб и Iв – адсорбированный на поверхности аэросила соответственно в концентрации 0.06 и 0.66% от монослоя; Iг и Iд – антрацен, адсорбированный на поверхности аэросила (0.06% от монослоя) в присутствии 1 и 100% N,N-диэтиланилина соответственно.

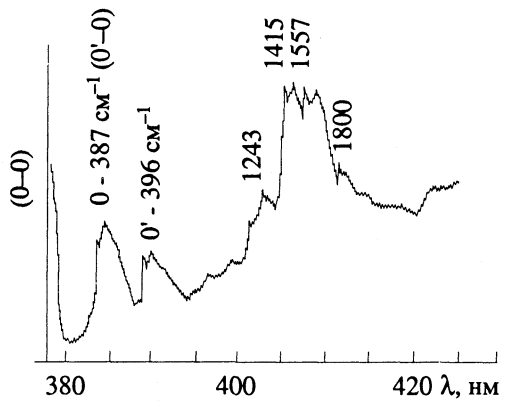


Рис. 2. *Спектр флуоресценции (4.2 K) адсорбатов I (0.06% от монослоя) в присутствии II (100% от монослоя) при селективном возбуждении ($\lambda_в$ = 377.5 нм).*

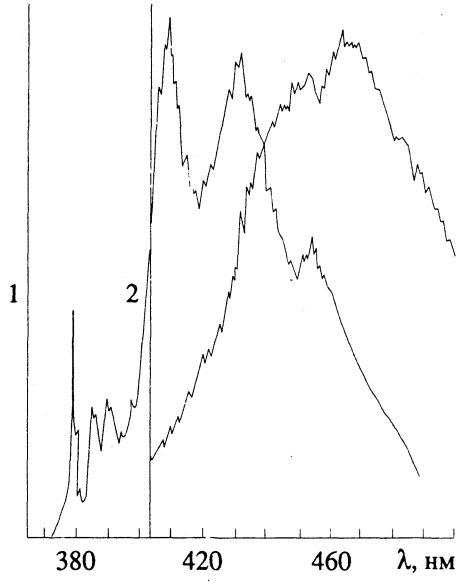


Рис. 3. *Спектры флуоресценции (4.2 K) адсорбатов I (0.66% от монослоя) в присутствии II (100% от монослоя) в зависимости от длины волны возбуждения: 1 – 362.3; 2 – 403 нм.*

в области 383.1 нм. Расстояние этого пика от лазерной линии равно 387 см$^{-1}$, а расстояние всех остальных пиков от лазерной линии на 387 см$^{-1}$ больше по сравнению с частотами молекулярных колебаний, полученными из ТСС образца, содержащего 1% от монослоя третичного амина. С увеличением содержания II в поверхностном слое при понижении температуры 0–0-полоса поглощения флуорофора батохромно смещается [6] и возбуждение 377.5 нм соответствует по энергии переходу на первый вибронный подуровень I. Поэтому ТСС (рис. 2) представляет собой суперпозицию, по крайней мере, двух спектров флуоресценции: начало одного совпадает с лазерной линией, второго – смещено на 387 см$^{-1}$ в красную область спектра. Разрешенность ТСС, распределение интенсивности флуоресценции вибронных линий зависит от количества центров, поглощающих лазерное излучение с переходом на уровень S_1 + 387 см$^{-1}$ (первый электронно-колебательный переход) и на уровень S_1 (чисто электронный переход). Поскольку хорошо разрешается в спектре вибронная структура центров, 0–0-переход которых смещен относительно лазерной линии на 387 см$^{-1}$, можно предположить, что лазерное излучение в большей степени поглощается этими центрами. Наблюдаемое увеличение интегральной интенсивности ФК ТСС I при монослойном покрытии поверхности аэросила II по сравнению с приведенным на рис. 1 может быть обусловлено как нерезонансным возбуждением центров (через ФК в поглощении), так и возбуждением I на первый вибронный уровень с $\Delta\nu$ = 387 см$^{-1}$.

При монослойном покрытии поверхности II и возбуждении 377.5 нм увеличение концентрации I (σ = 0.66) сопровождается дальнейшим уменьшением интенсивности первых электронно-колебательных полос вследствие ассоциации полиацена. Переход к возбуждению на высокие вибронные уровни I приводит к ухудшению разрешенности ТСС и регистрации широкополосного спектра (рис. 3). При возбуждении светом с λ = 403 нм за пределами спектральной области поглощения полиацена зарегистрирован спектр флуоресценции с максимумами полос в области 440 и 468 нм, отнесенных согласно [12] к двум типам агрегатов I. Агрегация молекул флуорофора при 4.2 K подтверждает факт ограничения подвижности и неравномерного его распределения в среде адсорбированного амина.

Таким образом, применение метода низкотемпературной селективной лазерной спектроскопии для исследования межмолекулярных процессов взаимодействия адсорбатов I и II, инициируемых УФ-излучением, позволило выявить особенности ТСС флуоресценции I и его зависимость от количественных соотношений адсорбатов и энергии возбуждающего света. Сделаны предположения об изменении распределения I в присутствии третичного амина. Обнаружено, что при 4.2 K фотохимическая межмолекулярная реакция переноса электрона полностью подавляется, при этом в поверхностном слое эффективно образуются агрегаты I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Ed. by V.M. Agranovich, R.M. Hochstrasser. North-Holland: Elsevier Sci. Publ., 1983. P. 555.

2. *Быковская Л.А., Куликов С.Г., Еременко А.М. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. № 2. С. 320.

3. *Быковская Л.А., Куликов С.Г., Еременко А.М. и др.* // Там же. 1988. Т. 65. № 4. С. 904.

4. *Bykovskaya L.A., Kulikov S.G.* // J. Electron Spect. and Related Phenomena. 1990. V. 54/55. P. 561.

5. *Yakimova O.I., Eremenko A.M., Chuiko A.A.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 218. P. 447.

6. *Якимова О.И., Еременко А.М.* М., 1990. 118 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.12.90, № 6197 Ж.

7. *Chandross E.A., Ferguson J., McRae E.G.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N. 10. P. 3546.

8. *Fielding P.E., Yarnagin R.C.* // Ibid. 1967. V. 47. N. 1. P. 247.

9. *Болотникова Т.Н., Климова Л.А., Нерсесова Г.Н. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 21. № 4. С. 420.

10. *Richards J.L., Rice S.A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N. 5. P. 2014.

11. *Болотникова Т.Н., Жуков В.А., Уткина Л.Ф. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 5. С. 823.

12. *Гладковский В.И., Климова Л.А., Нерсесова Г.Н.* // Там же. 1967. Т. 23. № 3. С. 407.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:536.658

КАЛОРИМЕТРИЯ СОРБЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА СИНТЕТИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

© 1993 г. А. А. Багреев, Ю. А. Тарасенко

Академия наук Украины, Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев

Поступила в редакцию 04.06.92 г.

Калориметрическим и сорбционным методами исследована энергетика взаимодействия растворов фторида, хлорида, бромида и иодида калия с активированным углем (АУ). На основании полученных результатов сделан вывод об обратимом характере сорбции галогенидов на АУ и увеличении сродства анионов к поверхности АУ в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Показана корреляция найденных величин энтальпий сорбции анионов с электронной поляризуемостью рассматриваемых ионов.

Активированные угли (АУ) являются эффективными электрохимическими анионообменниками благодаря тому, что в аэрированных растворах электролитов они ведут себя подобно кислородному газовому электроду и способны поглощать из растворов анионы, в частности галогениды, по схеме [1 - 3]:

$$C_x^+ \ldots OH^- + \Gamma^- \rightarrow C_x^+ \ldots \Gamma^- + OH^-. \qquad (1)$$

Помимо очевидного практического значения адсорбции галогенид-ионов на АУ из растворов (задачи иодобромной промышленности, возможности выведения радиоиода из биологических сред), такие системы давно используются в качестве моделей при оценке сродства галогенид-ионов к углеродным сорбентам и для интерпретации механизма сорбции [4]. Вместе с тем, в литературе, кроме работы [5], до сих пор отсутствуют прямые экспериментальные измерения, характеризующие энергетику взаимодействия галогенид-ионов с активными углями.

Информативность калориметрического метода в исследовании сорбционных процессов была убедительно показана В.Д. Копыловой с соавт. [6]. В настоящей работе калориметрическим и сорбционным методами исследованы энергетика взаимодействия галогенид-ионов на АУ, а также селективность сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали синтетический активированный уголь сферической грануляции марки СКН-3М с удельной поверхностью s (БЭТ) = = 900 $м^2/г$, сорбционным объемом пор V_s = = 0.61 $см^3/г$ и размером гранул 0.2 - 0.5 мм, полученный из продуктов пиролиза винилпиридиновой смолы активацией в токе водяного пара [7]. Исследуемые растворы галогенидов имели общий катион (калий) и различные анионы (фторид, хлорид, бромид, иодид). Исходные растворы галогенидов калия концентрацией 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 моль/л с pH 8 готовили из солей квалификации "х.ч." на бидистиллированной воде.

Измерения теплот сорбции проводили на проточном сорбционном микрокалориметре LKB-2107-30 (Швеция), имеющем чувствительность 0.05 мкВ/мкВт, постоянную времени 130 с и позволяющем фиксировать тепловые импульсы величиной не менее 200 мкДж при нестационарном режиме и не менее 1 мкВт при стационарном режиме тепловыделения. Прибор калибровали с помощью встроенных электрических нагревателей по эффекту Джоуля при протоке раствора через измерительную ячейку. Скорость протока составляла 4.5 мл/ч, рабочая температура калориметра 25 ± 0.01°С.

Навеску АУ (0.1 - 0.3 г) загружали в сорбционную ячейку объемом 0.5 мл (стеклянная колонка с фланцами из золота и тефлоновыми фильтрами) и помещали в камеру блока термопар калориметра. После установления теплового равновесия в ячейку микродозатором подавали бидистиллированную воду и снимали кривую тепловыделения при вытеснении воздуха из АУ водой (теплота смачивания). По завершении измерения эффекта смачивания через ячейку прокачивали рабочий раствор галогенида калия заданной концентрации и фиксировали тепловой эффект сорбции. Подачу раствора продолжали до установления сорбционного равновесия в системе АУ–раствор галогенида калия, затем опять подавали воду и фиксировали тепловой эффект десорбции галогенид-ионов с АУ. Циклы сорбции–десорбции повторяли многократно для проверки обратимости сорбции и воспроизводимости опытов.

Адсорбцию галогенид-ионов на АУ изучали в статических условиях методом отдельных навесок. Для этого навески АУ (2 г) помещали в колбы и заливали растворами ($V_р$ = 30 мл) галогенидов калия выбранных концентраций. Колбы

выдерживали в термостатируемом (25 ± 1°C) встряхиваемом сосуде до установления неизменного распределения галогенид-ионов между раствором и сорбентом. Затем растворы отделяли от угля и анализировали общепринятыми методами. Величины сорбций галогенидов на АУ рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в качестве примера представлены дифференциальные кривые последовательного измерения тепловых эффектов взаимодействия угля СКН-3М с бидистиллированной водой и ионного обмена гидроксил-ионов на хлорид-ионы. Предварительная фиксация большого теплового экзоэффекта смачивания угля водой (кривая 1) позволяет надежно выделить в 10 - 100 раз меньшие количества тепла, связанные только с процессами сорбции (кривая 2) и десорбции (кривая 3).

Так, было установлено, что все изученные галогениды при сорбции на угле СКН-3М в OH^--форме дают экзотермические эффекты. Десорбция галогенид-ионов водой с АУ приводит к эндотермическим эффектам, практически совпадающим по абсолютной величине с теплотами сорбции на АУ в нейтральных и слабощелочных средах.

На рис. 2 представлены дифференциальные кривые тепловыделения при сорбции галогенид-ионов на АУ из 0.5 М растворов соответствующих солей, а на рис. 3 – зависимости величин сорбции галогенид-ионов от их равновесных концентраций в растворе. Анализ изотерм сорбции (рис. 3) позволяет констатировать ряд сродства анионов к поверхности АУ: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, коррелирующий с соответствующими кривыми тепловыделения (рис. 2). Интегрированием по времени дифференциальных кривых тепловыделения для различных концентраций галогенидов калия определяли тепловые эффекты, сопровождающие сорбцию галогенид-ионов на АУ. На основании полученных величин тепловых эффектов, отнесенных к единице массы сорбента (Q_{Γ^-}), и количества поглощенных галогенид-ионов (A_{Γ^-}), взятых из соответствующих изотерм сорбции галогенидов на АУ, рассчитывали удельные теплоты сорбции.

С учетом того, что тепловые эффекты сорбции в исследуемой области концентраций галогенидов линейно зависят от величин сорбции соответствующих анионов (рис. 4), и так как $Q_{\Gamma^-} \to 0$ при $A_{\Gamma^-} \to 0$, оказалось возможным по наклонам зависимости Q_{Γ^-} от A_{Γ^-} рассчитать энтальпии

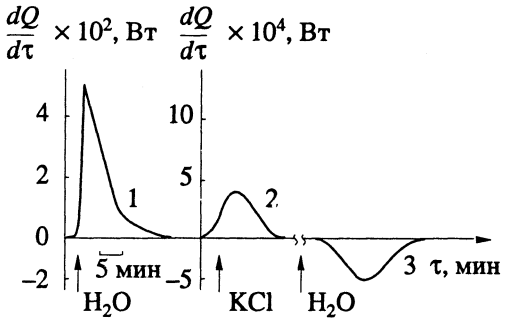


Рис. 1. *Дифференциальные кривые тепловых эффектов смачивания угля СКН-3М водой (1), сорбции (2) из 0.5 М раствора хлорида калия и десорбции его водой (3), $dQ/d\tau$ – мощность тепловыделения, τ – время.*

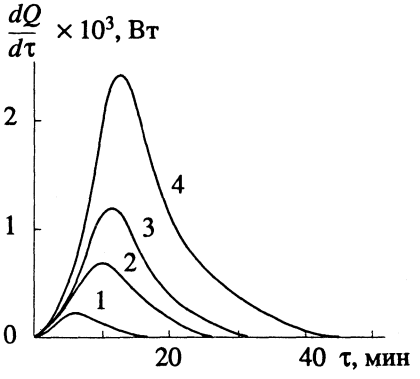


Рис. 2. *Кривые тепловыделения при поглощении галогенид-ионов на АУ из 0.5 М растворов галогенидов калия: 1 – F^-, 2 – Cl^-, 3 – Br^-, 4 – I^-.*

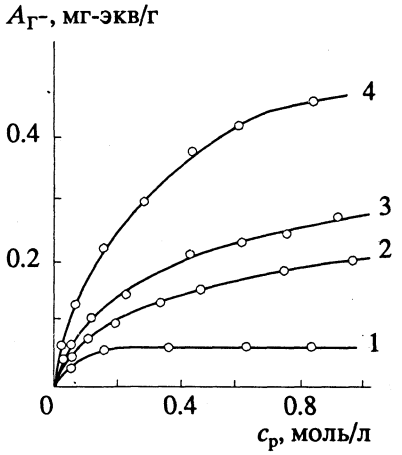


Рис. 3. *Изотермы сорбции галогенид-ионов на угле СКН-3М: 1 – F^-, 2 – Cl^-, 3 – Br^-, 4 – I^-; A_{Γ^-} – адсорбция анионов, c_p – равновесная концентрация раствора.*

сорбции галогенидов на АУ при бесконечном разбавлении ($\Delta H^\circ_{\Gamma^-}$):

$$\Delta H^\circ_{\Gamma^-} = \lim_{[\Gamma^-] \to 0} (Q_{\Gamma^-}/A_{\Gamma^-}). \qquad (2)$$

Полученные результаты приведены в табл. 1.

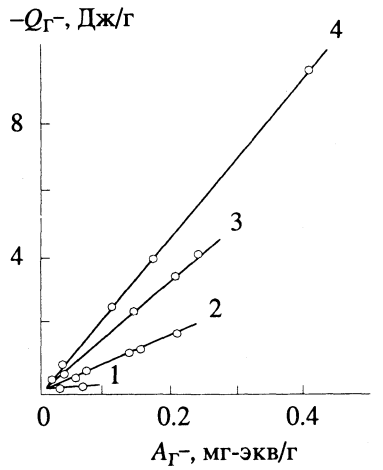


Рис. 4. *Зависимости удельных тепловых эффектов сорбции ($Q_{Г^-}$) от величин адсорбции ($A_{Г^-}$) галогенид-ионов на АУ; 1 – F^-, 2 – Cl^-, 3 – Br^-, 4 – I^-.*

Для изучения селективности были измерены тепловые эффекты сорбции смесей галогенидов, а также теплоты последовательного вытеснения анионов из АУ при циклах сорбции–десорбции. Для этого через ячейку калориметра последовательно прокачивали 0.5 М растворы KCl, KBr и KI. При этом на АУ сначала происходит обмен гидроксил-ионов на Cl-ионы с тепловым эффектом $Q(Cl^-/OH^-)$, затем ионы Cl^- вытесняются из АУ Br^--ионами с тепловым эффектом $Q(Br^-/Cl^-)$, а последние замещаются на I^--ионы с тепловым эффектом $Q(I^-/Br^-)$. При десорбции последовательность подачи растворов и фиксации тепловых эффектов была обратной. В табл. 2 приведены результаты проведенных экспериментов. С учетом аддитивности теплот сорбции получаем

$$Q(Br^-/OH^-) = Q(Cl^-/OH^-) + Q(Br^-/Cl^-) = \\ = -3.80 \text{ Дж/г}$$

и

$$Q(I^-/OH^-) = Q(Cl^-/OH^-) + Q(Br^-/Cl^-) + \\ + Q(I^-/Br^-) = -10.01 \text{ Дж/г},$$

что близко к значениям $Q(Br^-) = -3.35$ Дж/г и $Q(I^-) = -9.97$ Дж/г, полученным в опытах по сорбции индивидуальных ионов (рис. 4).

Опыты по теплотам сорбции из смесей галогенидов (KCl, KBr, KI) с общим солесодержанием 0.5 М и равной долей каждого компонента показывают, что происходит селективное поглощение I^--ионов на фоне KCl и KBr. Тепловой эффект сорбции смеси составляет −6.22 Дж/г и соответствует таковому при индивидуальной сорбции I^- из 0.167 М раствора KI. Таким образом, данные по калориметрии сорбции из смеси галогенидов и при их последовательном замещении в АУ также подтверждают обратимый характер сорбции галогенидов на АУ и увеличение сродства анионов к поверхности АУ в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

Найденные из калориметрических измерений значения энтальпий сорбции коррелируют с параметрами галогенид-ионов, характеризующими лабильность их электронных оболочек, в частности со значениями электронной поляризуемости рассматриваемых анионов (табл. 1) [8], откуда следует линейная связь между поляризуемостью и энтальпией сорбции. Нарастание сорбируемости галогенид-ионов на АУ (рис. 3), а также теплоты последовательного вытеснения (табл. 2) подтверждают обнаруженное теоретически [4] усиление вклада специфического взаимодействия, обусловленного переносом заряда между адсорбированным анионом и поверхностью углеродной матрицы при переходе от F^- к I^-.

И, наконец, полученные результаты находят подтверждение с позиции принципа "жестких и мягких кислот и оснований" (ЖМКО) Р. Пирсона [9, 10]. Действительно, по отношению к одному и тому же акцептору – мягкой катионной кислоте (типа CH_3Hg^+), какой является активированный уголь, энергия взаимодействия доноров (галогенид-ионов) должна возрастать в ряду убывающей жесткости этих оснований, найденном Г. Клопманом с использованием квантово-химических представлений [11]. При этом энергия взаимодействия АУ с жестким основанием (фторид-ионом), определяемая электростатическим взаимодействием, будет в этом ряду минимальной и возрастет при переходе к мягкому основанию (иодид-иону), где роль дативных взаимодействий π-типа является превалирующей. Аналогичная картина получена в работе [12] при оценке реакционной способности и селективности анионообменных смол при сорбции галогенид-ионов.

Таблица 1. Энтальпии сорбции галогенид-ионов на угле СКН-3М ($-\Delta H^\circ_{Г^-}$, кДж/г-ион) и поляризуемости анионов (P, Å^3)

Анион	$-\Delta H^\circ_{Г^-}$	P	Анион	$-\Delta H^\circ_{Г^-}$	P
F^-	4.17 ± 0.21	1.03	Br^-	17.78 ± 1.25	5.02
Cl^-	8.86 ± 0.36	3.59	I^-	24.54 ± 1.07	7.62

Таблица 2. Тепловые эффекты ионообменной сорбции и десорбции галогенид-ионов при последовательной подаче в ячейку калориметра (Дж/г)

Стадия	Тепловой эффект		
	Cl^-/OH^-	Br^-/Cl^-	I^-/Br^-
Сорбция	−1.38	−2.42	−6.21
Десорбция	1.22	2.28	6.00

Из полученных данных можно представить следующую картину сорбции галогенид-ионов на АУ. Образовавшиеся в наружной обкладке двойного электрического слоя АУ по схеме (1) ионы OH^- замещаются на галогенид-ионы. Здесь ионный обмен играет несомненную роль в преодолении потенциального барьера при электростатическом сближении аниона с положительно заряженной поверхностью угля. Этим определяется неспецифическая составляющая взаимодействия в системах АУ–галогенид-ионы. Энергетическая картина взаимодействия адсорбированного галогенида в двойном электрическом слое будет определяться ролью специфического фактора, связанного с особенностями образования донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда [3, 13]. Именно данный фактор будет определять селективность и обратимость сорбции в рассматриваемых системах АУ–галогениды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фрумкин А.Н.* Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982. 260 с.
2. *Янковска Г., Свионтковски А., Бжезицки Э., Стрелко В.В.* // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 2. С. 118.
3. *Янковска Г., Стрелко В.В., Свионтковски А. и др.* // Адсорбция и адсорбенты. 1982. В. 10. С. 8.
4. *Лавриненко-Омецинская Е.Д., Стрелко В.В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1985. № 3. С. 356.
5. *Багреев А.А., Тарасенко Ю.А., Лавриненко-Омецинская Е.Д.* // Калориметрия в адсорбции и катализе / Тез. докл. III Всесоюз. симп. Новосибирск, 1989. С. 31.
6. *Копылова В.Д., Вальдман Д.И., Каргман В.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3026.
7. *Стрелко В.В., Плаченов Т.Г., Картель Н.Т. и др.* // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 172.
8. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
9. *Пирсон Р.Ж.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1259.
10. *Яцимирский К.Б.* // Теорет. и эксперим. химия. 1970. Т. 6. № 4. С. 462.
11. *Клопман Г.* // Реакционная способность и пути реакции. М.: Мир, 1977. С. 63.
12. *Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2848.
13. *Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 398 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+577.164.13

АДСОРБЦИЯ ВИТАМИНА B_6 НА ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

© 1993 г. А. А. Свеженцова, Н. К. Давиденко, Н. Н. Власова, В. И. Богомаз

Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 10.06.92 г.

Изучена адсорбция пиридоксина (витамина B_6) на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов. Установлена зависимость величины адсорбции от pH, обусловленная кислотно-основными свойствами самого пиридоксина и состоянием поверхности кремнезема. Обсуждены возможные реакции, протекающие на поверхности SiO_2, и тип образующихся адсорбционных комплексов.

В связи с расширяющимся применением различных сорбентов в медицине [1] возникает задача исследования адсорбционного взаимодействия сорбентов с лекарственными и биологически активными веществами, в частности с витаминами. Витамины, необходимые для нормальной жизнедеятельности, не синтезируются в организме человека, а поступают с пищей. Поэтому, если какой-либо витамин эффективно связывается сорбентом, то при энтеросорбции, т.е. при приеме сорбента внутрь с целью поглощения токсических веществ из желудочно-кишечного тракта, может возникнуть витаминная недостаточность, восполнить которую сам организм не в состоянии. В работе [2] нами было показано, что высокодисперсный кремнезем из слабокислых и нейтральных растворов адсорбирует значительное количество витамина B_1 и при длительном приеме определенных доз кремнеземного сорбента необходимо контролировать уровень витамина в организме и, возможно, восполнять его недостаток.

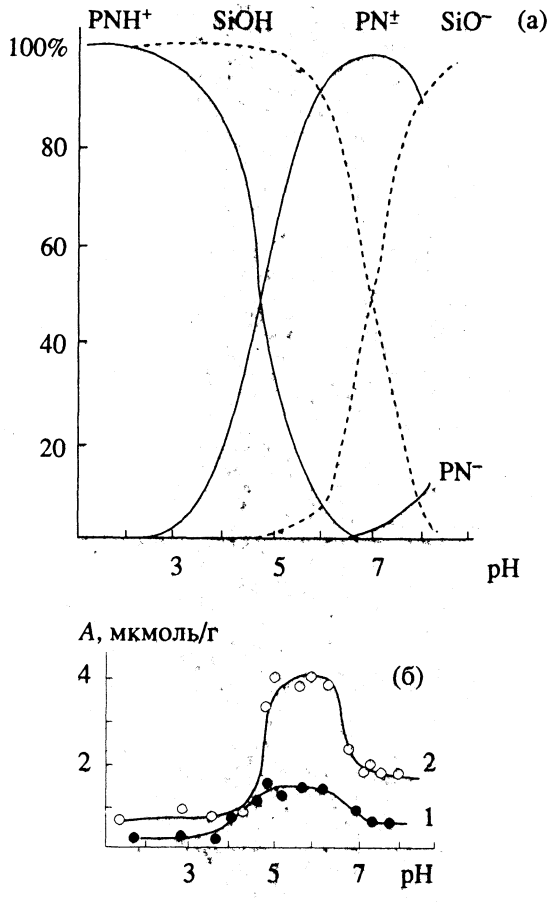
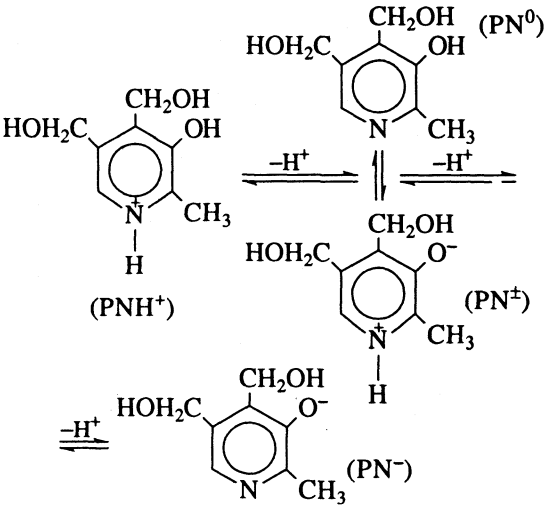


Рис. 1. *Зависимости от pH: а – относительного содержания форм пиридоксина в растворе (сплошные линии) и диссоциированных и недиссоциированных силанольных групп на поверхности кремнезема (пунктир); б – адсорбции пиридоксина при исходных концентрациях 2.1×10^{-4} (1) и 8.3×10^{-4} моль/л (2).*

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия пиридоксина (витамина B_6) с высокодисперсным пирогенным кремнеземом.

В водных растворах пиридоксин находится в нескольких формах согласно следующей схеме кислотно-основных и таутомерных равновесий [3]:



На рис. 1а приведена диаграмма распределения кислотно-основных форм пиридоксина в зависимости от pH. Долю каждой формы в растворе при определенном pH рассчитывали по уравнению Гендерсона–Хассельбаха, используя константы диссоциации пиридоксина $pK_1 = 4.94$ и $pK_2 = 8.89$ [4]. Из рис. 1 видно, что в кислых растворах пиридоксин находится в протонированной форме в виде катиона PNH^+; по мере возрастания pH появляется депротонированная форма, которая находится в виде двух таутомеров – биполярного иона $PN^{\pm}$ и нейтральной молекулы PN^0. В водных растворах равновесие сдвинуто в сторону биполярного иона. В щелочных растворах пиридоксин присутствует в виде аниона PN^-.

Электронные спектры этих форм несколько различаются между собой. На рис. 2 представлены УФ-спектры водного раствора пиридоксина при различных pH. Сопоставление спектров с диаграммой равновесия (рис. 1а) показывает, что катиону пиридоксина PNH^+ соответствует полоса поглощения с $\lambda_{max} = 291$ нм ($\varepsilon = 8800$ л/(моль см)). Повышение pH раствора приводит к появлению двух новых полос поглощения: $\lambda_{max} = 253$ и 324 нм ($\varepsilon = 4570$ и 7500 л/(моль см)), которые принадлежат депротонированной форме пиридоксина. Дальнейшее повышение pH до 10 - 11 вызывает сдвиг полос в коротковолновую область до 245 и 309 нм. Эти полосы поглощения, очевидно, соответствуют электронным переходам в анионе пиридоксина, существующем только в щелочной области.

Таким образом, анализ УФ-спектров водных растворов пиридоксина при различных pH показывает, что спектрофотометрическим методом можно определить концентрацию катионной и депротонированной форм витамина как в индивидуальных растворах, так и в присутствии друг друга.

Решить вопрос раздельной идентификации таутомеров депротонированных форм $PN^{\pm}$ и PN^0 пиридоксина в водных растворах не представляется возможным. Согласно данным [3] в нейтральных водных растворах эти таутомеры распределяются следующим образом: $PN^{\pm}$ – 81%, PN^0 – 19%; в этанольных растворах соотношение таутомеров обратное: PN^0 – 93.8% и $PN^{\pm}$ – 6.2%. Электронный спектр пиридоксина в нейтральном спиртовом растворе характеризуется полосой поглощения с $\lambda_{max} = 285$ нм ($\varepsilon = 5890$ л/(моль см)). Измерив адсорбцию таутомера PN^0 из этанольного раствора, можно оценить его вклад в адсорбцию депротонированных форм ($PN^{\pm} + PN^0$) из водного раствора. Такая оценка может считаться достоверной, если величины адсорбции какой-либо другой частицы пиридоксина, например катионной, в этаноле и в водном растворе будут близки. Проведенные опыты показали, что из спиртового нейтрального раствора пиридоксин практически не адсорбируется, а значения предельной

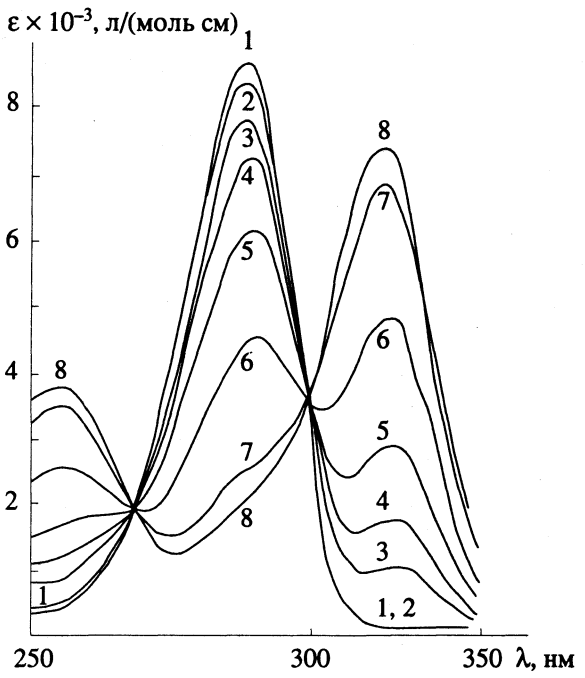


Рис. 2. *Электронные спектры водных растворов пиридоксина при различных значениях pH: 1 – 1.20, 2 – 2.17, 3 – 3.85, 4 – 4.10, 5 – 4.45, 6 – 4.60, 7 – 5.90, 8 – 7.65.*

адсорбции катиона пиридоксина из водного раствора (pH 2.3) и из подкисленного спиртового раствора ($c_{HCl} = 10^{-2.5}$ моль/л) близки между собой – 1.2 и 6.6 мкмоль/г соответственно. Эти данные позволяют с высокой степенью достоверности предположить, что таутомер PN^0 практически не адсорбируется и из водных растворов.

На рис. 1б приведены зависимости от pH адсорбции пиридоксина из растворов с концентрацией 2.1×10^{-4} и 8.3×10^{-4} моль/л, которые имеют вид кривых с широкими максимумами в области pH 5.0 - 6.3, что может быть обусловлено изменением относительного содержания кислотно-основных форм пиридоксина в растворе и/или изменением состояния поверхности адсорбента при изменении pH. Известно, что при pH < 2 на поверхности кремнезема существуют положительно заряженные центры $\equiv SiOH_2^+$, pH 2 соответствует точке нулевого заряда, а при дальнейшем повышении pH, благодаря ионизации силанольных групп, поверхность кремнезема приобретает отрицательный заряд [5]. На рис. 1а пунктиром показано рассчитанное относительное содержание групп $\equiv Si-OH$ и $\equiv SiO^-$ на поверхности кремнезема при различных pH. Для расчета использованы данные [6].

На основании анализа диаграммы кислотно-основных равновесий в исследуемой системе адсорбционное взаимодействие между раствором

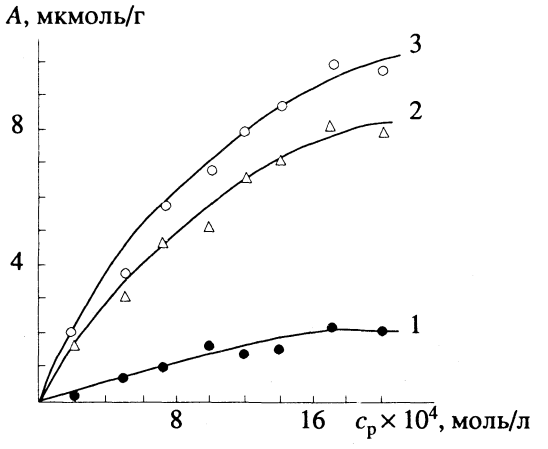


Рис. 3. *Изотермы адсорбции пиридоксина и его форм на кремнеземе из водного раствора при pH 5.4: 1 – суммарная изотерма, 2 – изотерма адсорбции биполярного иона, 3 – катиона пиридоксина.*

и поверхностью кремнезема в области pH 1 - 8 можно описать следующими уравнениями:

$$SiOH_2^+ + PNH^+ \longrightarrow , \quad (1)$$

$$SiOH + PNH^+ \rightleftharpoons SiOH\cdots PNH^+, \quad (2)$$

$$SiOH + PNH^+ \rightleftharpoons SiO^- - PNH^+ + H^+, \quad (3)$$

$$SiOH + PN^{\pm} \rightleftharpoons SiOH\cdots PN^{\pm}, \quad (4)$$

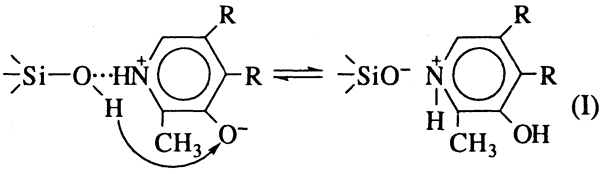
$$SiOH + PN^{\pm} \rightleftharpoons SiO^- - PNH^+, \quad (5)$$

$$SiOH + PN^{\pm} \rightleftharpoons SiO^-\cdots PN^{\pm} + H^+, \quad (6)$$

$$SiO^- + PN^{\pm} \rightleftharpoons SiO^-\cdots PN^{\pm}. \quad (7)$$

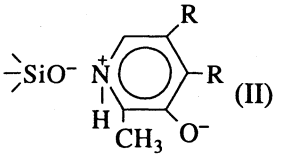
При pH 1.0 - 3.5 в растворах присутствуют только катионные формы пиридоксина, а на поверхности кремнезема находятся в основном неионизированные силанольные группы и, возможно, некоторое количество протонированных силанольных групп. Взаимодействие между ними может происходить по уравнениям (1) - (3). Протекание процесса по уравнению (1) вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц маловероятно. Маловероятен также процесс, соответствующий уравнению (3), так как из-за высокой концентрации ионов водорода в растворе равновесие будет сильно сдвинуто влево. Незначительная адсорбция, наблюдающаяся в этой области pH, обязана, вероятно, присоединению катиона пиридоксина к неионизированным силанольным группам за счет образования водородных связей и/или дисперсионных взаимодействий (уравнение (2)).

Адсорбционные взаимодействия в области pH 3.5 - 5.0 можно представить уравнениями (3) - (5). Заметное увеличение адсорбции в этой области pH может быть объяснено появлением в растворе биполярного иона пиридоксина и образованием комплексов по уравнению (5), в соответствии с которым вытесняемый от силанольной группы протон присоединяется к атому кислорода пиридоксина. Образующийся вследствие этого комплекс I стабилизируется благодаря ионионному взаимодействию составляющих его частиц:



(I)

В области pH 5 - 7, несмотря на дальнейшее увеличение концентрации биполярного иона в растворе, адсорбция не увеличивается, что может быть связано с протеканием процессов по уравнениям (6) и (7). Образующийся по этим уравнениям комплекс



(II)

характеризуется низкой устойчивостью вследствие взаимного отталкивания двух отрицательных зарядов. При протекании реакции в соответствии с уравнением (6) вытесняемый протон не присоединяется к атому кислорода пиридоксина ($pK = 4.94$), а уходит в раствор. При более высоких значениях pH в растворе появляется анион пиридоксина, что еще более затрудняет его взаимодействие с поверхностью, количество отрицательных центров на которой также увеличивается.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции пиридоксина из водных растворов при pH 5.4. Ре-

Таблица 1. Физико-химические параметры адсорбции пиридоксина на кремнеземе из водных растворов

pH	В растворе	A_∞, мкмоль/г	K, л/моль	На кремнеземе	r
2.3	PNH^+ 99.6%	1.2	2700	PNH^+	0.920
4.8	$PNH^+ + (PN^{\pm} + PN^0)$ 45% + 55%	23	373	$PNH^+ + PN^{\pm}$	0.997
		10	910	$PN^{\pm}$	0.996
		4	–	PNH^+	0.824
5.2	$PNH^+ + (PN^{\pm} + PN^0)$ 25% + 75%	21	588	$PNH^+ + PN^{\pm}$	0.995
		38	175	$PN^{\pm}$	0.991
		3.5	1850	PNH^+	0.969
5.4	$PNH^+ + (PN^{\pm} + PN^0)$ 18% + 82%	22	455	$PNH^+ + PN^{\pm}$	0.998
		43	120	$PN^{\pm}$	0.998
7.0	$PN^{\pm}$ 98%	35	417	$PN^{\pm}$	0.998

Примечание. При pH 5.4 изотерма адсорбции для PNH^+ достоверно не обрабатывается; r – коэффициент корреляции.

зультаты расчета параметров адсорбции по уравнению Ленгмюра приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что полученные значения предельной адсорбции биполярного иона примерно на порядок выше, чем катиона пиридоксина. Это находится в согласии с приведенными выше рассуждениями о характере адсорбционных процессов, протекающих в исследуемой системе, а именно адсорбции катиона, главным образом, по уравнению (2), а биполярного иона – по уравнению (5).

Из табл. 1 также видно, что вычисленные константы адсорбционного равновесия для одной и той же формы пиридоксина ($PN^{\pm}$) зависят от pH. Это связано с зависимостью констант не только от концентрации данной формы в растворе, но и от состояния поверхности адсорбента. Окончательный выбор реакций, определяющих адсорбцию при данном значении pH, и оценка вклада каждой из них в адсорбционное равновесие могут быть сделаны только на основе согласованного количественного расчета констант кислотно-основных и адсорбционных равновесий в системе.

Косвенное подтверждение приведенных выше предположений о характере протекающих в системе адсорбционных процессов получено нами из спектров отражения пиридоксина, адсорбированного на кремнеземе из кислого и нейтрального растворов, приведенных на рис. 4. Видно, что в спектрах обоих образцов присутствует интенсивная полоса, соответствующая протонированному пиридоксину (PNH^+) и практически полностью отсутствует полоса биполярного иона ($PN^{\pm}$). Следовательно, пиридоксин в обоих образцах находится на поверхности в протонированной форме. Максимум полосы в спектрах отражения пиридоксина, адсорбированного из кислого и нейтрального растворов (293 и 298 нм соответственно), сдвинут в длинноволновую сторону по сравнению с его положением в спектре поглощения PNH^+ в водном растворе (291 нм). Бóльший батохромный сдвиг полосы, соответствующей пиридоксину, адсорбированному из нейтрального раствора, согласуется с бóльшим возмущением π-электронного облака пиридоксина при его хемосорбции в соответствии с уравнением (5) по сравнению с возмущением при закреплении пиридоксина за счет водородных связей (уравнение (2)).

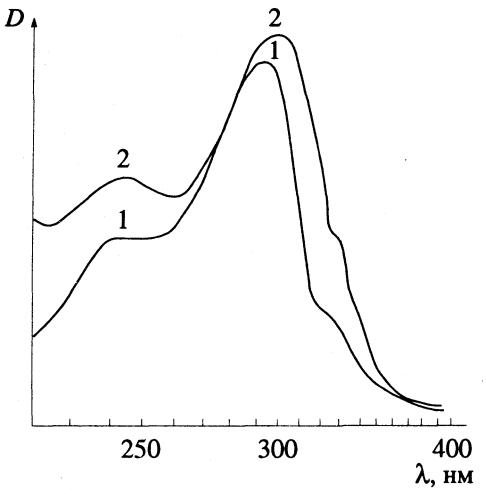


Рис. 4. *Спектры отражения пиридоксина, адсорбированного на поверхности кремнезема из раствора с pH 2.1 (1) и 7.0 (2).*

При выделении из кислого раствора образца кремнезема с адсорбированным пиридоксином положительный заряд на поверхности нейтрализуется, по-видимому, присутствующими в растворе ионами хлора.

В работе использовали пиридоксина гидрохлорид (фарм.) и высокодисперсный пирогенный кремнезем марки А-300 с удельной поверхностью 300 $м^2/г$. Адсорбцию изучали по методике, описанной в работе [2]. Спектры поглощения и отражения записывали на спектрофотометре "Спекорд М-40".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтеросорбция / Под ред. Н.А. Белякова. Л.: Центр сорбционных технологий, 1991. 336 с.
2. *Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Шевченко Н.М. и др.* // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 12. С. 1277.
3. *Морозов Ю.В., Бажулина Н.Н.* Электронное строение, спектроскопия и реакционная способность молекул. М.: Наука, 1989. 288 с.
4. *Мецлер Д.* Биохимия. М.: Мир, 1980. Т. 2. С. 255.
5. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 912.
6. *Schindler P.W., Fürst D., Dick R., Wolf P.* // J. Colloid and Interface Sci. 1976. V. 65. P. 469.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР И СТРОЕНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 1993 г. В. И. Лыгин, И. С. Музыка, Л. А. Жукова, А. И. Кузнецов, Е. А. Рябенко

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

Поступила в редакцию 10.06.92 г.

Различие в строении поверхности граней кристаллитов высокотемпературных модификаций Al_2O_3 обнаружено в спектре мостиковых ОН-групп, образующих водородную связь с терминальными ОН-группами. Показано, что начальные стадии дегидроксилирования поверхности определяются конденсацией связанных водородной связью мостиковых и терминальных ОН-групп, а свойства образующихся при этом электроноакцепторных центров зависят от типа участвующих в конденсации ОН-групп.

В формировании структуры Al_2O_3 при термической обработке существенную роль играют процессы дегидроксилирования поверхности [1]. Однако в работах по спектральному исследованию ОН-групп и дегидроксилированию основное внимание уделяется низкотемпературным модификациям (γ- и η-Al_2O_3) [2, 3]. Порошки высокотемпературных модификаций Al_2O_3 методом ИКС менее исследованы [4] из-за сильного рассеивания ими света и малой удельной поверхности. Вследствие этого в данной работе для изучения порошков высокотемпературных модификаций Al_2O_3 использован метод диффузного рассеяния света [5]. В работе поставлена задача изучения спектра колебаний поверхностных ОН-групп высокотемпературных модификаций Al_2O_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали образцы Al_2O_3, полученные гидролизом *втор*-бутоксида алюминия с последующим прокаливанием гидроксида алюминия при различных температурах. Исходный образец γ-Al_2O_3 получали медленным нагреванием гидроксида алюминия от 25 до 600°С в течение 30 ч. Образцы серии А были получены путем нагревания этого образца γ-Al_2O_3 с выдерживанием в течение 6 ч через каждые 100°С. Для образцов серии Б применяли форсированный режим термической обработки исходного образца γ-Al_2O_3, при котором температура резко повышалась до 1000, 1100, 1200 и 1300°С. По данным рентгенофазового анализа образцы Al_2O_3, прокаленные при 600, 700°С, имели структуру γ-Al_2O_3. В образцах, прокаленных при 800, 900°С, обнаружена модификация δ-Al_2O_3; прокаленных при 900, 1000°С – θ-Al_2O_3; прокаленных при 1000, 1100°С – α-Al_2O_3. Образцы, прокаленные при 1200, 1300°С, содержали только α-Al_2O_3.

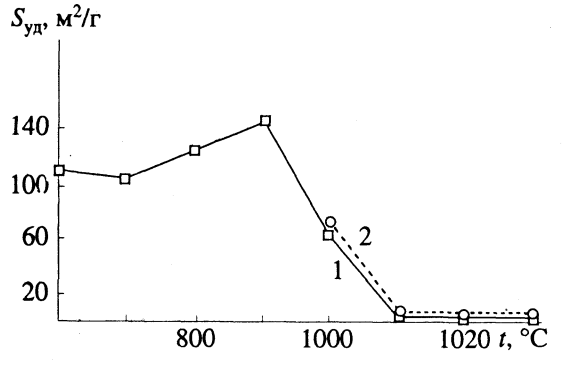


Рис. 1. *Зависимость удельной поверхности Al_2O_3 от температуры приготовления для образцов серии А (1) и Б (2).*

После обработки образцов при температурах выше 900°С наблюдалось резкое уменьшение поверхности (рис. 1). Удельная поверхность образцов серии А, прокаленных при 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 и 1300°С, составляла соответственно 111, 103, 122, 142, 67, 4, 4 и 3, м²/г. Для образцов серии Б, прокаленных при 1000, 1100, 1200 и 1300°С, поверхность составляла соответственно 78, 4, 4 и 3 м²/г. В работе изучали также образец Al_2O_3, полученный плазменным способом, представляющий смесь модификаций θ- и α-Al_2O_3. Удельная поверхность этого образца составляла 8.6 м²/г. Инфракрасные спектры диффузного рассеяния порошкообразных образцов Al_2O_3 исследовали на спектрофотометре "Perkin–Elmer 580B" в кювете, конструкция которой описана в работе [5]. Изучаемые образцы подвергали термовакуумной обработке при давлении 10^{-3} - 10^{-4} Торр и температуре 500 и 750°С в течение 2 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 и 3 представлены спектры валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп образцов Al_2O_3 серий А и Б, оттренированных в вакууме при 500 и 750°С. Полосы поглощения выше 3650 $см^{-1}$ приписываются обычно свободным поверхностным гидроксильным группам [2 - 10]. Число наблюдаемых полос поглощения зависит от температуры обработки образца в вакууме и разрешающей способности применяемых спектрометров. В спектре обычно наблюдается пять полос поглощения валентных колебаний свободных поверхностных ОН-групп [2]. Однако возможно выделение и большего числа полос поглощения [3].

Рассматривая изменение спектра образцов при повышении температуры их приготовления (рис. 2), следует отметить сильное уменьшение интенсивности всех полос поглощения в спектре образцов, полученных выше 900°С, обусловленное ростом кристаллитов и сильным падением удельной поверхности (рис. 1). При этом наблюдается более четкое проявление полос поглощения свободных ОН-групп.

Отмечено [3], что положение полос поглощения свободных поверхностных ОН-групп существенно не отличается в спектрах различных мо-

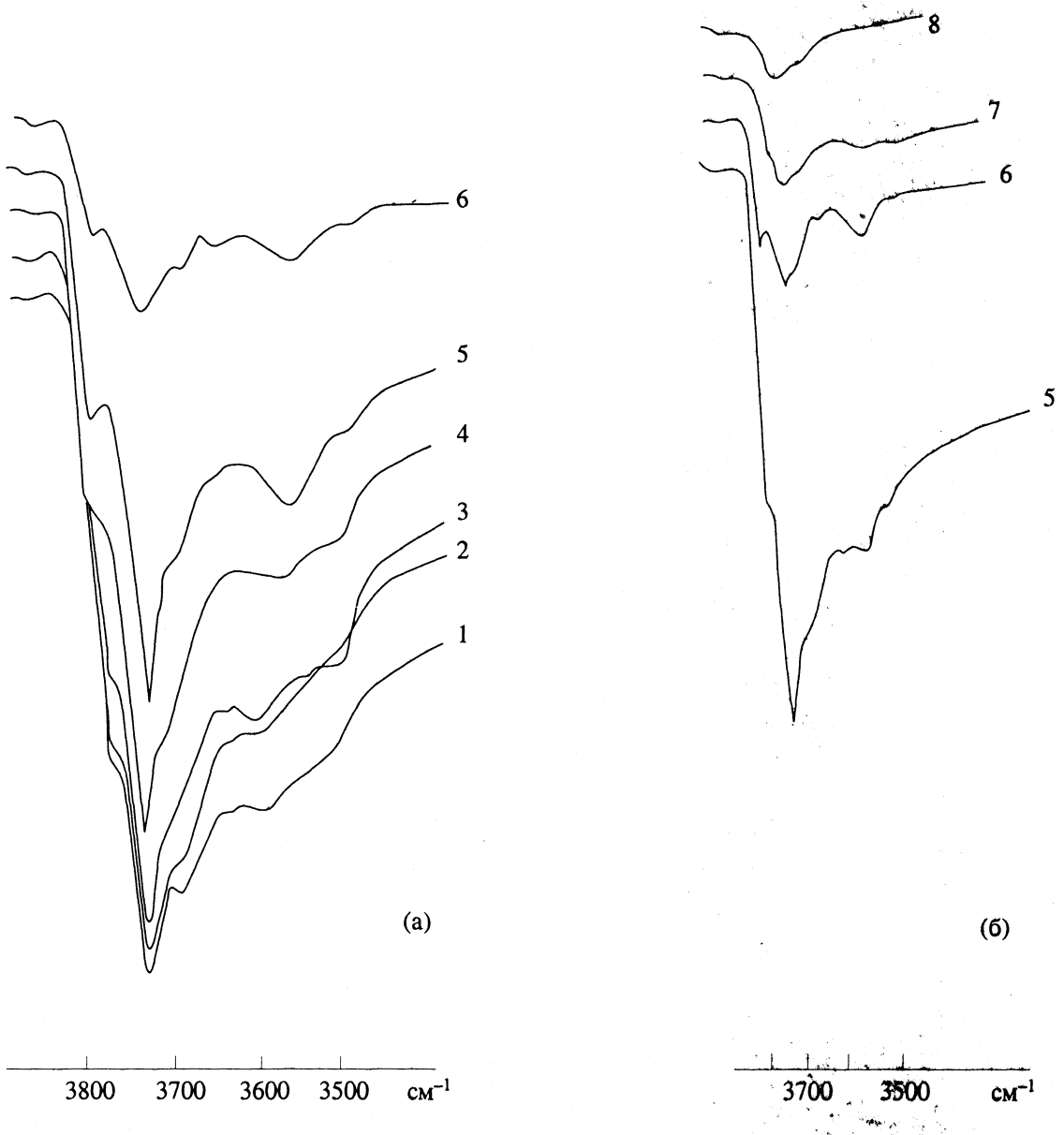


Рис. 2. *ИК-спектры образцов Al_2O_3 серии А (а) и Б (б), откачанных в вакууме при 500°С. Образцы Al_2O_3 серии А получены из гидроксида алюминия путем прокаливания от 25 до 600°С в течение 30 ч (1) с последующим прокаливанием в течение 6 ч при 700 (2), 800 (3), 900 (4), 1000 (5), 1100°С (6). Серия Б получена при быстром подъеме температуры до 1000 (5), 1100 (6), 1200 (7), 1300°С (8).*

дификаций Al_2O_3. Действительно, наблюдаемые на рис. 2 и 3 полосы поглощения 3780, 3735, 3690 и 3645 $см^{-1}$ соответствуют полосам поглощения в спектре γ-, η-Al_2O_3 [5 - 8] и в спектре γ-, η-, θ-Al_2O_3 [9, 10].

Полосы поглощения свободных ОН-групп Al_2O_3 интерпретируются обычно на основе представлений работы [2]. В соответствии с этим полосы поглощения в области 3800 - 3750 $см^{-1}$ относятся к свободным терминальным ОН-группам, а полосы в области 3750 - 3650 $см^{-1}$ приписываются свободным мостиковым ОН-группам, расположенным между атомами Al с различной координацией.

Заметно различаются спектры образцов Al_2O_3, полученных при различных температурах, в области связанных водородной связью поверхностных ОН-групп (ниже 3650 $см^{-1}$). В спектре образца γ-Al_2O_3, полученного при 600°С (рис. 2а, кривая 1), наблюдается широкая полоса поглощения в области 3600 - 3500 $см^{-1}$. В спектре образца, полученного при 700°С (кривая 2), в этой области можно выделить две широкие перекрывающиеся полосы поглощения 3600 и 3510 $см^{-1}$, а в спектре образца, полученного при 800°С (кривая 3), наблюдаются уже три полосы поглощения 3600, 3550 и 3500 $см^{-1}$. В спектре образцов, полученных после прокаливания при температурах выше 900°С, полоса поглощения 3600 $см^{-1}$ полностью исчезает, а полоса поглощения 3500 $см^{-1}$ значительно уменьшается в интенсивности (кривые 5, 6). В спектрах этих образцов наиболее четко проявляется широкая полоса поглощения 3550 $см^{-1}$.

Откачка образца Al_2O_3 при более высокой температуре (750°С) приводит к сильному уменьшению интенсивности всех широких полос поглощения спектра (рис. 3) по сравнению со спектрами этих образцов, оттренированных при 500°С (рис. 2).

Интерпретации широких полос поглощения в спектре образцов Al_2O_3 в области ниже 3650 $см^{-1}$ в имеющейся литературе уделяется меньшее вни-

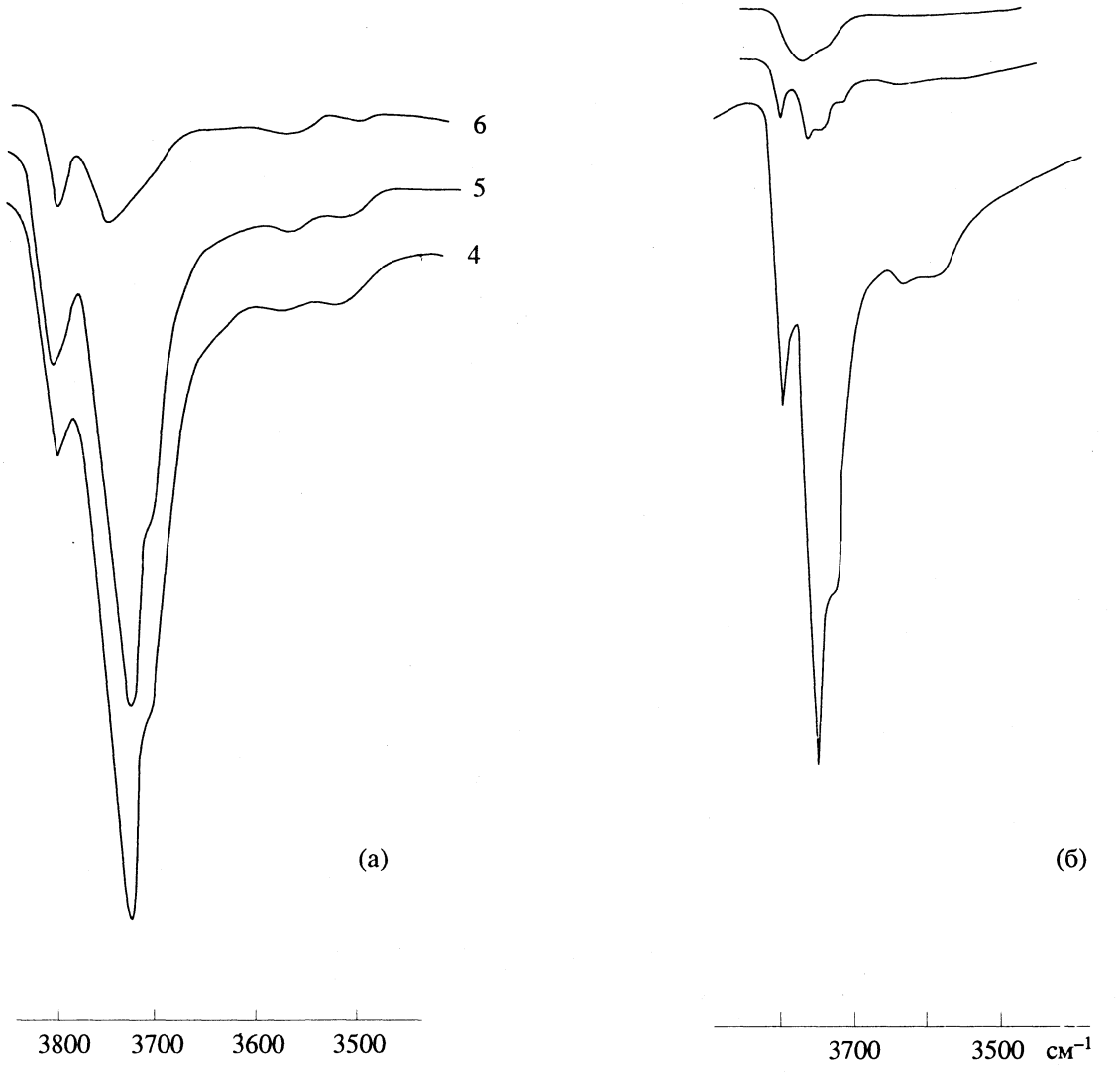


Рис. 3. *ИК-спектры образцов Al_2O_3 серии А (а) и Б (б), откачанных при 750°С.*

мание. Наблюдаемые широкие полосы поглощения в этой области спектра принадлежат ОН-группам, возмущенным водородной связью. Впервые на возможность такой интерпретации указывалось в [4]. Наблюдаемые в спектре шпинельных модификаций Al_2O_3 широкие полосы поглощения 3500 и 3300 $см^{-1}$ приписаны ОН-группам, связанным водородной связью с соседними атомами кислорода в октаэдрических и тетраэдрических вакансиях [11, 12]. К тому же кристаллографическое строение поверхностных граней кристаллитов Al_2O_3 допускает возможность образования водородной связи между соседними гидроксильными группами. Так, в [2] на основании анализа структуры грани (111) кристаллов шпинельных модификаций Al_2O_3 делается вывод об образовании водородной связи между соседними терминальными и мостиковыми ОН-группами. Кроме того, в образцах γ-Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью возможно образование водородной связи между ОН-группами внутри узких пор в местах контакта кристаллитов [1]. Этим, по-видимому, и можно объяснить появление поглощения в широкой области (3600 - 3500 $см^{-1}$) в спектре образцов γ-Al_2O_3 (рис. 2, кривые 1, 2).

Положение полос поглощения ОН-групп, участвующих в образовании водородной связи, определяется прочностью этой связи, зависящей от относительного различия в кислотных и основных свойствах, расстояния и взаимной ориентации взаимодействующих ОН-групп. При этом обладающие большей кислотностью мостиковые ОН-группы [2, 3, 13] должны участвовать в образовании водородной связи как доноры протонов и обусловливать появление в спектре широких полос поглощения. Менее кислотные терминальные группы [2, 3, 13] должны участвовать в водородной связи как акцепторы протонов. Колебания этих групп мало возмущены и им соответствуют менее смещенные полосы поглощения, обусловливающие наблюдаемое на рис. 2 и 3 размытие спектра свободных ОН-групп.

Известно [14], что процесс превращения γ- в δ- и θ-фазу Al_2O_3 охватывает широкую область температур. Вследствие этого исчезновение полосы поглощения 3600 $см^{-1}$ и появление хорошо разрешенных полос поглощения 3550 и 3500 $см^{-1}$ при увеличении температуры приготовления образцов с 600 до 900°С (рис. 2) является следствием превращения γ- в δ- и θ-фазу Al_2O_3. В свою очередь, наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения 3550 $см^{-1}$ по отношению к полосе поглощения 3500 $см^{-1}$ в спектре образцов, полученных при температурах 900 и 1000°С может характеризовать степень превращения θ- в α-фазу Al_2O_3. Такое изменение спектра свидетельствует об участии в процессе дегидроксилирования поверхности различных типов гидроксильных групп, что должно приводить к различию кислородного окружения образующихся при этом электроноакцепторных центров.

Большая интенсивность в области поглощения возмущенных водородной связью ОН-групп образцов серии Б (рис. 2б, кривые 5 - 7) по сравнению с образцами серии А (рис. 2а, кривые 5, 6) указывает на более замедленное формирование структуры высокотемпературных модификаций Al_2O_3 при форсированном режиме термической обработки.

Сильное уменьшение интенсивности полосы поглощения 3550 $см^{-1}$ в низкочастотной части спектра и более четкое проявление полосы поглощения 3785 $см^{-1}$ при повышении температуры вакуумной обработки образцов Al_2O_3 от 500 до 750°С (рис. 3) могут быть обусловлены вовлечением в процесс конденсации новых типов участвующих в водородной связи мостиковых и терминальных ОН-групп и образованием новых типов электроноакцепторных центров.

Различие в последовательности удаления ОН-групп при дегидроксилировании особенно четко проявляется в спектре образца Al_2O_3, полученного плазменным способом. Повышение температуры вакуумной обработки этого образца от 500 до 600°С уменьшает поглощение в низкочастотной области спектра и интенсивности полосы поглощения 3735 $см^{-1}$ (рис. 4, кривые 1, 2). Последующее повышение температуры вакуумной обработки до 750°С приводит к практически полному удалению полосы поглощения 3560 $см^{-1}$ возмущенных водородной связью мостиковых ОН-групп и уменьшению интенсивности полосы

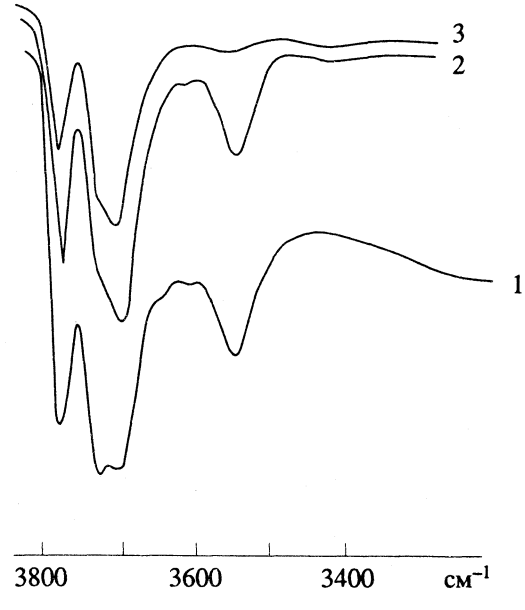


Рис. 4. *ИК-спектры образцов Al_2O_3, полученных плазменным способом и откачанных при 600 (1), 650 (2) и 750°С (3).*

поглощения 3780 $см^{-1}$ терминальных ОН-групп (кривая 3).

Таким образом, в начальной стадии термического дегидроксилирования поверхности Al_2O_3, как и в случае кремнеземов [15, 16], происходит конденсация образующих взимную водородную связь ОН-групп. Свойства образующихся при этом электроноакцепторных центров будут определяться типом участвующих в конденсации гидроксильных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnson M.F.L.* // J. Catal. 1990. V. 123. P. 245.
2. *Knozinger H., Ratnasamy P.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. P. 31.
3. *Цыганенко А.А., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н., Трохимец А.И.* // Успехи фотоники, Т. 9. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 28.
4. *Morterra C., Ghiotti G., Garrone E., Boccouzzi F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. № 12. P. 2722.
5. *Боровков В.Ю.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1988.
6. *Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. С. 871.
7. *Трохимец А.И., Мардилович П.П., Буслов Д.К., Лысенко Г.Н.* // Там же. 1979. Т. 31. С. 270.
8. *Zaki M.I., Knozinger H.* // Materials Chem. and Phys. 1987. V. 17. P. 201.
9. *Paukshtis E.A., Soltanov R.I., Jurchenko E.N.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1982. V. 47. P. 2044.
10. *Паукштис Е.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1990.
11. *Мардилович П.П., Трохимец А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. С. 1029.
12. *Tsyganenko A.A., Smirnov K.S., Rzhevsij A.M., Mardilovich P.P.* // Materials Chem. and Phys. 1990. V. 26. P. 35.
13. *Pelmenshikov A.G., Senchenya I.N., Zhidomirov G.M.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 92.
14. *Winnyckyi J.R., Morris C.G.* // Metallurgical Trans. 1985. V. 16 B. P. 346.
15. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
16. *Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 289.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.182.644:546.821

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОГЕЛЕЙ

© 1993 г. С. И. Печенюк, Е. В. Калинкина

Российская академия наук, Кольский научный центр,
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья, Апатиты

Поступила в редакцию 10.06.92 г.

Изучено влияние pH осаждения на сорбционные свойства титаногелей, образующихся при щелочном гидролизе $TiCl_4$. Для исследования использованы методы точки нулевого заряда (т. н. з.), индикаторных реакций гетерогенного гидролиза, капельного титрования, термо- и рентгенографии. Установлено, что поведение титаногелей практически полностью аналогично поведению феррогелей, получаемых в аналогичных условиях: соответствуют друг другу зависимости от pH осаждения $pH_{т.\,н.\,з.}$ и величины констант скорости гетерогенного гидролиза $IrCl_6^{2-}$. Определен состав титаногелей (гидрогелей): $TiO_{(0.1\,-\,0.2)}(OH)_{(3.6\,-\,3.8)}$ и ксерогелей: $TiO_{(0.3\,-\,1.2)}(OH)_{(1.7\,-\,3.2)}$, определены энергии активации гетерогенного гидролиза $IrCl_6^{2-}$ в области pH осаждения 7 - 10 (90 - 130 кДж/моль комплекса).

Проведенные нами исследования феррогелей [1 - 3] привели нас к убеждению, что не только широко варьируются сорбционные свойства гелевых фаз оксигидроксидов, но могут быть получены гели с заданными сорбционными свойствами практически для любого металла, образующего гелеобразные труднорастворимые гидроксиды. Мы решили проверить это на примере титана (IV).

Большая часть ранее опубликованных другими авторами работ относительно оксигидроксидов титана (IV) была посвящена изучению высушенных или прокаленных образцов [4 - 8], которые имели точку нулевого заряда (т. н. з.) в области pH < 6 [7, 8], характеризовались довольно незначительными сорбционными свойствами [4 - 7] и диффузионной кинетикой сорбции [4, 8].

В настоящей работе была получена серия титаногелей с различными pH осаждения и исследованы их сорбционные свойства методами точки нулевого заряда [9] и индикаторных реакций гетерогенного гидролиза комплексных анионов $IrCl_6^{2-}$ [1, 2]. В результате установлена зависимость сорбционных свойств и механизма сорбции от условий получения титаногеля. Приведенное выше предположение относительно возможности получения титаногелей с высокой сорбционной активностью было подтверждено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение титаногелей. Аликвотную часть (3 мл) жидкого $TiCl_4$ марки "х. ч." (плотность 1.76 г/см^3), соответствующую 3.225 г $Ti(OH)_4$ или 2.22 г TiO_2, вливали в 50 мл дистиллированной H_2O. Естественное значение pH гидролиза при этом устанавливается при комнатной температуре на уровне ≈ -0.5, при этом ~93% Ti остается в растворе и ~7% выпадает в осадок в виде продуктов гидролиза. Полученную реакционную смесь нейтрализовали раствором NaOH ("х. ч."), сначала 45%-ным, затем 2 М, при постоянном перемешивании и pH-метрическом контроле до установления заданного значения pH суспензии (pH_s), устойчивого в течение ~5 мин. Весь этот процесс занимает ~0.5 ч. Затем образец суспензии отжимали на центрифуге и трижды промывали декантацией H_2O. Отмытый и отжатый образец суспендировали в 100 мл H_2O и использовали для экспериментов.

Состав титаногелей. Для определения состава титаногелей при различных pH осаждения провели капельное титрование суспензии NaOH, как в работе [1]. Образцы (по ~1.5 г TiO_2), соответствующие pH осаждения 4.43, 7.95 и 11.54, отмыли H_2O как описано выше, внесли в 200 мл 0.1 М раствора NaCl, отфильтровали осадок и измерили pH суммы промывных вод, суспензии в 0.1 М NaCl и фильтрата, определив количество отмытой и вытесненной электролитом щелочи (табл. 1).

Таблица 1

pH_1	V, мл	pH_2	pH_s	pH_3	OH/Ti в осадке
4.43	183	3.99	3.96	3.94	3.726
7.95	203	6.16	7.4	4.72	3.835
11.54	210	11.2	10.74	9.32	3.267

Обозначения: pH_1, pH_2 и pH_3 – значения pH осаждения, промывных вод и фильтрата, V – объем промывных вод.

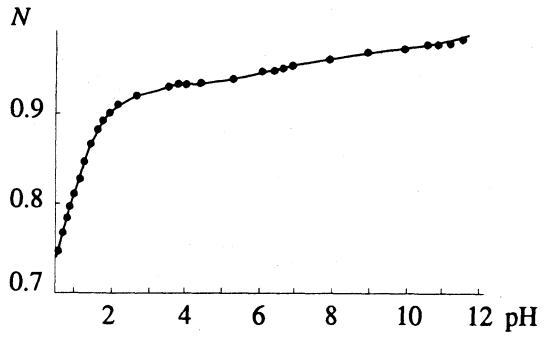


Рис. 1. *Капельное титрование $TiCl_4$ раствором NaOH, N – отношение добавленного $OH^-/0.25\ Ti^{4+}$.*

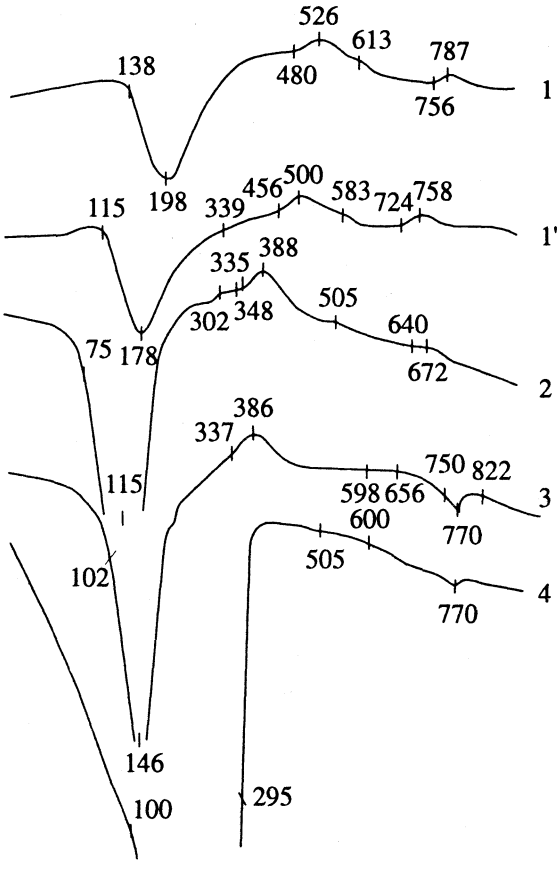


Рис. 2. *Термограммы ксеротитаногелей; pH осаждения: 1.1' – 9, 2 – 7, 3 – 5, 4 – 3. Скорость нагревания: 1, 4 – 20; 1', 2, 3 – 10 К/мин. Состав ксерогелей: 1, 1' – $TiO_{1.146}(OH)_{1.7}$, 2 – $TiO_{0.33}(OH)_{3.34}$, 3 – $TiO_{0.4}(OH)_{3.2}$, 4 – $TiO_2 \cdot 15.6H_2O$.*

Полностью кривая титрования приведена на рис. 1.

Кроме того, были получены образцы титаногелей $TiO_x(OH)_y$ с pH_1 = 3, 5, 7, 9 и 12 (как описано выше):

pH_1	3	5	7	9	12
x	0.16	0.125	0.1	0.07	0.366
y	3.68	3.75	3.8	3.86	3.267

Образцы отмытых гелей высушивали в вакуумном эксикаторе над H_2SO_4 (конц.) при комнатной температуре в течение 7 сут и исследовали методами ДТА–ТГ и рентгенодифракционного анализа. Термический анализ[1] выполняли на приборе НТР-70 в комплекте с ПРТ-1000 и Pt–PtRh-термопарой и ПП-63 в комплекте с торсионными весами ВТ-1000 при скорости нагрева 20 К/мин и навеске ~0.2 г. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α-излучения (монохроматор – графит). Все изученные образцы рентгеноаморфны. По кривым ТГ рассчитывали состав образцов. Термограммы и состав образцов приведены на рис. 2. Все полученные образцы при высушивании образуют хрупкие стекловидные конгломераты. Образец с pH_1 = 3 очень прочно удерживает H_2O и не теряет ее над H_2SO_4 (конц.) в вакуумном эксикаторе. Имеет консистенцию свежеосажденного силикагеля.

Определение pH точки нулевого заряда титаногелей производили по методу Паркса [9] в нашей модификации для гелей [1], потенциометрическим титрованием образцов на pH-метре "pH-121", в кварцевой ячейке полуоткрытого типа, в токе аргона, со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М1, погруженными в суспензию титаногеля (pH_s) или раствор сравнения (pH_0). Перед началом титрования через суспензию титаногеля, отмытого как описано выше, и раствор электролита одновременно пропускали аргон для удаления растворенного CO_2 в течение 1 - 1.5 ч, затем суспензию (100 мл) вносили в 100 мл раствора NaCl, приготовленного таким образом, чтобы в конечном объеме суспензии концентрация NaCl составила 1.0, 0.1 или 0.01 М. Для установления первоначального значения pH_s или pH_0 прибавляли 5 мл раствора бескарбонатной щелочи NaOH (0.12 - 0.125 моль/л), затем титровали суспензию 0.1 н. HCl (фиксанал) в области pH_s = 11 → 3 при 25 ± 2°C. Количество избыточно сорбированных ионов $OH^-(H_3O^+)$ определяли путем сравнения pH_s и pH_0 в ходе холостого опыта при данном объеме титранта. Примеры кривых титрования приведены на рис. 3. Результаты определения $pH_{т.н.з.}$ приведены в табл. 2.

Индикаторные реакции гетерогенного гидролиза. Для характеристики поверхностных свойств титаногелей, как и для характеристики свойств феррогелей [2, 3], использовали кинетику реакции гетерогенного гидролиза комплекса $IrCl_6^{2-}$. Применяли препарат K_2IrCl_6, синтезированный согласно [10] и идентифицированный методами элементного анализа и рентгенографическим. Исходная концентрация Ir составляла ~3×10^{-4} М в 1.0 М растворе NaCl, объем реакционной смеси 200 мл, методика измерений и расчетов описана в [2]. Результаты представлены в табл. 3. Для неко-

[1] Выполнен Р.А. Поповой в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Таблица 2. Величины $pH_{т.н.з.}$ титаногелей в растворах NaCl с различной концентрацией (c) при различных значениях pH осаждения

c, M	4	4.4	4.5	5	6	7	8	9	10
0.01	3.60	3.45	–	–	7.49	–	–	10.64	–
0.1	3.63	4.50	4.75	5.72	6.97	8.17	8.8	9.97	10.85
1.0	4.00	4.53	–	–	6.62	–	–	9.46	–

Примечание. Значение $pH_{т.н.з.}$ в 0.1 M NaCl высушенных образцов титаногелей при pH осаждения 5 и 7 составляет 5.42 и 7.9 соответственно.

торых высушенных образцов также были определены $pH_{т.н.з.}$ и скорость гетерогенного гидролиза $IrCl_6^{2-}$ (см. табл. 2 и 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты капельного титрования (рис. 1) и эксперименты с отмывкой титаногелей показали, что гелевая фаза ни при каких условиях не достигает состава $Ti(OH)_4$; наиболее близки к этому составу фазы, полученные в области $pH_1 = 6 - 8$; при более высоких pH_1 соотношение OH/Ti возрастает в суспензии очень медленно, а в составе осадка даже снижается (см. опыты с отмывкой и рис. 2). Очевидно, это является следствием усиления процессов оксоляции и оляции в осадке в области высоких pH. В то же время гелевая фаза в области высоких pH захватывает избыточную щелочь, не достигая OH/Ti = 4 (в прокаленном образце отмытого геля, полученного при $pH_1 = 9$, обнаружена примесь $Na_2Ti_5O_{11}$ [11]). При титровании Fe(III) в аналогичных условиях соотношение OH/Fe значительно превышает 3. Следовательно, процессы оксоляции–оляции в титаногелях происходят значительно более энергично, чем в феррогелях. При высушивании титаногелей наиболее сильно удерживает H_2O образец, полученный при pH = 3, но большая часть этой воды представляет собой интрамицеллярную, а не химически связанную (см. рис. 2).

Кривые титрования титаногелей (рис. 3) типичны для амфотерных оксигидроксидов, обладающих слабыми кислотно-основными свойствами [2]. Как и в случае феррогелей, титрование обратимо [1]. Рассмотрение результатов определения величин $pH_{т.н.з.}$ (табл. 2) показывает, что титаногели, полученные при $pH_1 < 4.5$ и $pH_1 > 4.5$ резко различаются: первые – в области низких концентраций электролита показывают $pH_{т.н.з.} < pH_1$, а вторые – $pH_{т.н.з.} > pH_1$. Однако и те, и другие обнаруживают ту же зависимость $pH_{т.н.з.}$ от концентрации электролита, которую мы ранее наблюдали для феррогелей [1, 2], и именно при $c_{NaCl} = 1.0$ M значение $pH_{т.н.з.}$ наиболее близко к pH_1. Зависимость $pH_{т.н.з.}$ от c_{NaCl} тем сильнее, чем выше pH_1 (табл. 2).

Эту зависимость можно объяснить так же, как в случае феррогелей [1]: не только специфическим взаимодействием Cl^- с титаногелем, но и перераспределением H_3O^+ и OH^- между раствором электролита и поверхностью феррогеля. Поверхность титаногеля, обладающая избыточными группами H_3O^+ ($pH_1 < 4.5$), при взаимодействии с H_2O или с 0.01 M раствором NaCl захватывает OH^--группы в процессе кислотно-основного взаимодействия, направленного к достижению равенства количества групп H_3O^+ и OH^- на его поверхности, и pH_s уменьшается; при $pH_1 > 4.5$ группы OH^- на поверхности титаногеля уже находятся в

Таблица 3. Величины констант скорости ($k_н \times 10^4$, c^{-1}) гетерогенного гидролиза $IrCl_6^{2-}$ на поверхности титаногелей в 1 M NaCl при различных значениях pH осаждения

t, °C	6	7	8	9	10	11
60	–	0.77	0.96	4.8	4.1	16.6
70	–	2.27	3.44	10.4	–	–
80	5.9	8.0	14	36	64	–

Примечание. Значения E_a при pH = 7, 8, 9 и 10 соответственно равны 118.2, 131.0, 109.5 и 92 кДж/моль. Величина $k_н$ при 70°C для высушенного геля с pH осаждения 7 составляет 1.9×10^{-4} c^{-1}.

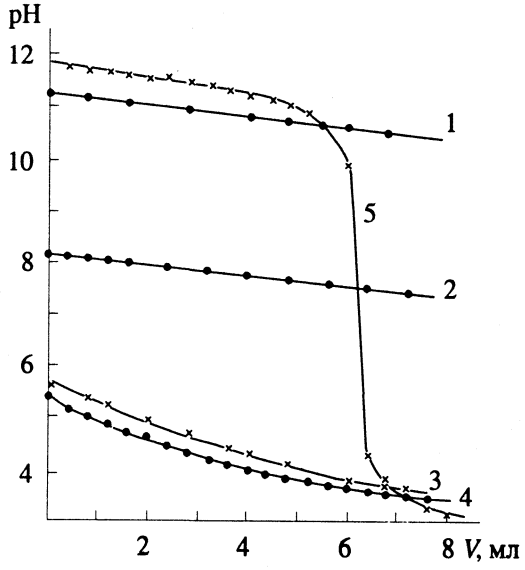


Рис. 3. *Кривые потенциометрического титрования титаногелей в 0.01 M растворе NaCl; V – объем титранта (0.1 н. HCl), pH осаждения: 1 – 9, 2 – 6, 3 – 4.4, 4 – 4.0, 5 – холостое титрование (электролита).*

избытке, и pH возрастает. По-видимому, истинное состояние нейтральности поверхности полученных описанным способом титаногелей достигается при значении $pH_1 \simeq 4.4$, хотя точно это значение определить не удается. Высушивание титаногелей влияет на их кислотно-основные свойства несущественно (см. табл. 2) и гораздо слабее, чем высушивание феррогелей (см. [3]), хотя потеря структурной воды при высушивании более значительна у титаногелей.

Результаты исследования титаногелей методом индикаторных реакций гетерогенного гидролиза представлены в табл. 3. Скорость убывания концентрации иридия (IV) в растворе, находящемся в контакте с титаногелем, подчиняется уравнению первого порядка, как обычно при гетерогенном гидролизе на поверхности феррогелей и оксигидратов РЗЭ [2]. Величины наблюдаемых констант ($k_н$) скорости сравнимы с полученными для указанных выше случаев [2]. Температурная зависимость и энергии активации индикаторных реакций на титаногелях также характерны для гетерогенного гидролиза (табл. 3). Величины $k_н$ закономерно возрастают с увеличением pH_1 и $pH_{т.н.з.}$ титаногелей. Таким образом, для титаногелей наблюдается кинетическая картина, совершенно типичная для гетерогенного гидролиза на гелях [2]. Высушивание в мягких условиях (см. выше) незначительно влияет на $k_н$, в соответствии с малым влиянием на величину $pH_{т.н.з.}$ (табл. 2 и 3).

Попытки установить форму иридия, осажденного на титаногеле, как это описано в [2], затруднительны, так как титаногели, в отличие от феррогелей и оксигидратов РЗЭ, растворяются в $HClO_4$ частично и при разбавлении Ti(IV) снова гидролизуется с выделением осадка, так что получить раствор, пригодный для снятия электронных спектров поглощения, не удается. Однако в ходе реакции Ir(IV) обесцвечивается; хлорнокислый раствор осажденной формы бесцветен, а при нагревании приобретает малиновую окраску. Эти наблюдения укладываются в реакционную схему:

$$IrCl_6^{2-}(р\text{-}р) \xrightarrow{Ti\text{-гель}} IrO_x \cdot aH_2O \cdot [Ti\text{-гель}] \xrightarrow[на\ холоду]{HClO_4} Ir(III)(aq) \xrightarrow[нагрев]{} Ir(IV)(aq),$$

что также характерно для гетерогенного гидролиза [2].

Таким образом, для титана (IV) могут быть получены гели, свойства и поведение которых в реакциях сорбции совершенно аналогичны свойствам феррогелей. На титаногелях, как и на феррогелях, может осуществляться процесс гетерогенного гидролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Печенюк С.И., Калинкина Е.В.* // Коллоидн. журн. 1990. Т. 52. № 4. С. 716.
2. *Печенюк С.И.* Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах. Л.: Наука, 1991. 248 с.
3. *Печенюк С.И., Калинкина Е.В., Попова Р.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 1. С. 31.
4. *Симанова С.А., Бойчинова Е.С.* // Ионный обмен и ионометрия. 1986. Вып. 6. С. 3.
5. *Fokkink L.M.J., Keizer A. de, Lyklema J.* // J. Coll. Int. Sci. 1989. V. 127. P. 126.
6. *Mahal H.S., Venkataramani B., Wenkateswarlu K.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 3335.
7. *Кашулина Т.Г., Печенюк С.И., Попова Р.А., Голубцова О.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3033.
8. *Fokkink L.G.J., Keizer A. de, Lyklema J.* // J. Coll. int. Sci. 1990. V. 135. N. 1. P. 118.
9. *Parks G.A., Bruyn P.L. de.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 967.
10. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Спр. под ред. *Черняева И.И.* М.: Наука, 1964. 339 с.
11. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946 - 1969.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И СОРБЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ МЕМБРАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 1993 г. Б. В. Гостев, В. Е. Островский

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 16.06.92 г.

Исследованы тепловые эффекты и стехиометрия сорбции паров воды перфторированным мембранным материалом типа "Nafion" с функциональными группами в интервале 293 - 478 K. Установлено, что сорбция и десорбция обратимы, дифференциальная теплота снижается ступенчато от 68 кДж/моль до теплоты конденсации H_2O по мере увеличения сорбированного количества вплоть до 6 молекул H_2O на одну функциональную группу. Показано, что процесс сорбции есть совокупность последовательных фазовых переходов в субстрате

$$-HSO_3 \rightarrow -HSO_3 \cdot H_2O \rightarrow -HSO_3 \cdot 2H_2O \rightarrow -HSO_3 \cdot 3H_2O \rightarrow -HSO_3 \cdot 4H_2O \ldots,$$

причем каждый фазовый переход характеризуется определенным значением теплового эффекта; ступенчатость частично нарушается вследствие теплового движения молекул.

В данной работе исследовали материал, в котором основные полимерные цепи содержат перфторэтиленовые звенья, а боковые цепи содержат функциональные группы $-SO_3M$ и имеют состав

$$-[O-CF_2-CF(CF_3)]_m-O-CF_2-CF_2-SO_3M,$$

где M – атом водорода или атом металла[1]. Материал этого типа используют для изготовления разделяющей мембраны МФ-4СК при электролизе поваренной соли. Свойства материала обсуждены в ряде обзоров (например, [1, 2]). Для понимания механизма функционирования мембраны в водных растворах важны данные о прочности связывания воды и о количестве воды, сорбируемой в полимере. Этим вопросам посвящены работы [3] и [4]. Однако полученные в них сорбционно-калориметрические данные требуют проверки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образцов. Использовали образцы, в которых M = H, Na, K, а также образцы с M = H, обработанные раствором хлорного железа. Исходный материал с M = H представлял собой пленку толщиной 0.25 мм. Масса полимера в расчете на одну группу $-SO_3H$ (эквивалентная масса) была около 2000, т.е. масса групп $-SO_3H$ составляла 4.05% от массы полимера. Образцы освобождали от биографической примеси ионов железа, помещая их на сутки в 17%-ный раствор соляной кислоты. Затем их многократно отмывали от ионов хлора дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение не менее четырех суток до приведения в равновесие с атмосферой. Таким образом получали образцы для исследования, в которых M = H. Для получения образцов с M = Na, K отмытые образцы с M = H помещали на сутки в 0.5 н. раствор гидратов окисей натрия или калия соответственно, затем отмывали водой от избыточных ионов щелочи и сушили, как описано выше. Для получения образцов, содержащих ионы железа, образцы с M = H помещали на сутки в 0.5 н. раствор хлорного железа, отмывали водой и сушили.

Применяли реактивы марки "ч. д. а.". В качестве сорбата использовали пары дистиллированной воды или сорбировали воду из воздуха при комнатной температуре.

Способы проведения опытов. Опишем вначале методику исследования образцов с M = H. Проводили опыты по сорбции и десорбции паров воды в условиях контакта образцов с атмосферой комнаты и в вакууме. Опыты в условиях контакта образцов с атмосферой комнаты проводили следующим образом. Пробирки с обводненными образцами для исследования выдерживали при определенной температуре (от комнатной до 438 K) в течение заданного времени; изменение содержания воды в полимере определяли взвешиванием образца. Абсолютная погрешность была в пределах 0.025 мг независимо от величины навески; определяемые изменения массы образцов приведены на рис. 1 - 3. Для обводнения образец 1 предварительно выдержали 7 суток в закрытом эксикаторе над жидкой водой; образец 2 в течение 30 суток приводили в равновесие с воздухом комнаты при относительной влажности воздуха 80 - 85%.

[1] Материал для исследований был предоставлен В.И. Волковым, за что авторы приносят ему благодарность.

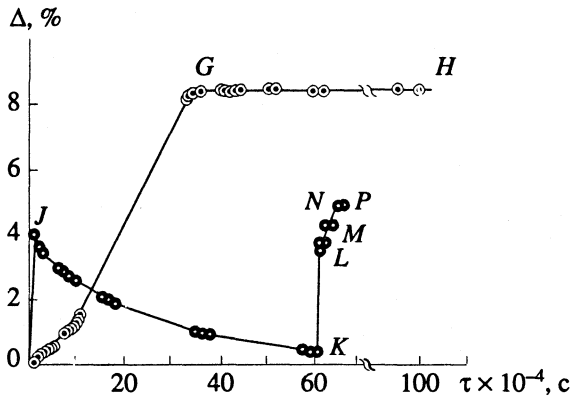


Рис. 1. *Сорбция и десорбция воды полимером (M = H) в атмосфере комнаты: кривая OGH – образец 1, кривая OJKP – образец 2.*

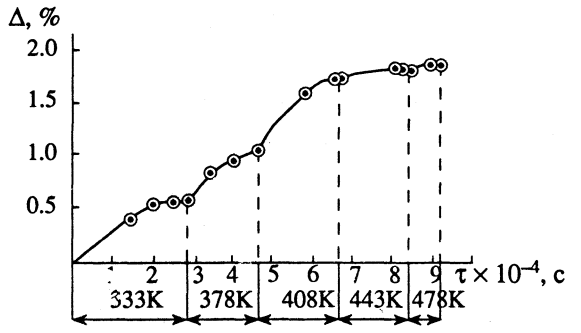


Рис. 3. *Десорбция паров воды в вакууме, образец 5.*

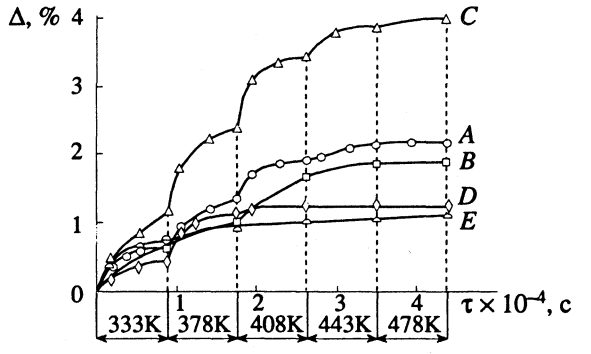


Рис. 2. *Десорбция паров воды в вакууме: кривая OB – образец 3 (M = H), кривая OA – образец 4 (M = H), кривая OD – образец 7 (M = Na), кривая OE – образец 8 (M = K), кривая OC – образец 9 (M = H, Fe).*

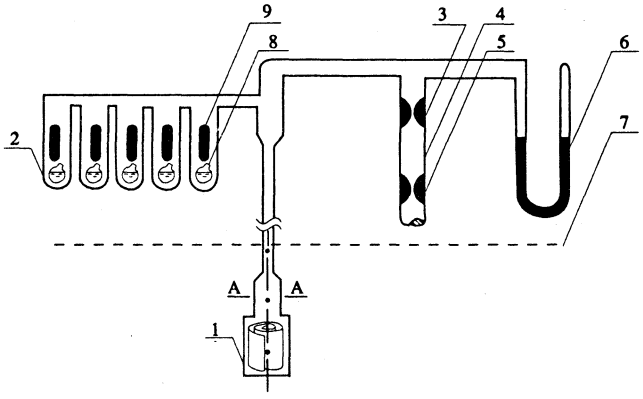


Рис. 4. *Переносной стеклянный прибор: 1 – калориметрическая ампула, 2 – пробирки, 3, 5 – перетяжки, 4 – трубка, 6 – ртутный манометр, 7 – крышка калориметра, 8 – стеклянный шарик с водой, 9 – магнитный стержень.*

Десорбцию воды в вакууме исследовали в стеклянной установке, содержащей ампулу с образцом и несколько пробирок с перетяжками. Использовали навески (~5 г) образцов для исследования (№ 3, 4 и 5) в виде чешуек размером 10 × 3 мм. Взвешивание проводили на аналитических весах (далее – аналитические навески).

Методика обработки образцов перед опытами по десорбции воды была приближена к методике работ [3] и [4] для удобства сопоставления результатов. Ампулы с образцами выдерживали в вакууме при остаточном давлении около 1×10^{-3} Торр. Десорбирующиеся пары воды вымораживали в охлажденной до 77 K пробирке с перетяжкой. Предварительно установили, что десорбировавшаяся вода полностью вымораживалась в охлажденной пробирке, а не сорбировалась на стеклянных стенках установки. Непосредственно перед опытами образец 3 выдержали в вакууме 2.5 ч при 293 K, образец 4 – 2.5 ч при 273 K и 2.5 ч при 293 K, а образец 5 – 24 ч при 273 K и 4 ч при 293 K.

Десорбцию паров воды измеряли при температурах 333, 378, 408, 443, 478 K. От опыта к опыту температуру повышали. Опыт с каждым данным образцом заканчивали, когда очередное повышение температуры образца переставало приводить к дополнительной десорбции. Газы из образцов в условиях опытов не выделялись, в охлажденной до 77 K пробирке конденсировались только пары воды. Погрешность определения массы в каждом опыте не превышала ∓ 0.16 мг, т.е. 0.03 мг на 1 г образца. Опыты по десорбции в вакууме проводили следующим образом. Образец термостатировали при заданной температуре, подключали к обезгаженной пробирке с перетяжкой, охлаждали пробирку до 77 K и десорбировали пары воды в течение определенного времени. После этого охлажденную пробирку с десорбированной водой отпаивали по перетяжке, взвешивали, разрезали на две части, испаряли воду при нагревании до 380 K и взвешивали пустую пробирку. Рассчитывали массу воды, десорбировавшейся с образца в пробирку.

Калориметрические измерения теплот сорбции водяного пара проводили на образце № 6 при температуре 293 K. Использовали переносной стеклянный прибор, схема которого дана на рис. 4. Объем прибора равен 105 ∓ 5 см^3, внутренняя поверхность стенок 430 ∓ 20 см^2. Трубку 4 припаива-

ли к вакуумной установке ниже перетяжки 5. В ампулу 1 помещали через сечение *A–A* аналитическую навеску образца массой 3.907 г в виде пленки, свернутой в плотную спираль. После опускания в сосуд спираль разжималась под действием сил упругости, так что расстояние между витками составляло от десятых долей мм до 1 мм. Адсорбция паров воды на стекле не могла заметно исказить результаты измерений, так как монослой воды на стекле составлял не более 0.02 мг H_2O, т.е. не более 0.24% сорбированной воды. В пробирки 2 помещали опаянные стеклом магнитные стержни 9 и аналитические навески дистиллированной воды от 9 до 130 мг, герметизированные в тонкостенных стеклянных шариках 8. Ртутный манометр 6 служил для определения давления паров воды в ходе опытов. Прибор вакуумировали до остаточного давления ~1×10^{-3} Торр и выдерживали образец в вакууме 5 - 6 ч при 408 K. Десорбировавшуюся воду конденсировали в ловушке, охлажденной до 77 K. Затем отпаивали вакуумную установку с ловушкой от прибора по перетяжке *5* и опускали калориметрическую ампулу с образцом в калориметр.

Опыты проводили следующим образом. Разбивали стержнем 9 с помощью магнита один из шариков 8. Записывали термокинетическую кривую вплоть до прекращения избыточного теплового потока от калориметрической ячейки с образцом к термостату. По манометру 6 контролировали полноту сорбции навески воды. Снижение давления, наряду с прекращением избыточного теплового потока, свидетельствовало об окончании сорбции. Количество выделившегося тепла рассчитывали по площади под термокинетической кривой.

Использовали дифференциальный микрокалориметр типа "ФОСКА" [5, 6] с термометрами сопротивления, при масштабе записи термокинетической кривой 32.84 или 328.4 мДж/см^2. Чувствительность измерения мощности тепловыделения составляла ~2.3×10^{-5} Вт (в [3] – около 4×10^{-4} Вт). Абсолютная погрешность определения массы навесок воды не превышала 0.1 мг, относительная погрешность измерений мольного количества тепла была в пределах 2%.

С образцами, в которых M = Na, K (образцы 7 и 8), и с образцом, содержащим ионы железа (образец 9), проводили опыты только по десорбции паров воды в вакууме. Методика подготовки этих образцов к опытам и методика проведения опытов аналогичны описанным выше для образца 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Контрольный опыт показал, что перфторэтилен, не содержащий ионногенных групп, не сорбирует пары воды. Рассмотрим результаты, полученные при исследовании образцов в форме M = H.

На рис. 1 приведены результаты опытов с образцами 1 (кривая *OGH*) и 2 (кривая *OJKP*). В этих опытах изучали сорбцию и десорбцию воды в условиях, когда образцы контактировали с атмосферой комнаты. Относительная влажность воздуха составляла 80 - 85%. По оси абсцисс отложена продолжительность (τ, с) опытов, по оси ординат – убыль массы образца от начала опыта, Δ, % = 100 (m_{H_2O}/m_p), где m_{H_2O} – убыль массы, m_p – масса образца при $\tau = 0$.

С обводненного образца 1 десорбировалась вода до значения Δ = 8.4% (отрезок *OG*). Колебания влажности в комнате в указанных выше пределах не оказывают заметного влияния на влагосодержание образца (отрезок *GH*). Образец 2 выдерживали в атмосфере комнаты 3 ч при 438 K (*OJ*). Затем 220 ч он сорбировал воду из воздуха при температуре комнаты (*JK*), после чего образец помещали в вакуумную установку и проводили десорбцию в вакууме при ступенчатом повышении температуры от 293 (*KL*), далее – 333 (*LM*), 378 (*MN*) и 408 K (*NP*). При каждой температуре образец выдерживали до прекращения десорбции. Как будет видно из дальнейшего, такая обработка приводит к полному обезвоживанию.

Опыты с образцами 1 и 2 (рис. 1), взятые в совокупности, показывают следующее. Сорбция и десорбция воды – процессы обратимые. Влагосодержание образцов является функцией внешних условий – температуры и влажности среды и функцией времени, прошедшего с момента их изменения. Образец с M = H при 100%-ной относительной влажности поглощает из воздуха воду до количества, соответствующего 15% от массы сухого образца. Около 65% сорбированной воды десорбируется из образца в процессе стабилизации его массы в атмосфере комнаты. Стабилизация массы обводненного образца в атмосфере комнаты происходит в течение четырех суток. Высушенный на воздухе образец быстро увлажняется в контакте с воздухом комнаты. В начальный период после прекращения нагрева скорость поглощения паров воды характеризуется следующими цифрами: за 0.4 ч – 0.22 масс. %; за 1.5 ч – 0.47 масс. %; за 3 ч – 0.53 масс. %.

Результаты опытов по изучению десорбции паров воды в вакууме приведены на рис. 2, образец 3 (кривая *OB*) и 4 (кривая *OA*) и на рис. 3 (образец 5). Степень воспроизведения результатов опытов на образцах 3, 4 и 5 – вполне удовлетворительная. Как отмечено выше, образцы перед опытами, приведенными на рис. 2 и 3, обезвоживали в вакууме разное время при 273 и 293 K, причем наименее жесткой обработке (2.5 ч при 293 K) был подвергнут образец 3. Воспроизводимость данных рис. 2 и 3 показывает следующее. Воду, содержащуюся в обводненном полимере, можно условно разделить на "слабо связанную" и "прочно связан-

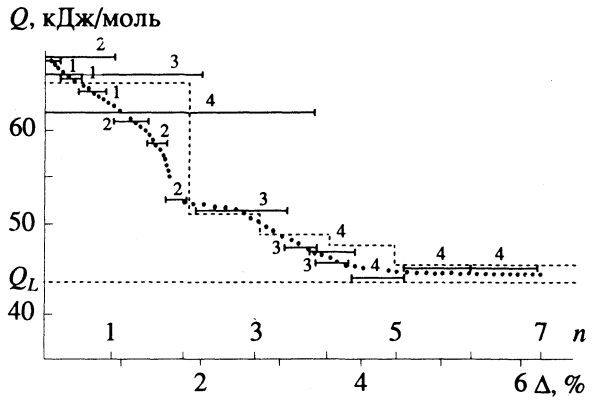


Рис. 5. *Калориметрические результаты (цифра над отрезком обозначает серию опытов). Пунктир – данные [7] о теплоте разбавления серной кислоты водой.*

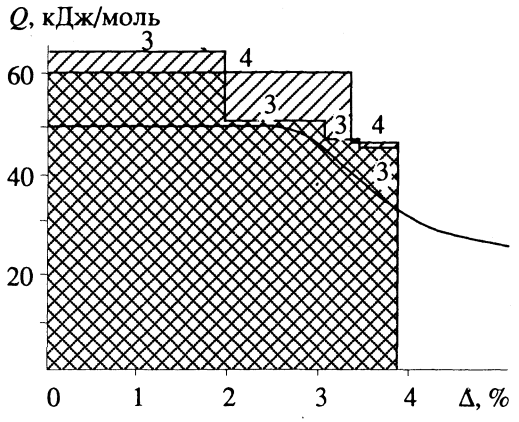


Рис. 6. *Сопоставление интегральных количеств тепла.*

ную". "Прочно связанная" – это та часть находящейся в полимере воды, которая не удаляется из него в вакууме при 293 K. "Слабо связанная" вода полностью испаряется из полимера в вакууме за 2.5 ч при 293 K.

Десорбция паров воды с обводненного полимера заканчивается при 443 K. Дальнейшее повышение температуры не приводит к заметной десорбции. При каждой температуре скорость десорбции снижается во времени, причем через 3 - 4 ч после термостатирования образца скорость десорбции становится неизмеримо малой. По мере увеличения температуры прогрева в вакууме чешуйки образца темнели от желтого – светло-коричневого после прогрева при 408 K до почти черного цвета после прогрева при 478 K. Общее количество десорбированной воды с образцов 3,4 и 5 составило 1.85; 2.14 и 1.96 масс. % соответственно. Таким образом, в обводненном полимере содержится около 2 масс. % "прочно связанной" воды.

Результаты сорбционно-калориметрических измерений, проведенных на образце 6, приведены на рис. 5 и 6. На рис. 5 даны результаты четырех серий калориметрических измерений. По оси абсцисс отложено процентное содержание воды в массе полимера и число n сорбированных молекул воды в расчете на одну группу $-SO_3H$, по оси ординат – мольная теплота сорбции паров воды. Значение $Q_L = 44.13$ кДж/моль – теплота конденсации паров воды на поверхности жидкости при 293 K. Длина отрезков на рис. 5 отвечает количеству сорбированных паров воды в данном опыте. Образец перед серией опытов 1 обрабатывали, как описано выше. После каждой серии воду с образца десорбировали в вакууме по той же методике, что и перед серией 1. В опытах серий 1 и 2 сорбировали небольшие количества воды; как правило, навески составляли 9 - 14 мг. В каждом из опытов серий 3 и 4 масса сорбированной воды была больше; максимальная масса составляла 130.6 мг.

Видно, что с увеличением значения n теплота сорбции снижается от 68 кДж/моль до почти теплоты конденсации воды. Теплота сорбции при низкой степени обводнения полимера существенно выше теплоты конденсации. Точечная кривая на рис. 5 проведена по результатам опытов, в каждом из которых масса сорбированной воды была невелика. Передаваемая ею зависимость близка к зависимости дифференциальной теплоты сорбции паров воды от степени обводнения полимера. Вблизи $n = 2$ имеется ступенька на дифференциальной кривой; вблизи $n = 3$ имеется менее глубокая ступенька.

На рис. 6 приведено сопоставление интегральных количеств тепла, выделившихся в сериях 3 и 4, вплоть до содержания воды в массе полимера 3.81 масс. %. Сопоставляли между собой заштрихованные площади под отрезками, отвечающими опытам серий 3 и 4. Мольные интегральные количества выделившегося тепла в двух сериях опытов одинаковы в пределах погрешности измерений (57.84 и 59.28 кДж/моль соответственно). Это, в свою очередь, означает, что термическое обезвоживание образца, которое осуществляли между сериями калориметрических опытов, практически не изменяет его свойств в отношении сорбции воды. Соответствующее значение, рассчитанное по точечной кривой, близко к приведенным выше, оно составляет 55.78 кДж/моль.

На рис. 2, помимо результатов с образцами в форме M = H, даны результаты опытов по десорбции паров воды в вакууме с образцов в форме M = Na (образец 7, кривая *OD*), M = K (образец 8, кривая *OE*) и с образца, содержащего ионы железа (образец 9, кривая *OC*). Образцы 7 и 8 отличаются от образцов 3, 4 и 5 в форме M = H тем, что первые после вакуумирования при 293 K содержат значительно меньше воды, а также тем, что сорбированная вода удаляется с них практически полностью в вакууме уже при 408 K (с образцов в форме M = H – при 443 K). Это означает,

что замена ионов водорода на ионы натрия и калия дает мембраны, которые сорбируют меньше "прочно связанной" воды.

Образец 9, содержавший ионы железа, по сравнению с образцами в форме M = H, десорбировал больше паров H_2O, а при повышении температуры от 408 до 478 K из него выделилось значительное количество воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставим наши данные с работами [3] и [4]. Из табл. 1 следует, что результаты измерений количества воды, остающейся в образцах после вакуумирования при комнатной температуре, сходны между собой для каждой из модификаций полимера.

Результаты сорбционно-калориметрических измерений имеют существенные различия. Полученная в [3] зависимость мольной теплоты сорбции от количества сорбированной воды приведена на рис. 6 сплошной кривой. В целом мы получили более высокие мольные теплоты сорбции, чем в работе [3]. Начальная теплота сорбции на рис. 5 составляет 68.0 кДж/моль, в то время как в [3] – 50 кДж/моль. Особо отметим различия в области высоких степеней обводнения, когда $n \geq 3.5$. В работе [3] мольная теплота сорбции снижается при n = 6.5 - 8.5 вплоть до 16.5 кДж/моль, т.е. в 2.6 раза ниже значения теплоты конденсации паров воды (44.13 кДж/моль). Наши данные показывают ошибочность этого результата. Теплота сорбции при высоких степенях обводнения полимера остается немного выше, чем теплота конденсации паров воды.

В работе [3] количество сорбированной воды определяли взвешиванием образца на коромысленных весах В 60 марки "Setaram" и с использованием калориметра "Richard Ejraud". Принцип взвешивания состоит в следующем. Весы находятся в равновесии, когда сравнительное коромысло уравновешено электромагнитной силой, действующей на подвеску. Эта сила пропорциональна освещенности фотосопротивления источником света, причем и фотосопротивление и источник света находятся внутри объема, из которого происходит сорбция. На поверхности фотосопротивления специфически адсорбируется вода, причем адсорбция увеличивается с увеличением влажности. Адсорбция приводит к частичному отражению падающего света от фотосопротивления, т.е. к снижению его эффективной освещенности. Вероятно, именно описанный эффект приводил к завышению массы образца при сорбции воды. Следствием этого и являются ошибочные низкие значения мольных теплот сорбции в [3].

Сульфогруппа $-HSO_3$ в обводненном полимере отличается химически от обводненной H_2SO_4 лишь тем, что первая связана с атомом углерода, находящимся в углеродной цепи, а вторая – с группой OH–. Поглощение воды обеими системами обусловлено в основном диполь-дипольным взаимодействием молекул H_2O с сульфогруппой. Поэтому были основания ожидать аналогии в концентрационных зависимостях мольных теплоты поглощения воды полимерной мембраной, с одной стороны, и теплоты разбавления серной кислоты, с другой стороны. На рис. 5 пунктиром приведены данные [7] о теплотах разбавления H_2SO_4. Степень разбавления характеризуется числом n молекул воды в расчете на одну молекулу серной кислоты. Отрезок ломаной, соответствующий переходу $H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (при 298 K), отвечает среднеарифметическому значению теплоты разбавления для реакций $H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot H_2O$ (72.04 кДж/моль) и $H_2SO_4 \cdot H_2O \rightarrow H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (57.82 кДж/моль). Видно, что теплоты разбавления H_2SO_4 весьма близки к ломаной кривой, которую можно провести по данным, полученным в сериях 3 и 4 наших экспериментов. Учитывая погрешности наших экспериментов и неизбежные погрешности данных [7] (в справочнике не указаны), можно сделать вывод, что по отношению к взаимодействию с водой энергетическая специфика сульфогрупп в полимере столь невелика, что она не выявляется в калориметрических экспериментах.

Таблица 1. Количество "прочно связанной" воды (г H_2O/г мембраны), остающейся в мембранах после вакуумирования при комнатной температуре (в скобках – значения n)

Функциональные группы мембраны	Результаты [3, 4]	Данная работа
$-SO_3H$	2.5(1.7)	2.0(2.2)
$-SO_3H(FeCl_3)$	3.2	3.95
$-SO_3Na$	0.9	1.2
$-SO_3K$	–	1.0

Из рис. 5 следует также следующее. Во-первых, теплота образования фазы $-HSO_3 \cdot 2H_2O$ существенно выше, чем теплота образования фазы $-HSO_3 \cdot 3H_2O$. Во-вторых, по мере обводнения полимера образование фазы $-HSO_3 \cdot 2H_2O$ заканчивается при содержании воды в полимере около 2 масс. %. Это дает основание заключить, что "прочно связанная" вода, которая не десорбируется в вакууме при 293 K и которая содержится в обводненном полимере в количестве 2 масс. %, – это вода в фазе $HSO_3 \cdot 2H_2O$, а "слабо связанная" вода состоит из воды в фазах $-HSO_3 \cdot 3H_2O$, $-HSO_3 \cdot 4H_2O$ и т.д., а также из конденсированной в полимере воды, не связанной с ним специфическими сорбционными силами.

Представляется интересным обсудить вопрос о том, что же является основной причиной снижения дифференциальной теплоты сорбции воды по мере увеличения ее количества в полимере.

Идентичность характера зависимости в случае полимера и в случае H_2SO_4 очевидна. Это дает основание полагать, что ход этих зависимостей объясняется аналогичными причинами. По-видимому, возможные неоднородности в полимере не могут быть главной причиной снижения теплоты сорбции, так как трудно представить себе, что и в жидкой H_2SO_4 существуют такие же неоднородности.

Имеются серьезные основания и для того, чтобы отвергнуть предположение, что снижение дифференциальной теплоты сорбции обусловлено взаимным влиянием сорбированных молекул H_2O, т.е. их взаимным отталкиванием. Рассмотрим это предположение. Средний объем, приходящийся на одну сульфогруппу в полимере, составляет около 3600 Å^3, т.е. среднее расстояние между их геометрическими центрами – около 15.5 Å. Эти цифры легко рассчитать, зная плотность мембраны (около 1.1 г/см^3) и количество групп $-HSO_3$ в полимере (4.05% от массы полимера)[2]. Средний объем, занимаемый сульфогруппой в безводной серной кислоте, составляет 90 Å^3 (расстояние между центрами групп – 4.5 Å), а в разбавленной кислоте, содержащей 5 молекул H_2O на одну молекулу H_2SO_4, – 218 Å^3 (среднее расстояние между центрами групп – 6.0 Å). Необходимые для расчета этих величин данные о плотности серной кислоты различной концентрации заимствованы нами из [8].

Таким образом, средние расстояния между сульфогруппами в полимере весьма существенно отличаются от расстояний в серной кислоте. Поэтому при одинаковых мольных (по отношению к сульфогруппам) содержаниях воды в полимере и в растворе кислоты силы отталкивания между молекулами воды должны сильно различаться. Это означает, что основной причиной, обусловливающей характер рассматриваемых зависимостей теплот поглощения воды, не может быть взаимное влияние молекул воды на их энергию связи с субстратом.

Нам представляется, что обсуждаемые данные о дифференциальных теплотах поглощения воды свидетельствуют о следующем. Процесс сорбции представляет собой не что иное, как совокупность последовательных фазовых переходов в субстрате, и каждый фазовый переход характеризуется определенным значением теплового эффекта. Процесс идет по следующей схеме:

$$-HSO_3 \xrightarrow{+H_2O} -HSO_3\cdot H_2O \xrightarrow{+H_2O}$$
$$\longrightarrow -HSO_3\cdot 2H_2O \xrightarrow{+H_2O} -HSO_3\cdot 3H_2O \xrightarrow{+H_2O}$$
$$\longrightarrow -HSO_3\cdot 4H_2O \ldots .$$

Ступенчатый характер дифференциальной зависимости тепловых эффектов от степени обводнения нарушается в результате действия двух факторов. Первым из этих факторов является тепловое движение молекул. Действие этого фактора должно в наибольшей степени проявляться в случаях, когда разность тепловых эффектов двух последовательных фазовых переходов сравнима с энергией теплового движения RT = 2.42 кДж/моль, а именно – при фазовом переходе $-HSO_3\cdot 3H_2O \rightarrow -HSO_3\cdot 4H_2O$ и при дальнейшем обводнении полимера. Вторым фактором, нарушающим ступенчатый характер зависимости дифференциальных тепловых эффектов от степени обводнения, является различная степень доступности групп $-HSO_3$, находящихся вблизи внешней поверхности, и групп, находящихся внутри глобул полимера. Действие этого фактора приводит при сорбции воды полимером к некоторому отклонению наблюдаемых значений тепловых эффектов от равновесных величин. Как будет ясно из дальнейшего, можно ожидать, что в наибольшей степени он будет проявляться, когда велика разность тепловых эффектов образования двух последовательно образующихся фаз, т.е. при присоединении к полимеру первой и второй молекул воды.

При напусках первых порций воды на образец сорбция воды происходит преимущественно во внешней части глобул, из которых состоят чешуйки полимерной пленки. В случае кристаллических твердых тел увеличению скорости миграции сорбированных молекул, т.е. увеличению скорости установления равновесия после исчерпания адсорбата из газовой фазы, способствует то, что атомы сорбента расположены близко один от другого, на расстояниях 2 - 3 Å. В результате колебания сорбированных частиц по связи сорбент–сорбат в твердом кристалле приводят к тому, что частица сорбата при некоторых колебаниях оказывается в поле действия сорбционных сил одновременно двух соседних атомов сорбента. Данное обстоятельство создает возможность осуществления акта миграции частицы сорбата без полного разрыва связи сорбент–сорбат, с пониженной энергией активации, т.е. с повышенной скоростью.

В рассматриваемом полимере среднее расстояние между сорбционно активными сульфогруппами, как отмечалось выше, настолько велико, что условием миграции является полный разрыв

[2] Вследствие наличия пустот (пор) реальное среднее расстояние между центрами групп $-HSO_3$ в глобулах полимера несколько меньше. Если поры составляют 50% от общего объема, то оно должно быть ~12.3 Å, $(15.5/\sqrt[3]{2})$.

сорбционной связи. Это значительно снижает скорость миграции сорбированных частиц в полимере и приводит к следующему. Когда во внутренних слоях полимерных гранул еще не закончилось образование фазы $-HSO_3 \cdot H_2O$, во внешних слоях образуется фаза $-HSO_3 \cdot 2H_2O$. По-видимому, именно вследствие сказанного выше, уже в первых опытах при последовательных напусках на полимер порций водяного пара наблюдается от опыта к опыту снижение мольных теплот сорбции.

Близость тепловых эффектов образования одинаково обводненных фаз в серной кислоте и в полимере, содержащем группы $-HSO_3$, по-видимому, свидетельствует о том, что в водных растворах серной кислоты при мольных отношениях $H_2O/H_2SO_4 \leqslant 4$ основной вклад в общую энергию раствора вносят взаимодействия H_2SO_4–H_2O, а не парные взаимодействия H_2O–H_2O.

В заключение отметим, что из литературы известны кристаллогидраты серной кислоты $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ [9]. Все они хорошо проявляются на кривой в координатах температура плавления–состав системы $H_2O - H_2SO_4$; например, температура плавления моногидрата $H_2SO_4 \cdot H_2O$ составляет 283.53 K. Наши данные показывают, что закрепление группы $-SO_3H$ на полимере приводит к тому, что подобные фазы могут быть обнаружены и в области комнатных температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Veo S.C., Eisenberg A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. N. 4. P. 875.
2. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
3. *Duplessix R., Escoubes M., Rodmacq B. et al.* Water in Polymers. ASC Symp. Ser. 127 / Ed. by *Rowland S.P.* Washington, 1980. P. 469 - 487.
4. *Rodmacq B., Coey J.M., Escoubes M. et al.* Ibid. P. 487 - 504.
5. *Островский В.Е., Добровольский Н.Н., Карпович И.Р., Фролов Ф.Я.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 3. С. 550.
6. *Островский В.Е.* // Исследование каталитических процессов (Методические вопросы калориметрических исследований). М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1977. С. 3.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. *Равделя А.А., Пономаренко А.М.* Л.: Химия, 1983.
8. *Kaye G.W., Laby T.H.* Tables of Physical and Chemical Constants. L.; N.Y.; Toronto: Longmans, Green and Co. 12-th ed.
9. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1965. С. 334.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12.012.5:532.72:532.613.4

МЕЖФАЗНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ АБСОРБЦИИ ГАЗА В СЛОЕ ЖИДКОСТИ III. ХЕМОКАПИЛЛЯРНЫЙ И ХЕМОГРАВИТАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТЫ

© 1993 г. Л. М. Рабинович, А. Л. Струченко

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 23.10.92 г.

Рассмотрен механизм гидрохимических взаимодействий при хемосорбции газа в жидком слое. Получены критические условия возникновения концентрационно-капиллярной и гравитационной конвекции при наличии объемной химической реакции и найдены зависимости между числами Марангони, Релея и Тиле.

В работах [1, 2] был рассмотрен механизм возникновения концентрационно-капиллярной и концентрационно-гравитационной конвекции при физической абсорбции, т.е. при растворении газа в жидкости в отсутствие химической реакции. Однако существует большое число хемосорбционных процессов, когда массоперенос сопровождается химическими превращениями как на границе раздела фаз, так и в объеме жидкости [3 - 5]. Такие реакции способны изменять концентрации реагирующих веществ на поверхности и тем самым влиять на величину поверхностного натяжения. Они могут также существенно влиять на значения градиентов концентраций в контактирующих фазах, а следовательно, и на величину соответствующих диффузионных потоков. Кроме того, в результате реакций может измениться плотность жидкости и возникнуть неоднородность в ее распределении по высоте слоя. Указанные эффекты обусловливают взаимодействие между гидродинамическими и химическими процессами и приводят к появлению интенсивных конвективных движений, способствующих ускорению межфазного массообмена.

Влияние поверхностных химических реакций на конвективную устойчивость жидких слоев в системах жидкость–жидкость, жидкость–газ и установление количественных условий возникновения конвекций Марангони и Релея явились предметом многочисленных теоретических исследований [6 - 10]. Однако имеется всего несколько попыток учесть влияние объемных реакций на межфазную устойчивость газожидкостных систем [11 - 13]. Это связано прежде всего с математическими трудностями, возникающими при решении существенно нелинейных задач и необходимостью учета нелинейных профилей концентраций в невозмущенном состоянии. Первое исследование устойчивости Марангони при наличии объемной реакции в одной из контактирующих жидких фаз было представлено в работе [11]. Ее авторы использовали известный подход Стернлинга–Скривена [14] и показали принципиальную возможность как стабилизирующего, так и дестабилизирующего влияния объемной реакции на неустойчивость Марангони в системе с бесконечной глубиной фаз.

Линейный анализ устойчивости неподвижного слоя жидкости [12] и движущейся жидкой пленки [13] при наличии гомофазной химической реакции был проведен в рамках приближения о линейном профиле концентрации в невозмущенном состоянии, что, естественно, упрощает постановку задачи. Однако явные зависимости между основными конвективно-диффузионными критериями и кинетическими параметрами в этих работах установлены не были.

Ниже представлены результаты линейного анализа устойчивости жидкого слоя при наличии хемокапиллярного и хемогравитационного эффектов. Получены зависимости границы устойчивости от основных безразмерных комплексов, описывающих систему.

Рассмотрим плоский слой жидкости, свободная поверхность которого контактирует с газом [1, 2]. Абсорбция компонента газовой фазы сопровождается необратимой химической реакцией первого порядка $A \rightarrow B$, протекающей в жидкой фазе и имеющей константу скорости k. Растворенный в жидкости реагент A обладает инактивным свойством, т.е. повышает поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ. Продукт реакции B является химически и поверхностно инертным и не оказывает влияния на свойства среды.

Распределение скорости движения жидкости и концентрации вещества A описываются уравне-

ниями Навье–Стокса, неразрывности и конвективной диффузии с источниковым членом

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)\,\mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho_0} + \eta\Delta\mathbf{v} + \mathbf{g}_{эф}, \quad \nabla\mathbf{v} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)\,c = D\Delta c - kc. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ – вектор скорости, p – давление, t – время, η – кинематическая вязкость, $\mathbf{g}_{эф}$ – эффективное ускорение силы тяжести, c – концентрация вещества A, D – коэффициент молекулярной диффузии, x, y – координаты на твердой поверхности, z – координата по нормали к ней, отсчитываемая от поверхности вглубь жидкости, ρ_0 – плотность.

Система (1), (2) с граничными условиями [1], имеет следующее стационарное решение (устойчивость которого будет исследована ниже):

$$\mathbf{v}_c = 0, \quad p_c = \rho_0 \mathbf{g} z,$$

$$c_c = \frac{qc_0 \mathrm{sh}\left[(k/D)^{1/2} z\right]}{(k/D)^{1/2}\mathrm{ch}\left[(k/D)^{1/2} h\right] + q\,\mathrm{sh}\left[(k/D)^{1/2} h\right]}, \quad (3)$$

где c_0 – концентрация абсорбируемого вещества в объеме газовой фазы, q – коэффициент массопередачи в газе, h – толщина слоя жидкости.

После предложенного в [1] обезразмеривания уравнений (1), (2) и соответствующих им граничных условий запишем линеаризованную систему уравнений для малых возмущений скорости, давления, концентрации $\mathbf{v}'$, p', c', опуская в дальнейшем для краткости штрихи

$$\mathrm{Sc}^{-1}\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \Delta\mathbf{v}, \quad \nabla\mathbf{v} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\mathrm{Bi}\,\mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,(\mathrm{Th}^{1/2} z)\, v_z}{\mathrm{Bi}\,\mathrm{sh}\mathrm{Th}^{1/2} + \mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,\mathrm{Th}^{1/2}} = \Delta c - \mathrm{Th}\,c, \quad (5)$$

$$z = 0: \ \mathbf{v} = c = 0; \ z = 1; \ v_z = 0, \quad (6)$$

$$z = 1: \ \frac{\partial v_x}{\partial z} + \mathrm{Ma}\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial v_y}{\partial z} + \mathrm{Ma}\frac{\partial c}{\partial y} = 0, \quad (7)$$

$$z = 1: \ \frac{\partial c}{\partial z} + \mathrm{Bi}\,c = 0. \quad (8)$$

Здесь Ma, Th, Bi, Sc – числа Марангони, Тиле, Био и Шмидта соответственно:

$$\mathrm{Ma} = \alpha c_0 h/\rho_0\eta D, \quad \mathrm{Th} = kh^2/D,$$

$$\mathrm{Bi} = qh/D, \quad \mathrm{Sc} = \eta/D,$$

$\alpha = \partial\sigma/\partial c$ – поверхностная активность, σ – поверхностное натяжение. Коэффициент локального равновесия для концентрации между прилегающими к межфазной поверхности объемами газовой и жидкой фаз будем считать равным единице.

Малые возмущения $\mathbf{v}$, c, p представим в виде отдельных фурье-компонент с безразмерными действительными волновыми числами ν_x и ν_y и безразмерной комплексной частотой λ. Для определения границы устойчивости и соответствующих критических условий рассмотрим нейтральные возмущения, которым отвечает $\lambda = 0$. Подставляя фурье-компоненты в (4) - (8) и исключая p с помощью операции ротора, запишем систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений, дополненную соответствующими граничными условиями

$$(d^2 - \nu^2)^2 v(z) = 0, \quad (9)$$

$$(d^2 - \nu^2)\,c(z) - \mathrm{Th}\,c(z) = \frac{\mathrm{Bi}\,\mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,(\mathrm{Th}^{1/2} z)}{\mathrm{Bi}\,\mathrm{sh}\,\mathrm{Th}^{1/2} + \mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,\mathrm{Th}^{1/2}} v(z), \quad (10)$$

$$v(0) = c(0) = v(1) = 0, \quad (11)$$

$$d^2 v(1) = \mathrm{Ma}\nu^2 c(1), \quad (12)$$

$$dv(0) = dc(1) + \mathrm{Bi}\,c(1) = 0. \quad (13)$$

где $d = \partial/\partial z$, $\nu^2 = \nu_x^2 + \nu_y^2$, $v(z)$ и $c(z)$ – амплитуды в фурье-разложениях скорости и концентрации соответственно.

Применяя аналогичное [15] разложение Фурье для величин $v(z)$, $c(z)$ и исключая содержащиеся в них константы с помощью граничных условий (11) - (13), получаем связь между Ma, Th, Bi, ν в виде равенства нулю следующего определителя:

$$\begin{vmatrix} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pi n)^2}{\left((\pi n)^2 + \nu^2\right)^2} & f_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (\pi n)^2}{\left((\pi n)^2 + \nu^2\right)^2} \\ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (\pi n)^2 A_1 & f_1 \sum_{n=1}^{\infty} (\pi n)^2 A_1 - \frac{\mathrm{Bi}+1}{2} \end{vmatrix} = 0, \quad (14)$$

$$f_1 = \frac{\mathrm{Ma}\nu^2 \mathrm{Bi}\,\mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,\mathrm{Th}^{1/2}}{\mathrm{Bi}\,\mathrm{sh}\,\mathrm{Th}^{1/2} + \mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,\mathrm{Th}^{1/2}},$$

$$A_1 = \left[\left((\pi n)^2 + \nu^2\right)^2 \left((\pi n)^2 + \nu^2 + \mathrm{Th}\right)\right]^{-1}.$$

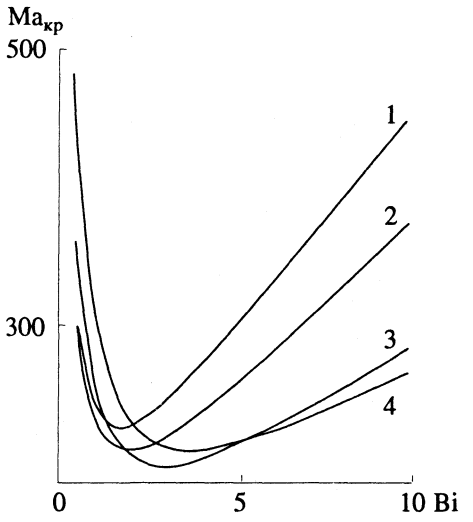


Рис. 1. *Зависимости критического числа Марангони от числа Био при различных значениях числа Тиле Th: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10.*

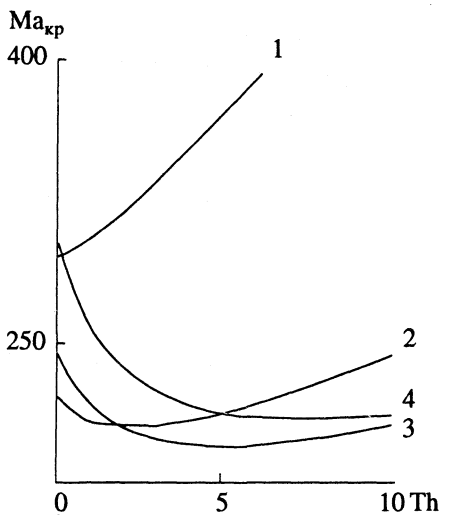


Рис. 2. *Зависимости критического числа Марангони от числа Тиле при различных значениях числа Био Bi: 1 – 0.5; 2 – 1,5; 3 – 3; 4 – 5.*

Приравнивая нулю определитель (14), получаем связь между основными безразмерными параметрами системы и безразмерным волновым числом возмущений ν, инкремент нарастания которых равен нулю. Численное решение этого трансцендентного уравнения включает в себя нахождение методом Мюллера корней и последующую минимизацию по ν для нахождения критических значений $Ma_{кр} = \min_{\nu} Ma(\nu)$.

На рис. 1 приведены графики зависимостей $Ma_{кр}$ от Bi при различных значениях числа Th. Кривая при Th = 0 совпадает с нейтральной кривой, полученной в [1], где раскрыт физический смысл экстремальной зависимости $Ma_{кр}$ от Bi. Как видно из приведенных на рис. 2 графиков зависимостей $Ma_{кр}$ от Th, при малых числах Bi с ростом числа Th имеет место возрастание $Ma_{кр}$. Таким образом, химическая реакция оказывает стабилизирующее влияние на конвективную устойчивость системы и повышает соответствующие пороговые значения. Это связано с дополнительной диссипацией энергии, обусловленной реакционным процессом с поглощением абсорбируемого вещества.

При больших значениях чисел Bi кривые зависимостей $Ma_{кр}$ от Th имеют немонотонный характер, т.е. реакция способна оказывать дестабилизирующее воздействие, что может быть объяснено следующими физическими соображениями. Возрастание скорости подвода вещества к поверхности и соответствующее увеличение Bi приводит к выравниванию градиентов концентрации вдоль поверхности и к снижению сил, связанных с поверхностным натяжением. Объемная реакция в этой ситуации способствует увеличению градиентов концентрации по нормали к поверхности и, следовательно, увеличению диффузионного потока, направленного вглубь жидкой фазы, что способствует поддержанию концентрационных неоднородностей на межфазной границе и препятствует ее так называемому "замораживанию". Из рис. 2 также видно, что полученное в [1] значение минимального $Ma_{кр} = 222$ не является абсолютным минимумом при наличии химической реакции. Абсолютный минимум, соответствующий порогу неустойчивости, достигается при $Ma_{кр} = 190$, Th = 5, Bi = 3. Немонотонный характер зависимости $Ma_{кр}$ от Th указывает на возможность существования как стабилизирующего, так и дестабилизирующего воздействий химической реакции на конвективную устойчивость системы при наличии эффекта Марангони, что соответствующим образом влияет на скорость межфазного обмена.

Для исследования хемогравитационной релеевской неустойчивости рассмотрим модель, предложенную в [2] с учетом объемной химической реакции, аналогичной описанной выше при анализе хемокапиллярной конвекции. Рассмотрим сначала случай бесконечно быстрого подвода вещества к межфазной поверхности, т.е. $q \gg D$, $Bi \to \infty$. Тогда концентрация абсорбируемого вещества на межфазной поверхности будет c_0, что соответствует граничному условию первого рода для уравнения (2).

После описанных выше преобразований запишем обезразмеренную систему для возмущений скорости и концентрации в виде двух обыкновенных дифференциальных уравнений относительно

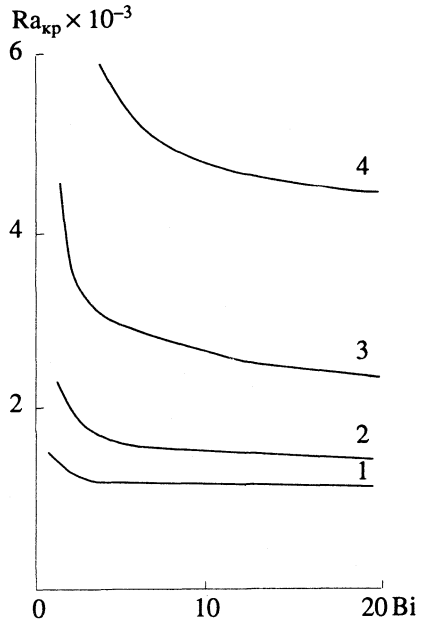


Рис. 3. *Зависимости критического числа Релея от числа Био при различных значениях числа Тиле Th: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10.*

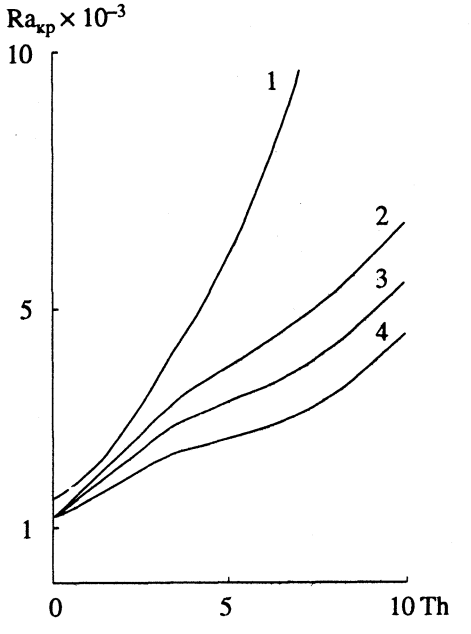


Рис. 4. *Зависимости критического числа Релея от числа Тиле при различных значениях числа Био Bi: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 15.*

фурье-амплитуд, $v(z)$, $c(z)$ и дополним их соответствующими граничными условиями

$$(d^2 - \nu^2)^2 v(z) = -\mathrm{Ra}\nu^2 c(z), \qquad (15)$$

$$(d^2 - \nu^2 - \mathrm{Th})\, c(z) = \frac{\mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,\mathrm{Th}^{1/2}}{\mathrm{sh}\,\mathrm{Th}^{1/2}} v(z), \qquad (16)$$

$$v(0) = v(1) = dv(0) = d^2 v(1) = c(0) = c(1) = 0, \qquad (17)$$

где $\mathrm{Ra} = \beta c_0 g h^3 / \eta D$ – концентрационное число Релея, β – концентрационный коэффициент объемного расширения.

Заметим, что постановка задачи в случае отсутствия химической реакции (Th = 0) повторяет известную задачу Релея [16] для случая нижней твердой и верхней свободной поверхности. Аналогично [15] раскладывая $v(z)$, $c(z)$ в ряд, представим связь между Ra и Th в виде следующего уравнения:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pi n)^2}{((\pi n)^2 + \nu^2)^2} + \frac{\mathrm{RaTh}^{1/2}}{\mathrm{sh}\,\mathrm{Th}^{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} A_2 (\pi n)^2 = 0, \qquad (18)$$

$$A_2 = \left[((\pi n)^2 + \nu^2)^2 ((\pi n)^2 + \nu^2 + \mathrm{Th}) - \frac{Ra\nu^2 \mathrm{Th}^{1/2}}{\mathrm{sh}\,\mathrm{Th}^{1/2}} \right]^{-1}.$$

Для случая граничного условия (8), описывающего баланс потоков на межфазной поверхности, получаем

$$(d^2 - \nu^2)^2 v(z) = -\mathrm{Ra}\nu^2 c(z), \qquad (19)$$

$$(d^2 - \nu^2 - \mathrm{Th})\, c(z) = \frac{\mathrm{BiTh}^{1/2}\mathrm{ch}\,(\mathrm{Th}^{1/2} z)}{\mathrm{Bish}\,\mathrm{Th}^{1/2} + \mathrm{Th}^{1/2}\mathrm{ch}\,\mathrm{Th}^{1/2}} v(z), \qquad (20)$$

$$v(0) = v(1) = d^2 v(1) = c(0) = dv(0) = 0, \qquad (21)$$

$$dc(1) + \mathrm{Bi}c(1) = 0. \qquad (22)$$

Применяя описанную выше процедуру разложения $v(z)$, $c(z)$, получаем связь между Ra, Th, Bi и ν в виде равенства следующего определителя:

$$\begin{vmatrix} \sum_{n=1}^{\infty} (\pi n)^2 ((\pi n)^2 + \nu^2 + \mathrm{Th}) A_3 & f_2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (\pi n)^2 A_3 \\ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (\pi n)^2 A_4 & -\frac{\mathrm{Bi}+1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} f_2 - \nu^2 + \mathrm{Th}\,(\pi n^2 + \nu^2)^2 A_4 \end{vmatrix} = 0, \qquad (23)$$

$$f_2 = \frac{\mathrm{Rav^2BiTh^{1/2}ch\,Th^{1/2}}}{\mathrm{Bish\,Th^{1/2} + Th^{1/2}ch\,Th^{1/2}}},$$

$$A_3 = \left[\left((\pi n)^2 + \nu^2 \right)^2 \left((\pi n^2) + \nu^2 + \mathrm{Th} \right) - \frac{\mathrm{Rav^2BiTh^{1/2}}}{\mathrm{Bish\,Th^{1/2} + Th^{1/2}ch\,Th^{1/2}}} \right]^{-1},$$

$$A_4 = \left[\left((\pi n)^2 + \nu^2 \right)^2 \left((\pi n)^2 + \nu^2 + \mathrm{Th} \right) - f_2 \right]^{-1}.$$

Уравнения (18), (23) задают связь между основными безразмерными параметрами системы Ra, Th, Bi и безразмерным волновым числом возмущений ν. Зависимости числа Релея от ν имеют характерный минимум, которому соответствует критическое значение $\mathrm{Ra_{кр}} = \min_{\nu} \mathrm{Ra}(\nu)$.

На рис. 3 изображены зависимости $\mathrm{Ra_{кр}}$ от Bi при различных значениях числа Th. Качественный характер этих зависимостей совпадает с характером зависимости $\mathrm{Ra_{кр}}$ от Bi в отсутствие химической реакции [2]. Однако предельные значения $\mathrm{Ra_{кр}}$ при $\mathrm{Bi} \to \infty$ возрастают с увеличением Th и равны 1184, 1479, 2311 и 4148 при Th = 0, 1, 5 и 10 соответственно. Это свидетельствует о том, что диссипативные процессы, связанные с химической реакцией, способствуют стабилизации системы в отношении релеевской неустойчивости и повышают соответствующие пороговые значения. На рис. 4 показаны зависимости $\mathrm{Ra_{кр}}$ от Th при различных Bi. Во всех случаях они имеют монотонный характер, что также указывает на стабилизирующее воздействие процесса поглощения вещества в результате химической реакции на релеевскую устойчивость жидкого слоя.

В заключение отметим, что наличие экстремального характера зависимости границы конвективной устойчивости от основных безразмерных физико-химических параметров представляет большой интерес для интенсификации межфазного массообмена и оптимизации газожидкостных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рабинович Л.М., Струченко А.Л.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3.
2. *Рабинович Л.М., Струченко А.Л.* // Там же. 1993. Т. 67. № 3.
3. *Астарита Д.* Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1971. 223 с.
4. *Данквертс П.В.* Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.
5. *Аксельрод Ю.В.* Газожидкостные хемосорбционные процессы. Кинетика и моделирование. М.: Химия, 1989. 240 с.
6. *Прибыткова К.В., Штессель Э.А.* // Инж.-физ. журн. 1976. Т. 30. № 2. С. 263.
7. *Peres de Ortiz E.S., Mendes Tatsis M.A.* // Intern. Solvent Extraction Conference Papers, 1988. V. 2. P. 104.
8. *Беликова И.А., Рабинович Л.М.* // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 58. № 6. С. 972.
9. *Вязьмин А.В., Рабинович Л.М.* // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2405.
10. Гидродинамика межфазных поверхностей / Под ред. *Буевича Ю.А., Рабиновича Л.М.* М.: Мир, 1984.
11. *Rukenstein E., Berbente C.* // Chem. Eng. Sci. 1964. V. 19. N. 5. P. 329.
12. *Warmuzinski K., Buzek J.* // Ibid. 1990. V. 45. N. 1. P. 243.
13. *Дильман В.В., Найденов В.И.* // Теор. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. № 3. С. 316.
14. *Sternling C.V., Scriven L.E.* // AlChE J. 1959. V. 5. P. 514.
15. *Nield D.A.* // J. Fluid Mech. 1964. V. 19. P. 341.
16. *Rayleigh, Lord* // Phil. Mag. 1916. V. 32. P. 529.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.545

О ВЛИЯНИИ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

© 1993 г. В. П. Андреев, Е. Е. Лисин

Российская академия наук, Институт аналитического приборостроения, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 11.02.92 г.

Проанализирована ситуация, возникающая в случае противонаправленного электрофоретического движения частиц и осмотического потока жидкости при капиллярном электрофорезе. Показана роль неоднородности осмотического потока в этой ситуации.

Широкое распространение капиллярного электрофореза как метода фракционирования смесей делает актуальной задачу математического моделирования влияния различных факторов на эффективность этого метода. Можно выделить несколько причин, вызывающих размывание пика пробы при движении по капилляру: во-первых, это молекулярная диффузия; во-вторых, выделение джоулева тепла при протекании электрического тока через электролит, приводящее к неравномерному распределению температуры в сечении капилляра и как следствие к изменению коэффициентов переноса, т.е. в итоге к увеличению тейлоровской дисперсии; в-третьих, зависимость скорости электроосмотического потока от поперечной координаты также приводит к увеличению тейлоровской дисперсии.

Скорость движения фракционируемых частиц при капиллярном электрофорезе можно определить:

$$u = \mu E,$$

где u – скорость, μ – подвижность частиц, E – напряженность продольного электрического поля. Эта скорость имеет две составляющие: электрофоретическую и осмотическую

$$u_{ep} = \mu_{ep} E,\ u_{osm} = \mu_{osm} E, \qquad (1)$$

таким образом,

$$\mu = \mu_{ep} + \mu_{osm}.$$

Если мы предположим, что величины μ_{ep} и μ_{osm} не зависят от поперечной координаты, то мы примем во внимание только молекулярную диффузию в качестве источника дисперсии пика пробы и полностью исключим факт тейлоровской дисперсии. Именно так строилась модель, описанная в работе [1], в которой дисперсия пика пробы в капилляре заданной длины L определялась выражением:

$$\sigma_L^2 = 2Dt = 2DL^2/\mu u, \qquad (2)$$

где σ_L – дисперсия пика пробы, D – коэффициент диффузии компонента пробы, t – время пребывания компонента в капилляре.

В работах [2, 3] учитываются наличие температурного профиля в поперечном сечении капилляра и его влияние на дисперсию пика пробы. В частности, можно записать функциональную зависимость электрофоретической подвижности от температуры T за счет изменения вязкости η буферного раствора [3]:

$$\mu_{ep}(T) = \mu_{ep}(T_0)\eta(T_0)/\eta(T), \qquad (3)$$

где T_0 – некая фиксированная температура.

В работе [4], посвященной капиллярной хроматографии с электроосмотической подачей элюента, учтены зависимость скорости электроосмотического движения жидкости от поперечной координаты, полученная в [5], и ее влияние на увеличение дисперсии пика пробы. Однако основная цель работы [4] – исследование зависимости дисперсии пика пробы от коэффициента емкости открытой капиллярной колонки (k'), т. е. от интенсивности сорбирования пробы стенками капилляра, и случай $k' = 0$ подробно не анализируется.

В настоящей работе исследовано влияние неоднородности осмотического потока на дисперсию пика пробы в широком диапазоне значений диаметра капилляра, а также проведен анализ случая противонаправленного электрофоретического движения частиц и осмотического потока жидкости. Кроме того нами исключен ряд упрощающих положений, принятых в [5] при определении профиля электроосмотического потока, и учтена температурная зависимость коэффициентов вязкости, электропроводности и теплопроводности, что делает полученный результат более достоверным.

Итак, мы хотели в комплексе учесть факторы, влияющие на дисперсию пика пробы. Для этого необходимо в выражение (2) добавить слагаемое, описывающее тейлоровскую дисперсию. Результаты обобщенной дисперсионной теории позво-

ляют получить решение уравнения конвективной диффузии в квадратурах при произвольном, не зависящем от продольной координаты, профиле скорости [4, 6]:

$$\sigma_L^2 = 2Dt + C_m\frac{a^2\langle u\rangle^2}{D}t + \frac{l_0^2}{12}; \qquad (4)$$

$$C_m = I_1 - 2I_2 + I_3,$$

$$I_1 = \frac{\int_0^{1-\delta}\frac{P^2(R)}{R\exp(-E(R))}dR}{2\int_0^{1-\delta}R\exp(-E(R))\,dR},$$

$$I_2 = \frac{\int_0^{1-\delta}\frac{Q(R)P(R)}{R\exp(-E(R))}dR}{\int_0^{1-\delta}R\exp(-E(R))\,dR},$$

$$I_3 = \frac{\int_0^{1-\delta}\frac{Q^2(R)}{R\exp(-E(R))}dR}{2\int_0^{1-\delta}R\exp(-E(R))\,dR},$$

$$\langle V_z\rangle = \frac{\int_0^{1-\delta}V_z(R)\exp(-E(R))\,RdR}{\int_0^{1-\delta}R\exp(-E(R))\,dR},$$

$$P(R) = \frac{2}{\langle V_z\rangle}\int_1^R V_z(R')\,R'\exp(-E(R'))\,dR',$$

$$E(R) = \frac{ZF\varphi(R)}{RT(R)},$$

$$Q(R) = \int_0^R R'\exp(-E(R'))\,dR', R = r/a,$$

где C_m – коэффициент, характеризующий неоднородность профиля скорости, a – радиус капилляра, r – расстояние от оси капилляра, R – безразмерное расстояние от оси капилляра, $2\delta a$ – диаметр частиц, Z – ионизация ионов электролита, $\langle\ldots\rangle$ – обозначает осреднение по поперечному сечению.

Третье слагаемое выражения (4) определяется наличием начальной дисперсии в момент времени $t = 0$. Предполагается, что в этот момент концентрация пробы имела равномерное распределение по участку капилляра длиной l_0.

Чтобы найти одну из двух составляющих скорости компонента – осмотическую скорость $u_{osm}(r)$ (1), мы не стали пользоваться результатами работы [5], в которой в целях получения аналитического представления $u_{osm}(r)$ был допущен ряд упрощающих положений, что, как указывали сами авторы [5], далеко не всегда справедливо. Кроме того мы хотели учесть наличие температурного профиля в поперечном сечении капилляра. Поэтому для нахождения $u_{osm}(r)$ нами была решена следующая система уравнений (для простоты, рассматривается раствор одно-одновалентного электролита, что, однако, не является принципиальным):

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr} = \frac{2FC_0}{\varepsilon\varepsilon_0}\mathrm{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right), \qquad (5)$$

$$\left.\frac{d\varphi}{dr}\right|_{r=0} = 0, \quad \varphi|_{r=a} = \zeta,$$

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\lambda_1\frac{dT}{dr}\right) = -\kappa E^2, \qquad (6)$$

$$\left.\frac{dT}{dr}\right|_{r=0} = 0, \quad T|_{r=a-0} = T|_{r=a+0},$$

$$\lambda_1 = \lambda_1(T), \quad \kappa = \kappa(T,\varphi), \qquad (7)$$

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\lambda_2\frac{dT}{dr}\right) = 0, \qquad (8)$$

$$\lambda_2\left.\frac{dT}{dr}\right|_{r=a+0} = \lambda_1\left.\frac{dT}{dr}\right|_{r=a-0}, \quad T|_{r=b} = T_b,$$

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\eta\frac{du_{osm}}{dr}\right) = 2EFC_0\mathrm{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right), \qquad (9)$$

$$\left.\frac{du_{osm}}{dr}\right|_{r=0} = 0, \quad u_{osm}|_{r=a} = 0,$$

$$\eta = \eta(T). \qquad (10)$$

Уравнение (5) (Пуассона–Больцмана) описывает распределение электрического потенциала в диффузной части двойного слоя, возникающего на межфазной границе "стенка капилляра – раствор электролита". Здесь φ – электрический потенциал, F – постоянная Фарадея, ε_0 и ε – диэлектрические проницаемости вакуума и электролита, R – газовая постоянная, c_0 – концентрация электролита, ζ – дзета-потенциал.

Уравнения (6) и (8) описывают распределение температуры в жидкости и стенке капилляра. Оба получены из уравнения переноса тепла при условии, что жидкость движется достаточно медленно и все тепло, выделившееся внутри капилляра, отводится через боковую стенку. Здесь κ – удельная электропроводность раствора, λ_1 и λ_2 – коэффициенты теплопроводности раствора и

стенки капилляра, b – внешний радиус капилляра, T_b – температура внешней стенки (при расчетах $b = 250$ мкм, $T_b = 30°C$).

Уравнение (9) представляет собой уравнение Навье–Стокса для бесконечного капилляра с независящей от продольной координаты плотностью массовых сил, определяемых взаимодействием зарядов электролита с внешним электрическим полем E.

Система замкнута граничными условиями, которые выбраны из физических соображений, и выражениями для коэффициентов переноса (7), (10), которые составлены в соответствии со справочными данными [7, 8]. В частности для к имеем

$$\kappa = \frac{\lambda^*}{2}\left[(1 - Ac_+^{1/2} + Bc_+)c_+ + (1 - Ac_-^{1/2} + Bc_-)c_-\right]\left[1 + \alpha(T - 298)\right],$$

$$c_+ = c_0 \exp\left(\frac{F\varphi}{RT}\right), \quad c_- = c_0 \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right),$$

где $\lambda^* = 149.8 \times 10^{-4}$ См м^2/моль, $A = 0.63$, $B = 0.64$, $\alpha = 0.019$ K^{-1}, [к] = См/м, $[c_\pm]$ = моль/л, $[T]$ = K.

В результате численного решения системы (5) - (10) получен профиль скорости осмотического движения жидкости $u_{osm}(r)$. Полученное решение справедливо при любых, в том числе малых, значениях ka, где $1/k$ – толщина двойного электрического слоя, поскольку в отличие от [1] мы не заменяем в уравнении (5) гиперболический синус его аргументом и, следовательно, учитываем взаимное влияние двойных слоев автоматически.

Чтобы получить вторую составляющую скорости частиц – электрофоретическую $u_{ep}(r)$, мы, как и авторы работы [3], воспользовались выражением (3) (считая $T = T(r)$, $T_0 = T_b$). Более детальное изложение принципов построения системы (5) - (10) и отыскания решения приведено в работе [9].

Таким образом, становятся известными все составляющие выражения (4) ($u(r) = u_{ep}(r) + u_{osm}(r)$). Однако, на наш взгляд, более удачным критерием эффективности капиллярного электрофореза является не дисперсия пика пробы, а разрешение двух пиков:

$$R_s = \frac{\Delta\mu t E}{2(\sigma_{L1} + \sigma_{L2})}, \quad \Delta\mu = |\langle\mu_{ep1}\rangle - \langle\mu_{ep2}\rangle|,$$

где R_s – коэффициент разрешения, σ_{L1} и σ_{L2} – дисперсии пиков первого и второго вещества.

В связи с этим возникает интересная проблема, затронутая в работе [1]. Выводы авторов базировались на выражении (2) для дисперсии пика пробы, а также на выражениях:

$$t = \frac{L}{\langle u\rangle} = \frac{L}{(\langle\mu_{ep}\rangle + \langle\mu_{osm}\rangle)E}, \qquad (11)$$

$$\sigma_{L1} = \sigma_{L2} = \sigma_L = \left(\frac{2DL}{(\langle\mu_{ep}\rangle + \langle\mu_{osm}\rangle)E}\right)^{1/2};$$

$$\langle\mu_{ep}\rangle = \frac{1}{2}(\langle\mu_{ep1}\rangle + \langle\mu_{ep2}\rangle).$$

В результате было получено выражение для коэффициента R_s:

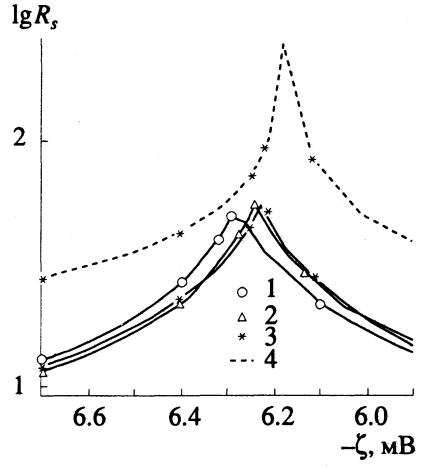


Рис. 1. *Зависимости коэффициента разрешения двух веществ от дзета-потенциала стенки при a = 1 (1), 3 (2) и 100 мкм; L = 1 м, $c_0 = 10^{-3}$ М, E = 50 кВ/м, $l_0 = 10$ мм, $D = 5 \times 10^{-11}$ м^2/с, $\mu_{ep1} = -5 \times 10^{-9}$ м^2/(В с), $\mu_{ep2} = -4.9 \times 10^{-9}$ м^2/(В с); 4 – одномерная теория [1].*

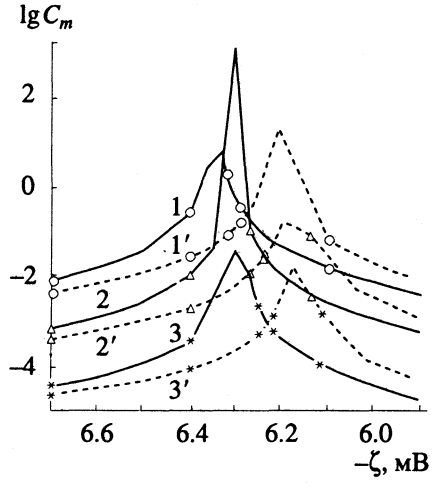


Рис. 2. *Зависимости коэффициентов C_{m1} (1 - 3) и C_{m2} (1′ - 3′) от дзета-потенциала стенки при a = 1 (1, 1′), 3 (2, 2′) и 100 мкм (3, 3′); L = 1 м, $c_0 = 10^{-3}$ М, E = 50 кВ/м, $l_0 = 10$ мм, $D = 5 \times 10^{-11}$ м^2/с, $\mu_{ep1} = -5 \times 10^{-9}$ м^2/(В с), $\mu_{ep2} = -4.9 \times 10^{-9}$ м^2/(В с).*

$$R_s = \frac{\Delta\mu}{4}\left(\frac{V}{2\left(\langle\mu_{ep1}\rangle + \langle\mu_{osm}\rangle\right)D}\right)^{1/2}, \qquad (12)$$

где V – напряжение, приложенное к концам капилляра длиной L.

Анализируя выражение (12), можно найти два очевидных пути оптимизации капиллярного электрофореза [1]: увеличение напряжения V и создание ситуации, при которой

$$\langle\mu_{ep}\rangle = -\langle\mu_{osm}\rangle. \qquad (13)$$

Рассмотрим подробнее этот случай. Во избежание сингулярности в (11) примем за t время появления первого из двух компонентов:

$$t_{1,2} = \frac{L}{\langle u_{1,2}\rangle} = \frac{L}{\left(\langle\mu_{ep1,2}\rangle + \langle\mu_{osm}\rangle\right)E},$$

а для дисперсии пика пробы используем выражение (4). В итоге получим

$$R_s = \frac{\Delta\mu t E}{2\left(\sigma_{L1} + \sigma_{L2}\right)} =$$

$$= \Delta\mu t E/2\left[\left(2Dt + C_{m1}\frac{a^2\langle u_1\rangle^2}{D}t + \frac{l_0^2}{12}\right)^{1/2} + \left(2Dt + C_{m2}\frac{a^2\langle u_2\rangle^2}{D}t + \frac{l_0^2}{12}\right)^{1/2}\right].$$

Считается, что величина D одинакова для обоих веществ, а значение $\Delta\mu$ – мало.

Условия (13) можно добиться, меняя значение $\langle\mu_{osm}\rangle$ через изменение ζ, т.е. модифицируя покрытие внутренней стенки капилляра. При этом интересно, как будет меняться значение R_s в зависимости от того, насколько точно выполнено условие (13).

Рисунок 1 иллюстрирует изменение R_s в зависимости от ζ. На нем приведена также зависимость R_s от ζ, рассчитанная согласно одномерной теории [1]. Разрешающая способность действительно имеет максимум в окрестности точки, в которой электроосмотическая и электрофоретическая подвижности примерно равны и противоположно направлены, но величина максимума в 10 раз ниже, чем предсказывается одномерной теорией. Причина существенно меньшего выигрыша в разрешающей способности по сравнению с предсказанием [1] заключается в значительном росте коэффициента C_m и, следовательно, тейлоровской дисперсии в окрестности указанной особой точки $\mu_{osm} \approx -\mu_{ep}$. Значительный рост C_m (рис. 2) объясняется тем, что в этом случае частицы, находящиеся вблизи стенки и вблизи оси канала, движутся в противоположных направлениях. Рост C_m был бы еще более значительным, если бы (4) не было учтено отталкивание частиц стенкой капилляра в случае $\mu_{osm} \approx -\mu_{ep}$.

Указанный эффект необходимо учитывать в случае, когда стенки капилляра модифицируются в целях достижения максимальной разрешающей способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jorgenson J.M., Lukacs K.* // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1298.
2. *Knox J.H.* // Chromatographia. 1988. V. 26. P. 329.
3. *Grushka E., McCormic R.M., Kirkland J.J.* // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 241.
4. *Martin M., Guiochon G.* // Ibid. 1984. V. 56. P. 614.
5. *Rice C.L., Whitehead R.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 4017.
6. *Brinner H., Gaydos L.J.* // J. Colloid Int. Sci. 1977. V. 58. P. 312.
7. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1978.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
9. *Андреев В.П., Лисин Е.Е.* Препринт № 45. Л.: НТО АН СССР, 1991.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64:535.37

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 1993 г. Р. Н. Нурмухаметов, Н. В. Рыжакова, Ю. Ю. Яковлев

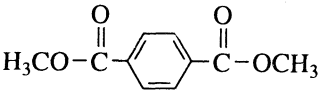
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 09.07.92 г.

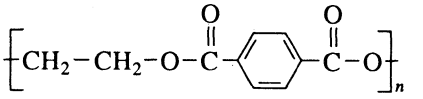
Исследованы абсорбционные и люминесцентные свойства диметилтерефталата (I) и полиэтилентерефталата (II). Установлено, что у растворов I нет флуоресценции, но имеется при 77 K длительная фосфоресценция. Получен спектр фосфоресценции растворов I, который представляет собой суперпозицию спектров, принадлежащих поворотным *транс-* и *цис-*изомерам. Определено относительное положение уровней энергии синглетных и триплетных $n\pi^*$- и $\pi\pi^*$-состояний этой молекулы. Показано, что спектр поглощения пленки II сходен со спектром раствора I. Установлено, что пленки и волокна II содержат два типа центров флуоресценции. На вид полос флуоресценции этих центров оказывает существенное влияние реабсорбция. Ранее наблюдаемые изменения спектров флуоресценции ошибочно связывали с различным вкладом мономерного и эксимерного свечения. При 77 K соединение II обладает длительной фосфоресценцией.

Интерес к изучению полиэтилентерефталата, или лавсана (коммерческое название), вызван его широким практическим применением в виде волокон и пленок. Одним из недостатков материалов из лавсана является то, что он подвержен фотостарению. При облучении УФ-светом (особенно с длинами волн 300 - 330 нм) волокна теряют эластичность и легко рвутся [1 - 3]. В связи с этим были предприняты многочисленные исследования процессов фотодеструкции полиэтилентерефталата (см. [2, 3]). Идентифицированы выделяющиеся при этом многие низкомолекулярные соединения, зарегистрированы радикальные продукты, предложено несколько схем фотохимических реакций, лежащих в основе процесса фотодеструкции. Однако полной ясности в этом вопросе пока нет. Мало изучены поглощающие центры, с которых начинается процесс фотостарения. Недостаточно исследованы люминесцирующие центры полимера, хотя известно несколько работ на эту тему [4 - 7].

Данная работа посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств диметилтерефталата (I) и центров поглощения и люминесценции в полиэтилентерефталате (II). Их совместное изучение продиктовано следующими соображениями. Во-первых I, имеющий структуру:



используется как мономер для синтеза лавсана и, следовательно, его следы могут сохраняться в полимере. Во-вторых, он может служить подходящей моделью хромофорных групп полимера, молекулярная цепь которого имеет вид:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Perkin–Elmer-554". Спектры люминесценции и возбуждения были записаны при комнатной температуре и 77 K на спектрометре MPF-44. Для записи спектра фосфоресценции II применяли фосфороскоп. При регистрации спектров использовали фронтальное возбуждение для уменьшения влияния эффекта реабсорбции. В исследованиях использовали коммерческие волокна, пленки и гранулы II, растворы I в гептане при концентрации $c = 10^{-4}$ М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведен спектр поглощения гептанового раствора I, вид которого типичен для дизамещенных бензола [8]. Он состоит из умеренно-интенсивной структурной длинноволновой полосы с пиками на длинах волн 294 нм ($\varepsilon = 1520$) и 285 нм ($\varepsilon = 1790$) и интенсивной полосы с максимумом на 240 нм ($\varepsilon = 21600$). Аналогичные полосы поглощения присутствуют в спектре раствора терефталевого альдегида (III). Однако они смещены в сторону бóльших длин волн в среднем на 15 нм по сравнению с полосами I. Наиболее существенным отличием спектра I от спектра III является отсутствие в нем в явном виде полосы $n\pi^*$-поглощения. В спектре же последнего соединения она имеется

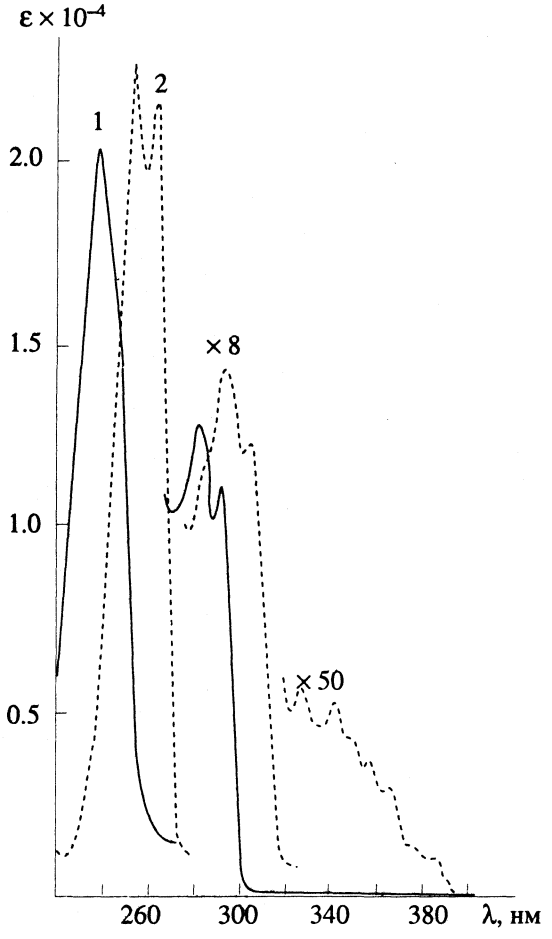


Рис. 1. *Спектры поглощения растворов I (1) и III (2) в гептане.*

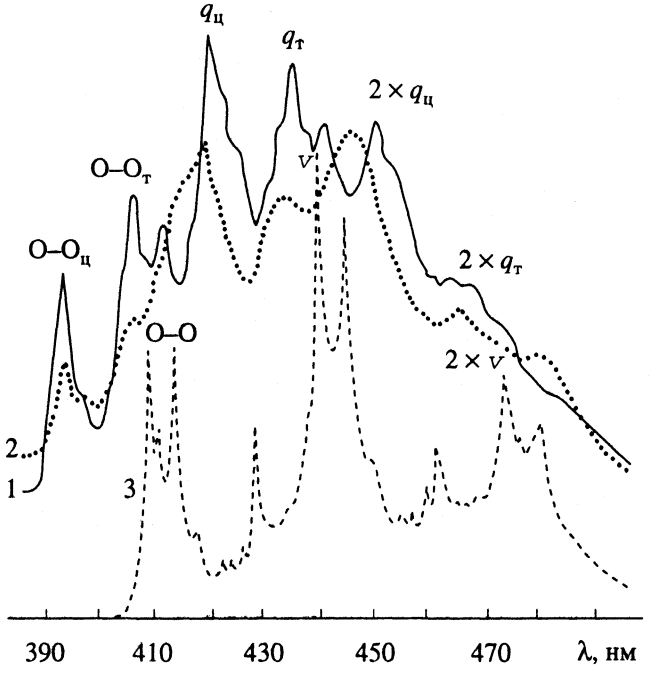


Рис. 2. *Спектры фосфоресценции при 77 K растворов I в гептане при быстром (1) и медленном (2) замораживании, а также кристаллов I (3).*

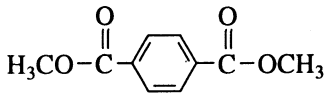
и является длинноволновой малоинтенсивной полосой, простирающейся от 310 нм до 400 нм (рис. 1). Полученный нами спектр поглощения III совпадает с приведенным в работе [9].

Отмеченные различия имеют следующее объяснение. Известно, что замена атома H в альдегидной группе на электронодонорную группу, к которой относится и группа OCH_3, вызывает повышение энергии $n\pi^*$-перехода примерно на 7000 см$^{-1}$ [10]. По этой причине $n\pi^*$-полосу I следует ожидать в области 300 - 260 нм. Следовательно, она перекрыта $\pi\pi^*$-полосой умеренной интенсивности. Другим эффектом электронодонорного заместителя OCH_3 является уменьшение электроноакцепторной способности карбонильной группы. С этим следует связать более коротковолновое положение $\pi\pi^*$-полос спектра I по отношению к соответствующим полосам III, поскольку уменьшается вклад в $\pi\pi^*$-состояния переноса заряда с бензольного ядра на карбонильную группу.

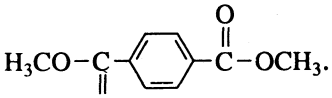
Растворы I и III не флуоресцируют, а при низких температурах обнаруживают фосфоресценцию. Фосфоресценция III исследовалась разными авторами. Время затухания фосфоресценции раствора в ЭПА при 77 K составляет 2×10^{-2} с [9]. Установлено [11, 12], что спектры T_1–S_0-испускания в матрицах Шпольского являются квазилинейчатыми и представляют собой суперпозицию спектров двух типов центров испускания. Их образование обусловлено вращательной изомерией молекулы III. Чистоэлектронному переходу поворотного *цис*-изомера в гексане соответствует энергия 24029 см$^{-1}$, *транс*-изомеру – 23313 см$^{-1}$. В спектрах излучения обоих изомеров наблюдается прогрессия по частоте валентного колебания C=O-группы (ν(C=O) = 1720 см$^{-1}$), что характерно для $n\pi^*$-фосфоресценции. В полярных же средах (этанол) соединение III обладает длительной $\pi\pi^*$-фосфоресценцией. Кроме того, авторы [11] показали, что в растворах с концентрацией 10^{-3} M возникает третий тип центров испускания – ассоциаты молекул III, для которых независимо от полярности растворителя низшим T_1-состоянием является состояние $\pi\pi^*$-типа.

Растворы I обладают длительной $\pi\pi^*$-фосфоресценцией, что и следовало ожидать с учетом влияния группы OCH_3 на энергию $n\pi^*$-состояния. Спектры растворов I в *н*-углеводородах при 77 K также являются квазилинейчатыми (рис. 2). Их анализ позволил сделать вывод о том, что они

представляют собой суперпозицию спектров *цис*- и *транс*-изомеров:



цис



транс

Полоса О–О-перехода *цис*-изомера имеет максимум на длине волны 392.5 нм (25463 $см^{-1}$), а *транс*-изомера – на 405.5 нм (24667 $см^{-1}$). В вибронных спектрах обоих изомеров наблюдается прогрессия по частоте колебаний бензольного кольца: по 1640 $см^{-1}$ ($q_т$) – для *транс*-изомера и по 1600 $см^{-1}$ ($q_ц$) – для *цис*-изомера. При медленном замораживании раствора I с концентрацией 10^{-4} М также наблюдается спектр испускания, принадлежащий ассоциатам и батохромно смещенный относительно спектров фосфоресценции молекулярных форм, как и в случае раствора III [11]. Подробному анализу вибронных спектров фосфоресценции I будет посвящено отдельное сообщение.

По спектрам поглощения и люминесценции I и III сделаны оценки энергий их синглетных и триплетных $n\pi^*$- и $\pi\pi^*$-состояний, приведенные в табл. 1. На основании полученных данных построена диаграмма относительного положения уровней энергий синглетных и триплетных $n\pi^*$- и $\pi\pi^*$-состояний (рис. 3), из которой видно, что молекула III относится ко второму спектрально-люминесцентному типу, а молекула I – к четвертому. Оба типа характеризуются большой величиной скорости интеркомбинационной конверсии, с чем и связано отсутствие у изученных молекул флуоресценции [13]. Разная орбитальная природа низшего триплетного состояния определяет различие в длительности и колебательной структуре спектров фосфоресценции этих молекул.

Порошок I обнаруживает при 77 K короткоживущую фосфоресценцию, спектр которой приведен на рис. 2. Полоса чистоэлектронного перехода лежит на длине волны 409 нм; в колебательной структуре спектра наблюдается прогрессия по частоте валентного колебания C=O, равной 1702 $см^{-1}$ (ν). Малое время жизни, характер колебательной структуры и более длинноволновое положение спектра фосфоресценции – все эти особенности указывают на то, что испускание происходит из $T_{n\pi^*}$-состояния. Естественно предположить, что испускание принадлежит примесным центрам – молекулам III, которые в виде следов исходного продукта содержатся в поликристаллических образцах I.

Для пленки II нам удалось зарегистрировать лишь длинноволновый край спектра поглощения, круто поднимающийся от 320 нм в сторону более коротких длин волн (рис. 4) и аналогичный тому, что приведен в [1, 2]. Авторы [14] измерили спектр поглощения тонкой пленки II (на кварцевой подложке). Он оказался подобен спектру раствора I. Из этого следует, что их поглощение обусловлено одним и тем же хромофором. Небольшой батохромный сдвиг (~10 нм) полос поглощения II по сравнению со спектром мономера, по-видимому, обусловлен полярностью среды, в которой находятся хромофорные группы полимера.

Таблица 1. Значения энергий ($см^{-1}$) синглетных и триплетных $n\pi^*$- и $\pi\pi^*$-состояний молекул I и III в гептане

Молекула	$T_{n\pi^*}$	$T_{\pi\pi^*}$	$S_{n\pi^*}$	$S_{\pi\pi^*}$
I	31000[в]	25460[а]	32800[в]	33600
III	24029[а]	25400[б]	25770	32460

[а] *Данные приведены для цис- изомеров.*
[б] *Энергия оценена в предположении, что S, T-интервал для $\pi\pi^*$-состояний составляет примерно 7000 $см^{-1}$.*
[в] *Оценка сделана с учетом повышения энергии $n\pi^*$-состояний I на 7000 $см^{-1}$ по сравнению с уровнями энергий $n\pi^*$-состояний III.*

Люминесцентные свойства II зависят от длины волны возбуждающего света. Возбуждение пленки в области собственного поглощения полимера ($\lambda \leq 320$ нм) вызывает флуоресценцию, спектр которой имеет максимум вблизи 342 нм. Если же взять образец в виде стопы из 24 пленок, то форма полосы трансформируется и максимум приходится на длину волны 370 нм, а в области 340 нм остается лишь перегиб. Отмеченное изменение формы полосы регистрируемой флуоресценции обусловлено эффектом реабсорбции. Для волокна наблюдается полоса испускания, также искаженная реабсорбцией (рис. 4). Аналогичные различия в спектрах испускания II отмечены в рабо-

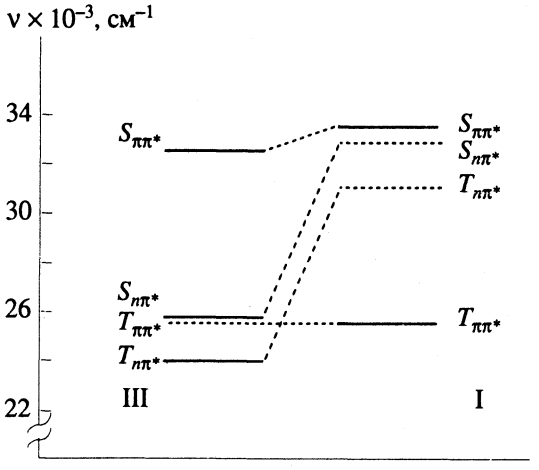


Рис. 3. *Диаграмма уровней энергии возбужденных синглетных и триплетных состояний в соединениях I и III.*

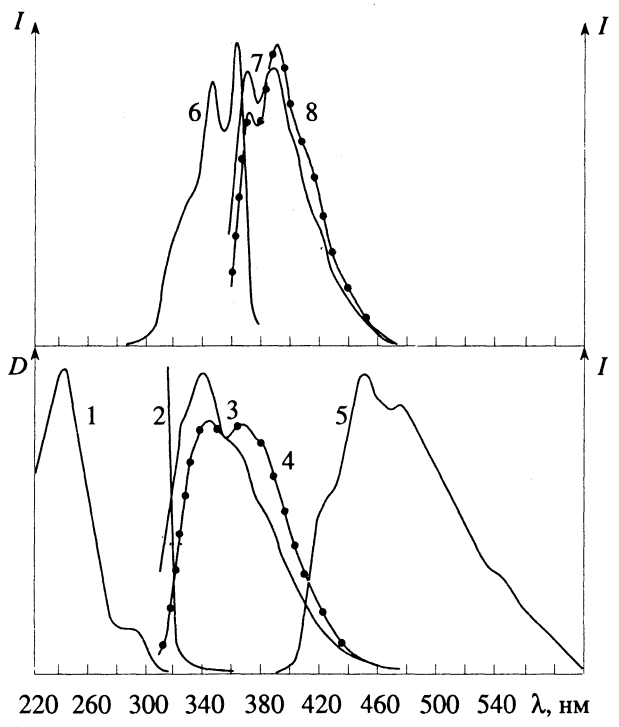


Рис. 4. *Спектры поглощения (1, 2), возбуждения (6) и люминесценции при $\lambda_{возб} \leq 320$ нм (3 - 5) и $\lambda_{возб} > 320$ нм (7, 8) разных образцов II: 1 – пленка на кварцевой подложке [14], 2 – коммерческая пленка, 3, 7 – флуоресценция одной пленки, 4, 8 – флуоресценция стопы из 24 пленок, 5 – фосфоресценция волокна. Спектры 1 - 4, 7, 8 получены при 293 K; 5, 6 – при 77 K.*

тах [5 - 7]. В [5] был получен спектр испускания раствора II в трифторуксусной кислоте (c = = 5 мг/л) с максимумом при 335 нм, а для пленки – с максимумом при 375 нм и перегибом при 335 нм. Различия спектров раствора и пленки II авторы объяснили тем, что коротковолновая полоса принадлежит мономерной флуоресценции, а полоса с максимумом при 370 нм – испусканию эксимеров.

В свете вышесказанного ясно, что описанные в [5 - 7] изменения спектров являются следствием эффекта реабсорбции. Дополнительным аргументом в пользу того, что наблюдаемые изменения вида полосы испускания не связаны с образованием эксимеров, являются данные о влиянии температуры. Охлаждение пленок и волокна до 77 K не вызывает существенного изменения спектра флуоресценции. В то же время известно, что при охлаждении полистирола полоса эксимерного свечения исчезает.

Свет с длинами волн 340 - 360 нм (вне области собственного поглощения полимера) возбуждает флуоресценцию, спектр которой представляет собой полосу с грубой колебательной структурой (рис. 4). Максимумы пиков приходятся на длины волн 370, 390 и 410 нм. При 77 K указанные пики становятся более острыми. Вид спектра также зависит от эффекта реабсорбции. В спектре флуоресценции, полученном при возбуждении одной пленки, полосы 370 и 390 нм примерно одинаковой интенсивности, тогда как в спектрах, принадлежащих стопе пленок или волокну, доминирует вторая полоса. Спектр возбуждения флуоресценции на длинах волн 370 и 390 нм оказался также структурным; в нем четко выделяются пики при 362 и 344 нм (рис. 4). При 77 K спектры возбуждения и спектры флуоресценции становятся более структурными, но в целом сохраняют свой вид. Частотный интервал между пиками спектров флуоресценции и возбуждения составляет в среднем 1300 $см^{-1}$. Вопрос о происхождении флуоресцирующих примесных центров в II нельзя решать только на основе спектральных данных. Обратим лишь внимание на то, что примеси с подобными спектрами флуоресценции и возбуждения выявлены ранее в поли-*n*-ксилилене [15]. Относительно их было высказано предположение, что они представляют собой стильбеновые структуры, являющиеся дефектами молекулярной цепи.

Полимер II обладает не только флуоресценцией, но и длительной фосфоресценцией, полоса которой структурна и имеет пики при 422, 450 и 477 нм (рис. 4). Фосфоресценция имеет большое время затухания, что указывает на $\pi\pi^*$-природу его T_1-состояния. Сходный спектр фосфоресценции II сообщен в [5]. Фосфоресценция возбуждается светом с длинами волн, приходящимися на область собственного поглощения II ($\lambda \leq 320$ нм). Следовательно, она обусловлена испусканием из T_1-состояния полимера.

Таким образом, в работе показано наличие у реальных образцов II двух полос флуоресценции и полосы фосфоресценции. Показано, что фосфоресценция принадлежит собственно полимеру, тогда как длинноволновая структурная полоса флуоресценции – примесным центрам испускания. Природа последних остается не выясненной; возможно, они представляют собой хромофорные группы, связанные с дефектами молекулярной цепи II. Вопрос о происхождении коротковолновой полосы флуоресценции также не вполне ясен. Возможно, что она является полосой собственной флуоресценции полимера, так как спектр возбуждения ее совпадает с полосой собственного поглощения. С другой стороны, для поликристалла I, молекула которого моделирует хромофорную группу полимера, не обнаружена флуоресценция. Не исключено, что это испускание также принадлежит примесным центрам – продуктам термического превращения полимера или исходного мономера. Флуоресцирующие группы в лавсане могут возникать и в результате фотодеструкции полимера [4].

На форму полосы коротковолновой флуоресценции существенно влияет эффект реабсорбции. Ранее эти изменения полосы ошибочно приписывались образованию эксимеров [5 - 7]. В свете полученных результатов следует пере-

смотреть интерпретацию данных, сообщенных в работах [5 - 7].

Установленная в настоящей работе орбитальная природа электронных переходов полиэтилентерефталата может служить основой для рассмотрения фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в этом полимере. В частности, в свете изложенных данных очевидна ошибочность распространенного в литературе [2] утверждения, что ультрафиолетовый свет поглощается карбонильными группами лавсана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* // Гетероциклические полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 404 с.
2. *Рэнби Б., Рабек Я.* // Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 676 с.
3. *Калонтаров И.Я.* // Устойчивость окрасок текстильных материалов к физико-химическим воздействиям. М., 1985.
4. *Dap M., Wiles D.M.* // J. Appl. Polymer Sci. 1972. V. 16. P. 175.
5. *Takai I., Mirutani T., Ieda M.* // Jap. J. Appl. Phys. 1978. V. 17. N. 4. P. 651.
6. *Калечиц И.И., Кузьмин М.Г., Луковкин Г.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. № 10. С. 2230.
7. *Ti Cao, Sergei N. Magonov, Renyan Qian* // Polymer Comm. 1988. V. 29. P. 43.
8. *Свердлова О.В.* // Электронные спектры в химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
9. *Murakami I., Shimada R., Kanda I.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. P. 1673.
10. *Нурмухаметов Р.Н.* // Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
11. *Строкач Н.С., Семенкович Г.В., Шигорин Д.Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С. 1376.
12. *Строкач Н.С., Семенкович Г.В., Шигорин Д.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. № 3. С. 563.
13. *Плотников В.Г.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 328.
14. *Marcotte F.B., Campbell D., Cleaveland J.A.* // J. Polym. Sci. 1967. AI. V. 5. P. 481.
15. *Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Маилян К.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33А. № 7. С. 1525.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.422.25

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПРОДОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХПРОТОННОЙ СИСТЕМЫ

© 1993 г. Г. А. Козлов*, А. Г. Козлов**

* Межотраслевой научно-технический комплекс "Нефтеотдача", Москва

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

Поступила в редакцию 27.10.91 г.

Приведена схема последовательного единообразного вывода формулы для продольного времени релаксации двухпротонной системы с упрощенным математическим аппаратом квантовой механики. Показано, что схема может быть применена для вывода аналогичных формул для трех и более протоносодержащих систем.

В настоящее время основной теорией релаксации, на которой базируются все экспериментальные исследования, использующие импульсный метод ЯМР как прямой способ изучения процессов релаксации, является теория Бломбергена, Паунда и Парселла (БПП). В ряде монографий даются ее отдельные фрагменты [1 - 3], или изложение теории в разном прочтении, рассчитанном на физиков-теоретиков [4 - 6]. Например, в монографии [4] излагается теория релаксации и выводится формула для продольного и поперечного времени релаксации для двухпротонной молекулы[1], однако цельность и последовательность теории, придающие ей законченный вид, ориентированы на ученых-физиков, подготовленных для восприятия языка квантовой механики в том виде, в котором он употребляется в [4]. В работах [5, 6] дается пространная и подробная трактовка теории релаксации; эти работы адресованы, скорее, к математикам. Поэтому в настоящей работе вывод формулы продольного времени релаксации для двухпротонной молекулы дан в упрощенном, иногда даже в тривиальном и подробном виде. Кроме того, данная схема позволяет далее вывести такую же формулу для трехпротонной системы.

Двухпротонная система, как и система с большим числом протонов, описывается гамильтонианом взаимодействия. Его конкретный вид для описания релаксационных процессов будет дан ниже. Вначале необходимо определить число состояний системы протонов, чтобы записать матрицу гамильтониана. Число состояний подсчитывается по формуле [7][2]:

$$N = 2^n, \qquad (1)$$

где n – число протонов в системе.

Согласно формуле (1), гамильтониан в системе двух протонов дает четыре состояния и записывается в виде матрицы:

$$H = \begin{array}{c|cccc|c} & ++ & +- & -+ & -- & \\ \hline & H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & ++ \\ & H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & +- \\ & H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & -+ \\ & H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & -- \end{array} \qquad (2)$$

Как видно из матрицы, состояние двух протонов в системе описывается двухчастичной волновой функцией, которую можно обозначить определенной последовательностью знаков $|+\rangle$ и $\langle +|$, соответствующих кэт- или бра-состояниям[3].

Если выбрать гамильтониан H_{11}, то он описывает переход протонов как векторов намагниченности из кэт $|+\ +\rangle$-состояния в бра $\langle +\ +|$, что в матрице (2) отображено в верхней и правой части соответствующими знаками. Каждый элемент общей матрицы гамильтониана и переход из кэт-состояния в бра могут быть записаны в общем виде:

$$\langle n|\, H_{kl}\, |m\rangle = \langle n| \sum_{kl} A_{kl} + B_{kl} + C_{kl} + D_{kl} + E_{kl} + F_{kl}\, |m\rangle, \qquad (3)$$

где индексы n и m означают состояние системы, а k, l – номер частицы. Каждое слагаемое суммы в правой части уравнения (3) есть конкретный оператор и его коэффициенты. Каждый оператор можно записать так:

$$A_{kl} = J_{kl} J_{kz} F_{lz}^{(0)}, \qquad (4.1)$$

[1] Авторы полагают, что прилагательное продольный или поперечный можно относить как к процессу, так и ко времени. Смысл фразы от этого не меняется.

[2] В работе [7] и аналогичных работах [8, 9] решается задача о релаксации в трех- и четырехспиновых системах, однако формула для продольного и поперечного времен релаксации не выводится.

[3] Термины "кэт" и "бра" введены в квантовую механику одним из ее основателей П.А.М. Дираком, хотя в русском переводе они означают со-вектор и вектор [10].

$$B_{kl} = \frac{1}{4}[J_k J_l^+ + J_k^+ J_l] F^{(0)}, \quad (4.2)$$

$$C_{kl} = \frac{3}{2}[J_k^+ J_{lz} + J_l^+ J_{kz}] F^{(+1)}, \quad (4.3)$$

$$D_{kl} = \frac{3}{2}[J_k^- J_{lz} + J_l^- J_{kz}] F^{(-1)}, \quad (4.4)$$

$$E_{kl} = \frac{3}{4} J_k^+ J_l^+ F^{(+2)}, \quad (4.5)$$

$$F_{kl} = \frac{3}{4} J_k^- J_l^- F^{(-2)}, \quad (4.6)$$

где J_{kz} и J_{lz} – операторы k-й и l-й частиц. Конкретно для двухспиновой системы (двухчастичной) операторы (4.1) - (4.6) запишутся в виде

$$A_{12} = J_{1z} J_{2z} F^{(0)}, \quad (5.1)$$

$$B_{12} = [J_1^- J_2^+ + J_1^+ J_2^-] F^{(0)}, \quad (5.2)$$

$$C_{12} = [J_1^+ J_{2z} + J_2^+ J_{1z}] F^{(+1)}, \quad (5.3)$$

$$D_{12} = [J_1^- J_{2z} + J_2^- J_{1z}] F^{(-1)}, \quad (5.4)$$

$$E_{12} = [J_1^+ J_2^+] F^{(+2)}, \quad (5.5)$$

$$F_{12} = [J_1^- J_2^-] F^{(-2)}. \quad (5.6)$$

Удобно описать поведение вектора намагниченности в сферической системе координат, тогда коэффициенты в (5.1) - (5.6) примут вид:

$$F^{(0)} = \frac{k}{4}(1 - 3\cos\theta)^2, \quad (6.1)$$

$$F^{(\pm 1)} = \frac{3k}{2}\sin\theta\cos\theta, \quad (6.2)$$

$$F^{(\pm 2)} = \frac{3k}{4}\sin\theta^2. \quad (6.3)$$

Следует отметить, что указанные коэффициенты характеризуют положение вектора межпротонного расстояния **r** в пространстве и связаны со временем таким образом, что хаотическое движение этого вектора усредняет со временем его координаты, т.е. коэффициенты (6.1) - (6.3).

Введем также формальные правила действия спиновых операторов на спиновые функции, описывающие состояние системы (или, упрощая, будем говорить о действии операторов на состояние частицы):

$$J_k^{(\pm)} |\pm\rangle = 0, \quad (7.1)$$

$$J_k^{(\pm)} |\mp\rangle = |\pm\rangle, \quad (7.2)$$

$$J_{kz} |\pm\rangle = \frac{1}{2} |\pm\rangle. \quad (7.3)$$

Найдем, например, слагаемое B_{12} элемента гамильтониана H_{11}, учитывая (5.2) и значение коэффициента (6.1)

$$\langle + + | B_{12} | + + \rangle = \langle + + | \frac{k}{4}(1 - 3\cos\theta)^2 [J_1^- J_2^+ + J_1^+ J_2^-] | + + \rangle. \quad (8)$$

Воздействие операторов J_1^-, J_2^+, J_1^+, J_2^- на кэт-состояние $|+ +\rangle$ дает согласно уравнениям (7.1) и (7.2):

$$J_1^- J_2^+ |+ +\rangle = 0, \quad (9)$$

$$J_1^+ J_2^- |+ +\rangle = 0. \quad (10)$$

Хотя $J_1^- |+ +\rangle = |- +\rangle$, но $J_2^+ |+ +\rangle = 0$, и все выражение равно 0. Аналогично поступаем, например, со слагаемым C_{12}, используя уравнения (5.3) и (6.2):

$$\langle + + | C_{12} | + + \rangle = \langle + + | \frac{3k}{2}\sin\theta\cos\theta [J_1^+ J_{2z} + J_2^+ J_{1z}] | + + \rangle. \quad (11)$$

Воздействие операторов J_1^+, J_2^+ по уравнению (7.1) дает

$$J_1^+ J_{2z} |+ +\rangle = 0, \quad (12)$$

$$J_2^+ J_{1z} |+ +\rangle = 0. \quad (13)$$

Таким образом, слагаемое $C_{12} = 0$. Аналогично находим все остальные слагаемые каждого элемента гамильтониана и получаем матрицу (14),

$$H = \begin{vmatrix} \frac{k}{4}(1-3\cos\theta)^2 & \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta & \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta & \frac{3k}{4}\sin\theta^2 \\ \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta & \frac{k}{4}(1-3\cos\theta)^2 & \frac{k}{4}(1-3\cos\theta)^2 & \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta \\ \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta & \frac{k}{4}(1-3\cos\theta)^2 & \frac{k}{4}(1-3\cos\theta)^2 & \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta \\ \frac{3k}{4}\sin\theta^2 & \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta & \frac{3k}{4}\sin\theta\cos\theta & \frac{k}{4}(1-3\cos\theta)^2 \end{vmatrix} \quad (14)$$

Здесь $k = h^2\gamma_1\gamma_2 r^{-6}$, γ_1 и γ_2 – гиромагнитные отношения протонов, расстояния между которыми r. Полученная матрица дает коэффициенты, необходимые для последующих вычислений из теории возмущений.

Согласно теории возмущений, имеем

$$W_{n,m} = \frac{1}{th^2}\int_0^t dt'' \int_0^t \langle n|H_1(t)|m\rangle\langle m|H_1(t')|n\rangle \times \times \exp[-i\omega(t-t')]\,dt', \quad (15)$$

где $H_1(t)$ – оператор случайных воздействий протонов друг на друга при их броуновском движении. Средняя величина $W_{n,m}$ по статистическому ансамблю при $t - t' = \tau$ выражается уравнением вида:

$$W_{n,m} = \frac{1}{h^2}\int_0^t \overline{\langle n|H(t)|m\rangle\langle m|H(t')|n\rangle} e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (16)$$

Если $dt \gg 1/\omega$, т.е. промежуток времени действия локального поля во много раз больше промежутка времени перехода из состояния n в m, то пределы от 0 до t преобразуются от $-\infty$ до $+\infty$ и

$$\overline{W}_{n,m} = \frac{1}{h^2}\int_{-\infty}^{\infty} \overline{F(t)\,F(t+\tau)}\, e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (17)$$

где $F(t)F(t+\tau)$ – фурье-преобразование функции $\langle n|H(t)|m\rangle\langle m|H(t')|n\rangle$. В простейшем случае

$$F(t)\,F(t+\tau) = \langle n|H(0)_{n,m}|m\rangle^2 e^{-\tau/\tau_c} \quad (18)$$

или окончательно

$$W_{n,m} = \frac{1}{h^2}\int_{-\infty}^{\infty} \langle n|H(0)_{n,m}|m\rangle^2 e^{-\tau/\tau_c} e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (19)$$

где $|H(0)_{n,m}|$ – элемент гамильтониана матрицы (2) или его значение в матрице (14), τ_c – время корреляции, а ω – частота прецессии протона.

Как уже отмечалось, действие оператора $H(0)_{n,m}$ на переменные есть воздействие во времени случайных локальных полей протонов друг на друга. Положение протонов в пространстве отображается в декартовой или сферической системе координат, а их случайные перемещения обусловлены броуновским движением. Время продольной релаксации связано с вероятностью переходов выражением вида:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{n,m} W_{n,m}, \quad (20)$$

где каждое значение $W_{n,m}$ соответствует каждому значению $H_{n,m}$ в матрице (14). Таким образом, для решения уравнения (20) необходимо вычислить интеграл (19) для каждого значения $W_{n,m}$. Вначале вычисляется интеграл в выражении (19) без учета элементов гамильтониана. Интеграл разбивается на два, перемножаются показатели в обеих подынтегральных функциях и выносится за скобку τ, производится интегрирование и подставляются пределы. В итоге получаем

$$N = 2\tau_c/(1+\omega^2\tau_c^2). \quad (21)$$

Для выбора коэффициентов $H_{n,m}$ матрицы (14) необходимо соотнести их с коэффициентами матрицы отбора. Введем понятие матрицы отбора. Она составляется в соответствии с правилами отбора, вытекающими из действия операторов отбора. Под операторами отбора понимаются выражения вида:

$$dF_z^{ij} = F_z^i - F_z^{i+1}, \quad (22)$$

где $F_z^i = J_{1z}^i + J_{2z}^{i+1}$ и $F_z^{i+1} = J_{1z}^{i+2} + J_{2z}^{i+3}$, а J_{1z}^i, J_{2z}^{i+n} – непосредственные операторы, подчиняющиеся правилу (7.3). Индексы i означают номер оператора, а числа при z – номера частиц. Необходимость введения матрицы отбора диктуется теми соображениями, что задачу о выборе переходов между уровнями можно решать формально. Следует заметить, что элемент гамильтониана $H_{ij} = dF_z^{ij}$.

Найдем в качестве примера численное значение элемента гамильтониана H_{11}. Запишем при $i = 1, j = 1$,

$$\langle{+}{+}|H_{11}|{+}{+}\rangle = \langle{+}{+}|dF_z^{11}|{+}{+}\rangle = = \langle{+}{+}|F_z^1 - F_z^2|{+}{+}\rangle,$$

откуда

$$F_z^1 = J_{1z}^1 + J_{2z}^2|{+}{+}\rangle = (\frac{1}{2}+\frac{1}{2})\,|{+}{+}\rangle,$$

$$F_z^2 = \langle{+}{+}|J_{1z}^3 + J_{2z}^4 = \langle{+}{+}|\,(\frac{1}{2}-\frac{1}{2})$$

или окончательно $F_z^1 = F_z^2 = 1$ и $dF_z = H_{11} = 0$, т.е. первый элемент гамильтониана обращается в нуль. Рассмотрим еще один пример для элемента гамильтониана H_{21}, т.е. при $i = 2, j = 1$. Запишем

$$\langle{+}{+}|H_{21}|{+}{-}\rangle = \langle{+}{+}|dF_z^{21}|{+}{-}\rangle = = \langle{+}{+}|F_z^2 - F_z^3|{+}{-}\rangle$$

или $F_z^2 = J_{1z}^2 + J_{2z}^3|{+}{-}\rangle = (\frac{1}{2}+\frac{1}{2})\,|{+}{-}\rangle$

и $F_z^3 = \langle{+}{-}|J_{1z}^4 + J_{2z}^5 = \langle{+}{-}|\,(\frac{1}{2}+\frac{1}{2})$.

Откуда $dF_z^{21} = \frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2} = -1$ или $H_{21} = -1$.

Определяя оставшиеся четырнадцать элементов матрицы отбора, получаем ее полный вид:

$$H = \begin{array}{c|cccc|c} & ++ & +- & -+ & -- & \\ \hline & 0 & 1 & 1 & 2 & ++ \\ & -1 & 0 & 0 & 1 & +- \\ & -1 & 0 & 0 & 1 & -+ \\ & -2 & -1 & -1 & -1 & -- \end{array}. \qquad (23)$$

Найдем далее вероятности переходов, исходя из уравнения (19), заметив, что усредненные по времени квадраты коэффициентов матрицы (14) имеют следующие численные значения [1 - 3, 5]:

$$(1 - 3\cos\theta^2)^2 = 4/5, \qquad (24.1)$$

$$(\sin\theta\cos\theta)^2 = 2/15, \qquad (24.2)$$

$$(\sin\theta^2)^2 = 8/15. \qquad (24.3)$$

Перепишем формулу (19) в виде:

$$W_{n,m} = \frac{1}{h^2}[H(0)_{n,m}]^2 N, \qquad (25)$$

где N – уравнение (21). Если теперь использовать матрицу (14), то можно найти все вероятности переходов осуществляющегося релаксационного процесса. Действительно, при $dF = 0$, т.е. при $n = m$, и $W_{n,m}$ имеем четыре коэффициента по числу значений соотнесенных с коэффициентами матрицы отбора (23):

$$W_{n,n} = \frac{4}{h^2}\left[\frac{k}{4}\right]^2 (1 - 3\cos\theta^2)^2. \qquad (26)$$

Исходя из выражения (24.1), (26) и (21) получаем

$$W_{n,n} = \frac{2k^2}{5h^2}\frac{\tau_c}{(1+\omega^2\tau_c^2)}. \qquad (27)$$

Однако при $dF_z = 0$ переходов нет, и уравнение (27) не входит в выражение (20). Данное рассмотрение приводится только в качестве примера.

При $n \neq m$ возможны переходы W_{12}, W_{13}, W_{24}, W_{34}. Таким образом, при $dF = 1$ имеем четыре коэффициента в матрице отбора, соответствующих четырем значениям коэффициентов в матрице (14). Следовательно, можно записать

$$W_{n,m} = \frac{4}{h^2}\left[\frac{3k}{4}\right](\sin\theta\cos\theta)^2 N. \qquad (28)$$

Из уравнений (21), (24.2) и (28) имеем

$$W_{n,m} = \frac{3k^2}{10h^2}\left[\frac{2\tau_c}{(1+\omega^2\tau_c^2)}\right]. \qquad (29)$$

Для $dF = 2$ получаем два значения вероятности перехода $W_{1,4}$:

$$W_{1,4} = \frac{3k^2}{10h^2}\frac{4\tau_c}{(1+4\omega^2\tau_c^2)}. \qquad (30)$$

Появление множителя четыре перед $\omega^2\tau_c^2$ означает переход на удвоенной резонансной частоте согласно матрице отбора. Из уравнений (20), (29) и (30) после некоторых преобразований получим окончательную формулу для продольного времени релаксации двухспиновой системы с четырьмя состояниями:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3k^2}{10h^2}\left[\frac{2\tau_c}{(1+\omega^2\tau_c^2)} + \frac{4\tau_c}{(1+4\omega^2\tau_c^2)}\right]. \qquad (31)$$

Полученное уравнение отличается от обычно употребляемого [1 - 3, 5] только численными коэффициентами перед τ_c. Это отличие не существенно при условии сильного сужения.

Таким образом, получено уравнение для продольного времени релаксации двухпротонной системы при упрощенном математическом аппарате и по последовательной схеме, что позволяет, пользуясь ею, подойти к выводу формулы для продольного времени релаксации трех и более протоносодержащих систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леше А.* Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Мир, 1963.
3. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
4. *Александров И.В.* Теория ядерного магнитного резонанса. М.: Наука, 1964.
5. *Solomon J.* // Phys. Rev. 1956. V. 99. N. 2. P. 559.
6. *Kubo R., Tomito R.* // J. Phys. Soc. Japan. 1954. V. 9. N. 6. P. 888.
7. *Habbard R.S.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. N. 4. P. 1153.
8. *Schneider V.H.* // Ann. Phys. 1964. B. 13. N. 7 - 8. S. 313.
9. *Schneider V.H.* // Ibid. 1965. V. 16. N. 3 - 4. P. 135.
10. *Дирак П.А.М.* Принципы квантовой механики. М.: Физматгиз, 1960.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.422.25

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПРОДОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ТРЕХПРОТОННОЙ СИСТЕМЫ

© 1993 г. Г. А. Козлов*, А. Г. Козлов**

*Межотраслевой научно-технический комплекс "Нефтеотдача", Москва

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

Поступила в редакцию 27.10.91 г.

С использованием приведенной ранее схемы рассчитано время продольной релаксации для трехпротонной системы.

В данной работе по известной схеме для двухпротонной системы [1] выводится формула для продольного времени релаксации трехпротонной системы. Как и ранее, вначале определяется число состояний трехпротонной системы, исходя из формулы:

$$N = 2^n, \tag{1}$$

где n – число протонов в системе. Гамильтониан системы трех протонов определяет восемь состояний согласно формуле (1) и записывается в виде матрицы (2).

+ + +	+ + −	+ − −	+ − +	− + −	− − +	− + +	− − −	
H_{111}	H_{112}	H_{113}	H_{114}	H_{115}	H_{116}	H_{117}	H_{118}	+ + +
H_{121}	H_{122}	H_{123}	H_{124}	H_{125}	H_{126}	H_{127}	H_{128}	+ + −
H_{131}	H_{132}	H_{133}	H_{134}	H_{135}	H_{136}	H_{137}	H_{138}	+ − −
H_{141}	H_{142}	H_{143}	H_{144}	H_{145}	H_{146}	H_{147}	H_{148}	+ − +
H_{151}	H_{152}	H_{153}	H_{154}	H_{155}	H_{156}	H_{157}	H_{158}	− + −
H_{161}	H_{162}	H_{163}	H_{164}	H_{165}	H_{166}	H_{167}	H_{168}	− − +
H_{171}	H_{172}	H_{173}	H_{174}	H_{175}	H_{176}	H_{177}	H_{178}	− + +
H_{181}	H_{182}	H_{183}	H_{184}	H_{185}	H_{186}	H_{187}	H_{188}	− − −

(2)

Каждый элемент гамильтониана (2) может быть записан в общем виде:

$$\langle n|H_{ij}|m\rangle = \langle n|\sum_{ij}[A_{ij} + B_{ij} + C_{ij} + D_{ij} + E_{ij} + F_{ij}|m\rangle, \tag{3}$$

где

$$A_{ij} = J_{iz}J_{jz}F^{(0)}, \tag{4.1}$$

$$B_{ij} = (1/4)\,[J_i^- J_j^+ + J_i^+ J_j^-]\,F^{(0)}, \tag{4.2}$$

$$C_{ij} = (3/2)\,[J_i^+ J_{jz} + J_j^+ J_{iz}]\,F^{(-1)}, \tag{4.3}$$

$$D_{ij} = (3/2)\,[J_i^- J_{jz} + J_j^- J_{iz}]\,F^{(+1)}, \tag{4.4}$$

$$E_{ij} = (3/4)\,[J_i^+ J_j^+]\,F^{(-2)}, \tag{4.5}$$

$$F_{ij} = (3/4)\,[J_i^- J_j^+]\,F^{(+2)}. \tag{4.6}$$

Здесь $J_{ij}^{\pm}$, J_{iz} и J_{jz} – соответствующие операторы. Как и ранее [1], движение векторов намагниченности описывается в сферической системе координат, но для трехпротонной системы коэффициенты имеют вид [1]:

$$F^{(0)} = \frac{4}{5}k\left(1 - \frac{3}{2}\sin\theta^2\right), \tag{5.1}$$

$$F^{(\pm1)} = \frac{2}{15}k\left(1 - \frac{3}{2}\sin\theta^2\right), \tag{5.2}$$

$$F^{(\pm2)} = \frac{8}{15}k\left(1 - \frac{3}{2}\sin\theta^2\right). \tag{5.3}$$

Далее в матрице (2) по формулам (4.1) - (4.6) и (5.1) - (5.3) находим ее элементы. В качестве при-

мера определим элемент гамильтониана H_{112}. В общем виде с учетом всех слагаемых он запишется так:

$$\langle + + -|H_{112}|+ + +\rangle = \langle + + -| \{A_{12} + A_{13} + A_{23} + B_{12} + B_{13} + B_{23} + C_{12} + C_{13} + C_{23} + D_{12} + D_{13} + D_{23} + E_{12} + E_{13} + E_{23} + F_{12} + F_{13} + F_{23}\} |+ + +\rangle. \quad (6)$$

Из (4.1) с учетом (5.1) имеем

$$A_{ij}|+ + +\rangle = \{J_{1z}J_{2z} + J_{1z}J_{3z} + J_{2z}J_{3z}\}F^{(0)}|+ + +\rangle,$$

где действие операторов $J_{1z}, J_{2z}|+ + +\rangle$ не переводит кэт-состояние в бра; следовательно, слагаемое A_{ij} не учитывается. Для B_{ij} имеем

$$B_{ij} = (1/4)\{[J_1^-J_2^+ + J_1^+J_2^-] + [J_1^-J_3^+ + J_1^+J_3^-] + [J_2^-J_3^+ + J_2^+J_3^-]\}F^{(0)}|+ + +\rangle. \quad (7)$$

Действуя операторами J^-, J^+, получаем $B_{ij} = 0$. Для C_{ij} имеем:

$$C_{ij} = (3/2)\{[J_1^+J_{2z} + J_2^+J_{1z}] + [J_1^+J_{3z} + J_3^+J_{1z}] + [J_2^+J_{3z} + J_3^+J_{2z}]\}F^{(-1)}|+ + +\rangle. \quad (8)$$

После действия операторов J^+, J_z получаем $C_{ij} = 0$. Далее аналогично из (4.4) и (5.2) для D_{ij} получим

$$D_{ij} = (3/2)\{[J_1^-J_{2z} + J_2^-J_{1z}] + [J_2^-J_{3z} + J_3^-J_{2z}] + [J_1^-J_{3z} + J_3^+J_{1z}]\}F^{(+1)}|+ + +\rangle. \quad (9)$$

Слагаемое $E_{ij} = 0$, а F_{ij} не учитывается, как и A_{ij}.

Таким образом, все слагаемые элемента гамильтониана или равны нулю или не учитываются за исключением D_{ij}, т.е.

$$H_{112} = \frac{k}{5}\left(1 - \frac{3}{2}\sin\theta^2\right). \quad (10)$$

Определяя все остальные значения элементов гамильтониана матрицы (2), получаем матрицу (11).

+ + +	+ + −	+ − −	+ − +	− + −	− − +	− + +	− − −	
$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	0	$\frac{k}{5}M$	0	0	$\frac{k}{5}M$	0	+ + +
$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	0	$\frac{k}{5}M$	0	$\frac{k}{5}M$	0	+ + −
0	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{10}M$	$\frac{k}{10}M$	0	0	+ − −
$\frac{k}{5}M$	0	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	0	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{10}M$	0	+ − +. (11)
0	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{10}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	− + −
0	0	$\frac{k}{10}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{10}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	− − +
$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{10}M$	0	$\frac{k}{10}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	0	− + +
0	0	0	0	$\frac{k}{5}M$	$\frac{k}{5}M$	0	$\frac{k}{5}M$	− − +

Здесь повсюду $M = \left(1 - \frac{3}{2}\sin\theta^2\right)$.

Далее найдем матрицу отбора, которая составляется в соответствии с правилами отбора, вытекающими из действия некоторых операторов. Они имеют вид:

$$dF_z^{klp} = F_{1z}^i + F_{2z}^{i+1} - F_{3z}^{i+2} - F_{4z}^{i+3}, \quad (12.1)$$

где

$$F_{1z}^i = J_{1z}^i + J_{2z}^{i+1} + J_{3z}^{i+2}, \quad (12.2)$$

$$F_{2z}^{i+1} = J_{1z}^{i+3} + J_{2z}^{i+4} + J_{3z}^{i+5}, \quad (12.3)$$

$$F_{3z}^{i+2} = J_{1z}^{i+6} + J_{2z}^{i+7} + J_{3z}^{i+8}, \quad (12.4)$$

$$F_{4z}^{i+3} = J_{1z}^{i+9} + J_{2z}^{i+10} + J_{3z}^{i+11}. \quad (12.5)$$

Эти непосредственные операторы при действии на состояния подчиняются правилам:

$$J^{i+n}|+\rangle = (1/2)|+\rangle, \quad (13.1)$$

$$J^{i+n}|-\rangle = -(1/2)|-\rangle. \quad (13.2)$$

Найдем, например, какое значение примет элемент гамильтониана матрицы (2) H_{111}, т.е. при $k = 1, l = 1, p = 1$:

$$\langle + + +|H_{111}|+ + +\rangle = \langle + + +|dF^{111}|+ + +\rangle =$$
$$= \langle + + +|F^1_{1z} + F^2_{2z} - F^3_{3z} - F^4_{4z}|+ + +\rangle.$$

или, исходя из (12.2) - (12.5), имеем $F^1_{1z} = J^1_{1z} + J^2_{2z} + J^3_{3z}|+ + +\rangle$ и т.д. Согласно (12.1) окончательно получаем

$$H_{111} = dF^{111} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} -$$
$$- \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0.$$

Таким образом, при H_{111} переходов нет, и первый член матрицы отбора $H_{111} = 0$.

Аналогично найдем значение, например, элемента гамильтониана H_{141}

$$\langle + + +|H_{141}|+ - +\rangle = \langle + + +|dF^{141}|+ - +\rangle =$$
$$= \langle + + +|F^1_{1z} + F^2_{2z} - F^3_{3z} - F^4_{4z}|+ - +\rangle.$$

В этом случае

$$F^1_{1z} = J^1_{1z} + J^2_{2z} + J^3_{3z}|+ - +\rangle,$$
$$F^2_{2z} = J^4_{1z} + J^5_{2z} + J^6_{3z}|+ - +\rangle,$$
$$F^3_{3z} = \langle + + +|J^7_{1z} + J^8_{2z} + J^9_{3z}$$

и т.д., откуда

$$H_{141} = dF^{141} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} -$$
$$- \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -2.$$

В данном случае осуществляются переходы на удвоенной резонансной частоте. В случае прямых переходов $H_{114} = 2$. Далее определяя все значения элементов гамильтониана матрицы (2), имеем матрицу отбора (14).

+ + +	+ + −	+ − −	+ − +	− + −	− − +	− + +	− − −
0	2	4	2	4	4	2	6
−2	0	2	0	2	2	0	4
−4	−2	0	2	0	0	2	2
−2	0	−2	0	2	2	0	4
−4	−2	0	−2	0	0	2	2
−4	−2	0	−2	0	0	2	2
−2	0	−2	0	−2	−2	0	4
0	−4	−2	−4	−2	−2	−4	0

(14)

Переходы на четвертой и шестой гармонике резонансной частоты не учитываются ввиду их малой вероятности.

Исходя из уравнений вероятности переходов имеем

$$W_r = \frac{1}{h^2}\int_{-\infty}^{\infty} [H(0)]^2_r e^{-\tau/\tau_c} e^{-i\omega\tau} d\tau. \qquad (15)$$

Далее из матрицы отбора следует, что всего элементов гамильтониана при переходе на двойной резонансной частоте будет $r = 11$. Интегрируя выражение (15), получаем

$$\sum_1^r W_r = \frac{11}{h^2}\frac{k}{5}\left(1 - \frac{3}{2}\sin\theta^2\right)^2 \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \qquad (16)$$

или окончательно:

$$\sum_1^r W_r = \frac{3}{2}\frac{k^2}{h^2}\frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2}. \qquad (17)$$

Так как

$$\frac{1}{T_1} = \sum_1^r W_r,$$

то

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\frac{k^2}{h^2}\frac{\tau_c}{1 - 4\omega^2\tau_c^2}. \qquad (18)$$

Таким образом, время продольной релаксации в трехпротонной системе близко к полученному для двухпротонной. Для молекулярных цепочек предельных алканов оно и должно быть близким, если предположить, что подвижны лишь две концевые метильные группы, а метиленовая блокирована и не вносит своего вклада. Очевидно также, что и времена продольной релаксации для алканов должны быть близки. Действительно, при условии сильного сужения формула для продольного времени релаксации двухпротонной системы имеет вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{5}\frac{k^2}{h^2}\tau_c. \qquad (19)$$

Сравнивая при тех же условиях с формулой (18), которая приобретает вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\frac{k^2}{h^2}\tau_c, \qquad (20)$$

видим, что полученные продольные времена релаксации отличаются в 1.2 раза. Действительно, для гексана как соединения с наименьшей вязкостью в ряду алканов с метильной (три протона) группой на конце, по нашим данным, время продольной релаксации равно 2.96 с при 40°С, в то время как для воды (два протона) – 4.26 с. В [2] для гексана приводится время продольной релаксации равное 2.0 с, при 20°С, а для воды по [3] при той же температуре – 2.96 с.

Таким образом, можно отметить удовлетворительное совпадение с теоретическими расчетами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козлов Г.А., Козлов А.Г.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1274.
2. *Агишев А.Ш.* // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. № 1. С. 3 - 9.
3. *Simpson Y., Carr H.J.* // J. Phys. Rev. 1958. V. 111. N. 5. P. 1201.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 620.197.3

ИСПАРЕНИЕ В СИСТЕМЕ СФЕРИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ

© 1993 г. Э. М. Агрес

Научно-исследовательский институт нефтехимических процессов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 27.07.92 г.

С помощью электростатической аналогии получены выражения для потока испарения в системе двух касающихся или изолированных сферических капель. Показано, что взаимодействие капель приводит к ослаблению испарения. Получены выражения для коэффициента ослабления, определяемого как доля потока обеих капель от потока тех же капель в отсутствие взаимодействия. Показано, что эффект тем заметнее, чем ближе друг к другу расположены капли и чем меньше они отличаются по размеру; сильнее всего эффект проявляется для касающихся капель одинакового размера. Для касающихся капель получены также выражения для доли каждой капли в общем потоке. Установлено, что обсуждаемый эффект не зависит от термодинамического состояния системы и целиком определяется ее геометрией.

Рассмотрим испарение в системе сферических капель и обсудим вопрос о том, в какой степени испарение каждой капли можно считать не зависящим от присутствия ее соседей, а общий поток испарения равным сумме максвелловских потоков отдельных капель, образующих систему[1]. Попытаемся, ограничившись системой, состоящей из двух касающихся или изолированных капель, оценить эту степень количественно.

Итак, рассмотрим две покоящиеся капли с радиусами a и b и расстоянием между центрами $2l$ ($a + b \le 2l$). Известно, что имеется математическая аналогия между теориями стационарного испарения и электростатического потенциала, причем роль потенциала в теории испарения играет концентрация (или давление) пара испаряющегося вещества. Аналогия обусловлена тем, что способ записи второго закона Фика и граничных условий для стационарной диффузии по форме совпадают с соответствующими выражениями в уравнении Лапласа. Поэтому испаряющееся тело, у поверхности которого концентрация пара имеет постоянное при данном термодинамическом состоянии значение, эквивалентно уединенному проводнику тех же размеров и формы в теории потенциала. Расчет потока испарения может быть осуществлен по соотношению [1]

$$I = 4\pi D c_0 C, \qquad (1)$$

где I – поток испарения, равный убыли массы испаряющегося тела за 1 с; D – коэффициент диффузии его пара (см^2/с), c_0 – концентрация пара (г/см^3) у поверхности испарения, принимаемая равной равной концентрации насыщенного пара; C – электрическая емкость (см) уединенного проводника.

В рассматриваемом случае в качестве электростатической аналогии следует взять проводник, образованный двумя касающимися сферами или соединением двух непересекающихся сфер[2] (рис. 1).

Емкость проводников, изображенных на рис. 1, рассчитана в монографии [3]. Подставляя соответствующие выражения для емкости в уравнение (1), получим:

для касающихся капель ($a + b = 2l$)

$$I(a, b, \frac{a+b}{2}) = 4\pi D c_0 \frac{ab}{a+b} \times$$
$$\times \left[-\psi(\frac{a}{a+b}) - \psi(\frac{b}{a+b}) - 2\gamma \right], \qquad (2)$$

где ψ – логарифмическая производная от гамма-функции: $\psi(z) = \frac{d\ln\Gamma(z)}{dz}$, γ – постоянная Эйлера[3] (0.577 ...);

[1] В дальнейшем, говоря об испарении капель, будем иметь в виду, что это в равной мере относится к испарению и твердых шариков или порошкообразного вещества, полностью заполняющего марлевые мешочки сферической формы.

[2] Соединение необходимо для того, чтобы выравнять потенциалы обеих сфер. При этом мы полагаем, что капли не слишком малы и кельвиновской зависимостью давления пара от их кривизны можно пренебречь. Например, для водных капель это условие будет выполняться при $a, b > 10^{-5} - 10^{-6}$ см [2].

[3] В [3] соответствующее выражение для емкости представлено в несколько ином виде, однако с помощью известного функционального соотношения $\psi(z+1) = \psi(z) + 1/z$ ([4], с. 743) его легко преобразовать в более компактную форму, использованную нами в уравнении (2). Эта форма для емкости касающихся сфер впервые была получена Расселом [5].

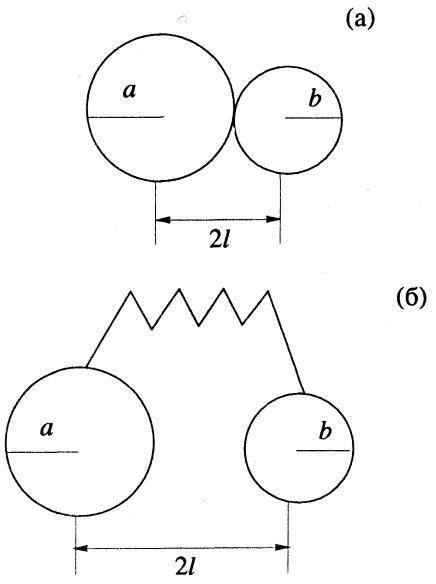


Рис. 1. *Электростатический аналог системы двух испаряющихся капель: (а) – касающиеся капли, (б) – изолированные капли.*

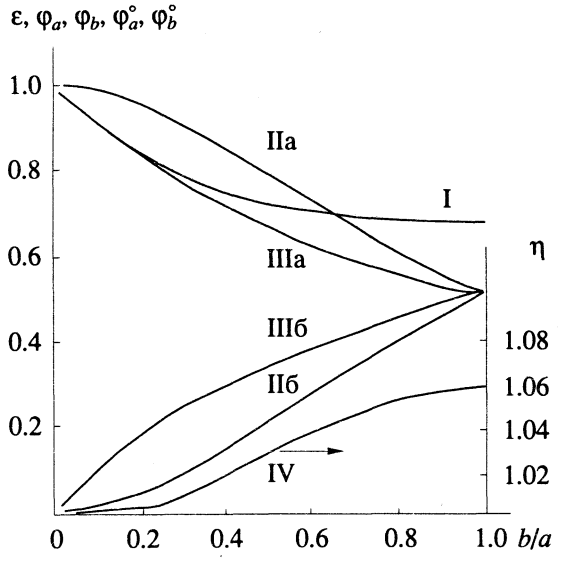


Рис. 2. *Зависимости коэффициента ослабления ε (кривая I), долей потока φ касающихся взаимодействующих (IIа и IIб) и невзаимодействующих (IIIа и IIIб) капель, а также коэффициента усиления η (IV) от соотношения их радиусов b/a.*

для изолированных капель ($a + b < 2l$)

$$I(a, b, l) = 4\pi D c_0 ab \operatorname{sh}\alpha \times$$
$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{b\operatorname{sh}\alpha + a\operatorname{sh}(n-1)\alpha} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{a\operatorname{sh}n\alpha + b\operatorname{sh}(n-1)\alpha} - \frac{1}{l\operatorname{sh}n\alpha} \right], \qquad (3)$$

где[4]

$$\alpha = \operatorname{arch}\frac{2l^2 - a^2 - b^2}{ab}.$$

Приведем также выражение для потока двух касающихся одинаковых по размеру капель ($a = b = l$)

$$I(a, a, a) = 8\pi D c_0 a \ln 2. \qquad (4)$$

Точные выражения (2) и (3), к сожалению, слишком сложны и громоздки, и поэтому мы воспользуемся приближенными формулами для емкости, при применении которых относительная ошибка не превосходит нескольких процентов [3]. Тогда при $b/a \le 1$ для касающихся капель вместо (2) будем иметь

$$I\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right) \approx 4\pi D c_0 (a+b) \times$$
$$\times \left[1 - \frac{b/a}{1 + b/a + (b/a)^2}\right] \qquad (5)$$

и для изолированных капель вместо (3)

$$I(a, b, l) \approx 4\pi D c_0 a \left[\frac{1 + (b/a)(1 - a/l)}{1 - (b/a)(a/2l)^2}\right]. \qquad (6)$$

Очевидно, что для не взаимодействующих друг с другом капель общий поток должен быть равен сумме максвелловских потоков от каждой капли

$$I(a, b, \infty) = 4\pi D c_0 (a + b). \qquad (7)$$

Назовем коэффициентом ослабления потока величину ε, которую мы определим следующим образом:

$$\varepsilon(a, b, l) \equiv \frac{I(a, b, l)}{I(a, b, \infty)}. \qquad (8)$$

Параметр ε представляет собой долю общего потока капель при расстоянии между их центрами, равном $2l$, от потока этих же капель при отсутствии взаимодействия, и этот коэффициент можно считать количественной мерой взаимовлияния испаряющихся капель.

Из уравнений (5), (7) и (8) следует, что для касающихся капель

$$\varepsilon\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right) \approx \frac{1 + (b/a)^2}{1 + b/a + (b/a)^2}. \qquad (9)$$

Рассчитанная по уравнению (9) зависимость ε от b/a представлена на рис. 2 (кривая I). Очевидно, что сильнее всего взаимодействуют капли одинакового размера. В этом случае ε принимает наименьшее значение, равное[5] 0.667. По мере умень-

[4] Обратный гиперболический косинус, или ареакосинус; $\operatorname{arch} z = \ln[z + (z^2 - 1)^{1/2}]$ ([4], с. 729).

[5] Если вместо приближения (5) использовать точную формулу (4), то $\varepsilon = \ln 2 \approx 0.693$. При $b = a$ относительная ошибка максимальна и составляет 3.8%.

шения отношения b/a коэффициент ε увеличивается, стремясь к своему предельному значению, равному единице.

Определим также, какая доля от общего потока приходится на каждую из капель. Воспользовавшись выражениями для собственных частичных емкостей каждый из касающихся сфер [5], получим для соответствующих потоков I_a и I_b:

$$I_a\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right) = \frac{1}{2}I\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right) + \frac{2\pi^2 Dc_0 ab}{a+b}\operatorname{ctg}\frac{\pi b}{a+b}, \quad (10)$$

$$I_b\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right) = \frac{1}{2}I\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right) + \frac{2\pi^2 Dc_0 ab}{a+b}\operatorname{ctg}\frac{\pi a}{a+b}. \quad (11)$$

Из уравнений (5), (10) и (11) следует, что

$$\varphi_a \equiv \frac{I_a\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right)}{I\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right)} \approx \frac{1}{2} + \left(\pi ab\operatorname{ctg}\frac{\pi b}{a+b}\right) \times \left\{2(a+b)^2\left[1 - \frac{b/a}{1+b/a+(b/a)^2}\right]\right\}^{-1}. \quad (12)$$

$$\varphi_b \equiv \frac{I_a\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right)}{I\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right)} \approx \frac{1}{2} - \left(\pi ab\operatorname{ctg}\frac{\pi b}{a+b}\right) \times \left\{2(a+b)^2\left[1 - \frac{b/a}{1+b/a+(b/a)^2}\right]\right\}^{-1}, \quad (13)$$

где φ_a и φ_b – доли большей и меньшей капель соответственно в общем потоке испарения. Зависимости φ_a и φ_b от b/a изображены на рис. 2 (кривые IIа и IIб соответственно). Там же для сравнения дополнительно приведены аналогичные зависимости для бесконечно удаленных друг от друга капель, описываемые уравнениями

$$\varphi_a^\infty \equiv \frac{I_a(a, b, \infty)}{I(a, b, \infty)} = \frac{a}{a+b}, \quad (14)$$

$$\varphi_b^\infty \equiv \frac{I_b(a, b, \infty)}{I(a, b, \infty)} = \frac{b}{a+b} \quad (15)$$

(кривые IIIа и IIIб соответственно).

Сопоставление кривых, изображенных на рис. 2, свидетельствует о том, что при сближении капель от бесконечного удаления друг от друга до касания общий поток не только падает, но и перераспределяется (кроме случая $a = b$) путем увеличения доли большей капли в общем потоке: $\varphi_a > \varphi_a^\infty$. Например, при $b/a = 1$ величина $\varphi_a^\infty = \varphi_a = 0.500$; при $b/a = 0.6$ величина $\varphi_a^\infty = 0.625$, $\varphi_a = 0.720$; при $b/a = 0.2$ величина $\varphi_a^\infty = 0.833$, $\varphi_a = 0.950$.

Из приведенных выше определений следует, что для частичного коэффициента ослабления большей капли можно записать:

$$\varepsilon_a \equiv \frac{I_a\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right)}{I_a(a, b, \infty)} = \frac{\varepsilon\varphi_a}{\varphi_a^\infty}. \quad (16)$$

Нетрудно убедиться в том, что это отношение всегда меньше единицы. Например, $\varepsilon_a = 0.667$ при $b/a = 1$; 0.799 при $b/a = 0.6$; 0.957 при $b/a = 0.2$. Это означает, что абсолютное значение потока большей капли, несмотря на увеличение ее доли в общем потоке, тоже падает, причем тем сильнее, чем больше меньшая капля.

Перейдем к рассмотрению изолированных капель. Для этого случая из уравнений (6), (7) и (8) следует, что

$$\varepsilon(a, b, l) \approx \frac{a+b\,(1-a/l)}{(a+b)\,[1-(b/a)\,(a/2l)^2]}. \quad (17)$$

Результаты расчета коэффициента ослабления как функции l/a при различных значениях b/a представлены графически на рис. 3. Изображенные кривые свидетельствуют о том, что для каж-

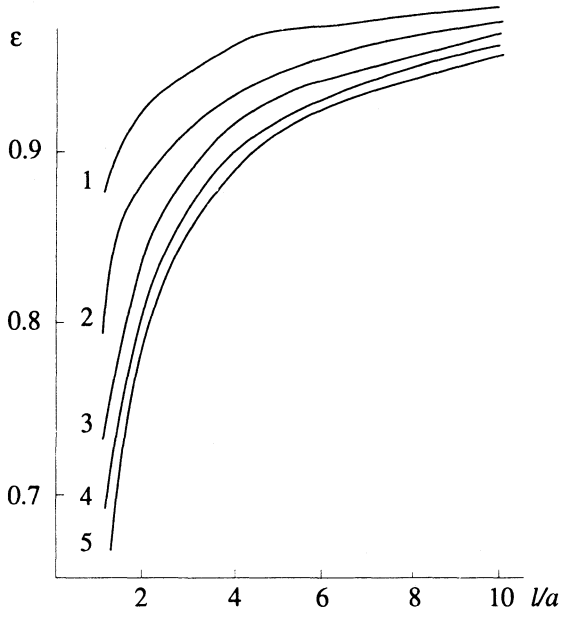


Рис. 3. *Зависимости коэффициента ослабления ε от приведенного расстояния l/a между изолированными каплями при различных соотношениях их радиусов b/a: 1 – 0.2; 2 – 0.4; 3 – 0.6; 4 – 0.8; 5 – 1.0.*

дого отношения b/a есть свое расстояние между центрами капель $2l'$, при превышении которого испарение можно считать практически независимым, причем с уменьшением b/a это расстояние уменьшается. Если, например, условиться считать практически независимыми капли с $\varepsilon \geq 0.95$, то, как это видно из рис. 3, для одинаковых по размеру капель это условие будет выполняться при $l/a \geq 9.6$; для $b/a = 0.8$ при $l/a \geq 8.5$; для $b/a = 0.6$ при $l/a \geq 7.3$; для $b/a = 0.4$ при $l/a \geq 5.2$; для $b/a = 0.2$ при $l/a \geq 3.2$.

Причину взаимодействия капель при испарении следует искать в том, что каждая из них, испаряясь, стремится насытить окружающее ее пространство и тем самым уменьшить градиент концентрации пара, тормозя испарение соседней капли. Эффект тем ощутимее, чем ближе друг к другу расположены капли и чем больше меньшая из капель. Характерной чертой этого взаимодействия является то, что бóльшая капля сильнее тормозит испарение меньшей, чем последняя испарение первой.

Важно также подчеркнуть, что обсуждаемый эффект не зависит от термодинамических параметров системы[6] и определяется исключительно ее геометрией, а именно относительными размерами и приведенным расстоянием между каплями. Он принципиально отличается от стефановского эффекта, который проявляется только для весьма летучих веществ и, кроме того, зависит от общего давления в системе[7].

В заключение рассмотрим один из аспектов обсуждаемого вопроса, который достаточно тесно связан с проблемой защиты металлов от атмосферной коррозии с помощью летучих ингибиторов. Ранее [7, 8] нами было показано, что одним из способов увеличения эффективности применения ингибитора является размещение его в нескольких местах защищаемого пространства. Было показано, что при использовании n маленьких марлевых мешочков сферической формы вместо одного большого при сохранении общей массы порошкообразного ингибитора его общий поток всегда возрастает и сильнее всего (в $n^{2/3}$ раз) в случае, когда маленькие мешочки имеют одинаковый размер. При этом предполагалось, однако, что мешочки друг с другом не взаимодействуют, а это справедливо, вообще говоря, лишь при достаточном их удалении друг от друга.

Учтем эффект взаимодействия для $n = 2$. Возьмем исходный наполненный ингибитором мешочек, имеющий радиус a_0. Тогда исходный поток

$$I_{a_0} = 4\pi D c_0 a_0. \qquad (18)$$

Постоянство массы при распределении содержимого исходного мешочка по двум мешочкам с радиусами a и b означает, что при этом

$$a^3 + b^3 = a_0^3. \qquad (19)$$

Для достаточно удаленных друг от друга мешочков суммарный поток описывается соотношением (7), которое при учете (19) примет вид:

$$I(a, b, \infty) = 4\pi D c_0 a_0 \frac{1 + b/a}{[1 + (b/a)^3]^{1/3}}. \qquad (20)$$

При "включении" взаимодействия по мере сближения мешочков суммарный поток монотонно ослабевает и наименьшее значение принимает в точке касания. Из уравнений (5), (7), (18) и (20) следует, что в этой точке

$$I\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right) \approx \frac{1 + b/a}{[1 + (b/a)^3]^{1/3}} \times \times \frac{1 + (b/a)^2}{1 + b/a + (b/a)^2} I_{a_0}. \qquad (21)$$

Несмотря на то, что второй сомножитель в правой части (21) принимает наименьшее значение при $b/a = 1$ (см. кривую I на рис. 2), за счет первого сомножителя именно при этом значении b/a общий поток касающихся мешочков принимает наибольшее значение ($1.059\, I_{a_0}$). Зависимость коэффициента усиления потока $\eta \equiv \dfrac{I\left(a, b, \frac{a+b}{2}\right)}{I_{a_0}}$ от b/a представлена кривой IV на рис. 2. Из нее видно,что $\eta > 1$ и поток слабо уменьшается при уменьшении отношения b/a, асимптотически стремясь к своему предельному значению I_{a_0}.

При увеличении расстояния между мешочками поток будет усиливаться и тем более превосходить величину I_{a_0}. Так как крутизна кривых на рис. 3 наибольшая при $b/a = 1$, то именно при этом соотношение радиусов мешочков достигается наибольший эффект увеличения потока. Из уравнений (6), (18), (19) и с учетом того, что при распределении поровну $a = 2^{-1/3} a_0$, находим

$$I(a, a, l) \approx \frac{2^{2/3} I_{a_0}}{1 + 2^{-4/3} a_0/l} \approx \frac{1.587 I_{a_0}}{1 + 0.397 a_0/l}. \qquad (22)$$

Из (22) очевидно, что при удалении мешочков друг от друга общий поток монотонно увеличива-

[6] Этот эффект исчезает только при вакуумировании системы (<0.1 мм рт. ст), когда испарение переходит от диффузионного режима к молекулярно-кинетическому [6].

[7] Стефановский эффект увеличивает поток в $(1 + p_0/2p)$ раз (p_0 – давление насыщенного пара, p – атмосферное давление) и, например, при 20°C и атмосферном давлении поправка на стефановское течение для водных капель составляет немногим более одного процента от величины максвелловского потока [1].

ется и в пределе в 1.587 раз превосходит поток от исходного мешочка с радиусом a_0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фукс Н.А.* Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 91 с.
2. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
3. *Иоссель Ю.Я., Кочанов Э.С., Струнский М.Г.* Расчет электрической емкости. Изд. 2, перераб. и доп. Л.: Энергоиздат, 1981. 288 с.
4. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. Изд. 4-е. М.: Наука, 1977. 832 с.
5. *Russel A.* // Proc. Phys. Soc. (London). 1925. V. 37. Pt. 5. P. 282.
6. *Агрес Э.М.* // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии. I Всесоюзная школа-семинар. Ижевск. 1 - 6 июня 1990. Ижевск, 1990. С. 3.
7. *Агрес Э.М.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 5. С. 864.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.653

МУЛЬТИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ

© 1993 г. Б. Н. Соломонов, Ф. В. Чумаков, М. Д. Борисовер

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 04.02.92 г.

На основе сопоставления данных по дипольным и квадрупольным моментам *орто-*, *мета-* и *пара*-дихлорбензолов с результатами калориметрического определения их энтальпий сольватации в бензоле, диоксане, дихлорэтане, диметилформамиде и ацетонитриле показано, что полярность молекулы растворяемого вещества не оказывает существенного влияния на энтальпию сольватации.

Ранее нами было показано, что ни дипольный момент молекулы в целом, ни дипольный момент отдельных связей в молекуле, ни приведенный дипольный момент молекулы (отношение квадрата дипольного момента к кубу ее радиуса) не оказывают существенного влияния на термодинамические параметры сольватации неэлектролитов [1 - 3]. В ряде случаев этот вывод был основан на равенстве термодинамических параметров сольватации изомеров, различающихся по своему дипольному моменту. Однако это равенство могло быть обусловлено взаимной компенсацией примерно равных вкладов взаимодействий диполей и квадруполей со средой в энергию сольватации, поскольку, к примеру, *цис*-изомер имеет больший, чем *транс*-изомер, дипольный момент, но меньший квадрупольный момент. Кроме того, существенное улучшение согласия экспериментальных данных по конформационному равновесию с расчетными, основанными на континуальной модели, достигается при учете наряду с дипольными взаимодействиями различий в квадрупольных взаимодействиях конформеров с растворителем [4].

Имеющиеся теоретические исследования не позволяют однозначно ответить на вопрос о соотношении вкладов этих взаимодействий в энергию сольватации [5].

В данной работе мы предприняли попытку обсудить вопрос о влиянии дипольного и квадрупольного моментов на энтальпию сольватации на примере *орто-*, *мета-* и *пара*-дихлорбензолов. В литературе имеются экспериментальные данные по дипольным моментам молекул этих соединений ($\mu_{орто}$ = 2.27 D, $\mu_{пара}$ = 0 D, $\mu_{мета}$ = 1.48 D) [6]. Аналогичных экспериментальных данных по квадрупольным моментам нет. Поэтому нами были рассчитаны квадрупольные моменты *орто-*, *мета-* и *пара*-дихлорбензолов. Расчет тензоров квадрупольных моментов был осуществлен с использованием модели точечных зарядов. Начало координат располагалось в центре бензольного кольца, лежащего в плоскости XY, а осью симметрии второго порядка являлась для изомеров ось X. Компоненты тензора вычислялись по формуле:

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_i e_i [3r_{i\alpha}r_{i\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta}], \qquad (1)$$

где $r_{i\alpha}$ и $r_{i\beta} = x_i, y_i, z_i$ – координаты i заряда e_i; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера.

Поскольку, согласно модели реактивного поля, энергия взаимодействия квадруполя со средой равна [5]

$$E_q = -\frac{1}{2}\left[\frac{\varepsilon - 1}{3\varepsilon + 2}\frac{Q^2}{a^5}\right], \qquad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, то был рассчитан квадрат квадрупольного момента по уравнению

$$Q^2 = Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2. \qquad (3)$$

Расчет показал, что выражение для Q^2 имеет один и тот же вид как для *орто-*, так и для *мета*-изомеров

$$Q^2 = 10.5a^2\mu_{C-Cl}^2 - 15ab\mu_{C-Cl}\mu_{C-H} + 28.5b^2\mu_{C-H}^2, \qquad (4)$$

где $a = 2d_{C-C} + d_{C-Cl}$; $b = 2d_{C-C} + d_{C-H}$; d_{C-C}, d_{C-Cl} и d_{C-H} – длины связей C_{Ar}–C_{Ar}, C_{Ar}–H и C_{Ar}–Cl соответственно. Это означает, что в случае равенства дипольных моментов связей C–H и C–Cl для *орто-* и *мета*-изомеров энергия взаимодействия квадруполей двух изомеров с растворителем будет одинаковой. Однако имеются данные о различии в дипольных моментах связи C–Cl для *орто-* и *мета*-дихлорбензолов. Значения же дипольного момента связи C–H колеблются в пределах от 0.63 до 0.70 D [7, 8]. Значения d_{C-C}, d_{C-Cl} и d_{C-H} были взяты из работы [6].

Таблица 1. Энтальпии сольватации *о*-(I), *м*-(II), *п*-(III) дихлорбензолов (кДж/моль) в органических растворителях (298 K)

Растворитель	I	II	III
Бензол	−46.4	−46.8	−46.8
Диоксан	−47.3	−47.8	−48.1
1,2-Дихлорэтан	−45.6	−45.6	−45.2
Диметилформамид	−48.1	−48.5	−48.5
Ацетонитрил	−43.5	−43.9	−43.5

Вычисленные по уравнению (4) величины были использованы для оценки E_q (уравнение (2)). Сопоставление полученных величин E_q для всех трех изомеров позволило выделить три момента: во-первых, относительные изменения E_q не превышают 10% при использовании в расчетах дипольных моментов связей C–H, полученных разными авторами [6, 9], во-вторых, различия в величинах E_q для *орто-* и *мета*-изомеров также не превышают 10% при использовании данных по дипольным моментам связей C–H, полученных в одной работе [6], в-третьих, энергии взаимодействия квадруполей трех изомеров с растворителем соотносятся между собой следующим образом:

$$E_q^{пара-}/E_q^{мета-} = 4.3 \text{ и } E_q^{пара-}/E_q^{орто-} = 4.7. \quad (5)$$

С другой стороны, оценка энергии взаимодействия диполя со средой (модель реактивного поля [5]) по уравнению

$$E_d = -\frac{1}{2}\left[\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\frac{\mu^2}{a^3}\right] \quad (6)$$

показывает, что в рамках этого уравнения

$$E_d^{орто-}/E_d^{мета-} = 2.5 \text{ и } E_d^{пара-} = 0. \quad (7)$$

Ранее в работе [3] нами были определены калориметрически энтальпии сольватации *орто-* и *пара*-дихлорбензолов в широком спектре растворителей. В данной работе мы определили энтальпии растворения *мета*-дихлорбензола в бензоле, диоксане, диметилформамиде, 1,2-дихлорэтане и ацетонитриле по методике [3]. Растворители были очищены в соответствии с [3]. Для расчета энтальпии сольватации *мета*-дихлорбензола использовано значение его энтальпии парообразования, рекомендованное в работе [10] и равное 47.84 кДж/моль.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что энтальпии сольватации (кДж/моль) всех трех изомеров в каждом из изученных растворителей практически одинаковы. Этот результат означает, что для каждого из изомеров сумма энергий взаимодействия за счет дипольного и квадрупольного момента со средой должна быть постоянной величиной (при условии постоянства всех других взаимодействий, что весьма вероятно):

$$E_q^{орто-} + E_d^{орто-} \approx E_q^{мета-} + E_d^{мета-} \approx E_q^{пара-}. \quad (8)$$

Однако простой учет тех соотношений между энергиями взаимодействия квадруполей и диполей со средой для всех трех изомеров, которые были получены в настоящей работе и включают лишь соотношения квадрупольных и дипольных моментов молекул изомеров (5, 7), показывает, что система уравнений (8) совместна лишь тогда, когда значения E_q и E_d невелики. Это означает, что дипольные и квадрупольные моменты молекул не оказывают существенного влияния на энтальпию сольватации изученных соединений.

Мы полагаем, что в случае рассмотрения процесса сольватации в рамках континуальной модели примерное равенство термодинамических параметров сольватации для различных изомеров не будет являться результатом компенсации различных вкладов дипольных и квадрупольных взаимодействий молекул растворенных веществ со средой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соломонов Б.Н., Новиков В.Б., Ведерников А.Н., Коновалов А.И.* // Тез. докл. III Всесоюз. симп. "Теоретические и прикладные аспекты химии ароматических соединений". М., 1981. С. 12.
2. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1622.
3. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 45.
4. *Dosen-Micovic L., Zigman V.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1985. N. 5. P. 625.
5. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И.* // Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 256 с.
6. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1072 с.
7. *Грибов Л.А.* Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
8. *Ковнер М.А., Снегур Б.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. С. 328.
9. *Вульфсон С.Г., Халатуллина И.М., Верещагин А.Н.* // Изв. АН СССР. Химия. 1977. № 6. С. 1336.
10. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* // Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ МЕДИ С АЛЮМИНИЕМ, КРЕМНИЕМ И ГЕРМАНИЕМ

© 1993 г. **В. И. Ниженко, Л. И. Флока, Г. П. Хиля**

Академия наук Украины, Институт проблем материаловедения, Киев

Поступила в редакцию 06.02.92 г.

Определены состав, минимально возможная толщина и энергии Гиббса образования раствора в поверхностном слое двойных металлических расплавов систем Cu–Al, Cu–Si и Cu–Ge.

Знание основных закономерностей изменения состава и термодинамических свойств поверхностного слоя в зависимости от условий его образования лежит в основе совершенствования таких технологических процессов, как пропитка тугоплавкого каркаса композиционного материала металлическим расплавом или спекание в присутствии жидкой фазы. Сплавы на основе меди являются матрицей многих композитов электротехнического, инструментального и конструкционного назначения. Однако сведения о составе и свойствах поверхностного слоя металлических расплавов крайне ограничены.

Нами необходимая информация получена на основе анализа экспериментально найденных концентрационных зависимостей поверхностного натяжения, молярных объемов и термодинамических активностей компонентов с использованием термодинамических теорий поверхностного натяжения реальных растворов, адсорбционного уравнения Гиббса и условия устойчивости поверхности.

Состав поверхностного слоя, как и в [1], находили по уравнению [2]

$$x_{\omega,2} = (x_2 + \Gamma_{N,2}\bar{\omega}_1/n)/[1 - \Gamma_{N,2}(\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}_1)/n], \qquad (1)$$

где $x_{\omega,2}$ и x_2 – содержание (в мольных долях) второго компонента в поверхностном слое и объеме расплава, $\bar{\omega}_1$ и $\bar{\omega}_2$ – парциальные молярные площади первого и второго компонента в поверхностном слое, n – число монослоев в поверхности, $\Gamma_{N,2}$ – адсорбция второго компонента (N – вариант адсорбции по Гуггенгейму и Адаму).

Для определения минимально возможной толщины поверхностного слоя использовали условие устойчивости поверхности [2]

$$(dx_{\omega,i}/dx_i)_T \geq 0. \qquad (2)$$

Это условие требует симбатного изменения состава поверхностного слоя в зависимости от состава объема расплава. При расчете $x_{\omega,2}$ по уравнению (1) для различных значений n необходимо добиться выполнения неравенства (2), в этом случае найденное значение n соответствует минимально возможной толщине поверхностного слоя (в монослойных единицах).

Активности компонентов в поверхностном слое определяли по уравнению [3, 4]

$$a_{\omega,i} = a_i \exp[(\sigma\bar{\omega}_i - \sigma_i\omega_i)/RT], \qquad (3)$$

где $a_{\omega,i}$ и a_i – активности i-го компонента в поверхностном слое и в объеме соответственно, σ и σ_i – поверхностное натяжение раствора и i-го чис-

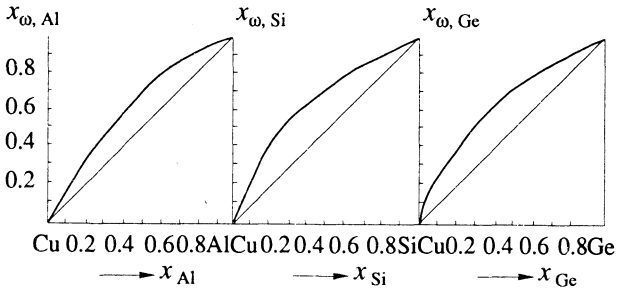


Рис. 1. *Зависимости состава поверхностного слоя от состава объема расплавов медь–алюминий (1100°C), медь–кремний (1450°C) и медь–германий (1300°C).*

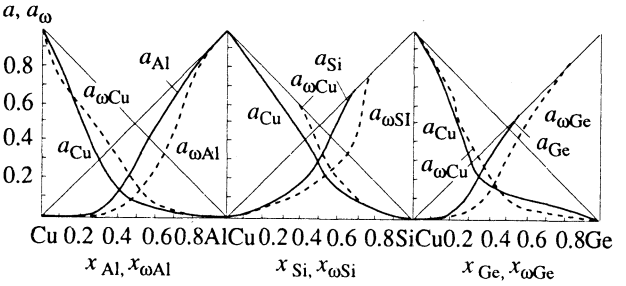


Рис. 2. *Термодинамическая активность компонентов в объеме и в поверхностном слое расплавов медь–алюминий (1100°C), медь–кремний (1450°C) и медь–германий (1300°C).*

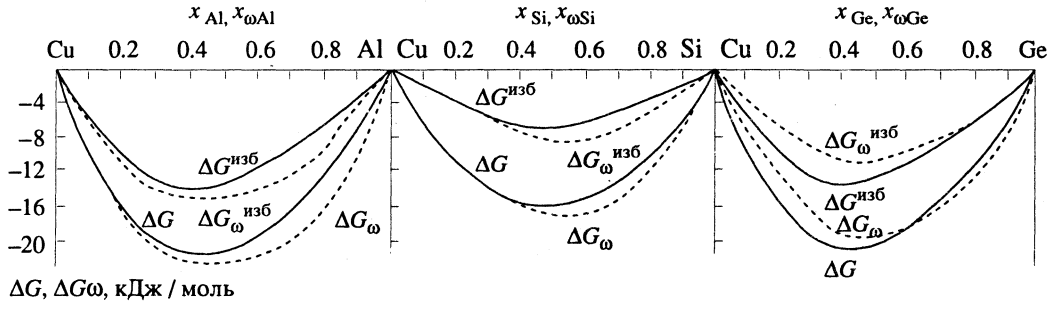


Рис. 3. *Энергии Гиббса образования растворов в объеме и в поверхностном слое расплавов медь–алюминий (1100°C), медь–кремний (1450°C) и медь–германий (1300°C).*

того компонента, ω_i – молярная площадь чистого i-го компонента в виде монослоя.

Зная активности компонентов в поверхностном слое, можно по известным термодинамическим соотношениям рассчитать энергии Гиббса образования раствора в поверхностном слое ΔG_{ω} и их избыточные величины $\Delta G_{\omega}^{изб}$. Экспериментальные данные, необходимые для определения состава и свойств поверхностного слоя, взяты из [5 - 11].

Для всех рассмотренных систем состав поверхностного слоя монотонно (без экстремумов) меняется в зависимости от состава объемной фазы при n = 1 (рис. 1). Для поверхностного слоя расплавов Cu–Al, Cu–Si и Cu–Ge применима модель монослоя.

В поверхностном слое изученных систем, так же как и в объеме, образуются растворы с отрицательными отклонениями от закона Рауля (рис. 2). Термодинамическая активность поверхностно-активного в рассматриваемых системах компонента (алюминия, кремния, германия) в поверхностном слое понижена по сравнению с соответствующими величинами в объемной фазе. Активность меди в поверхностном слое в основном превышает ее активность в объеме, за исключением расплавов Cu–Ge, богатых германием.

Принимая избыточную энергию Гиббса образования раствора в качестве меры отклонения системы от идеальности при сопоставлении изотерм $\Delta G^{изг}$ в объеме и $\Delta G_{\omega}^{изг}$ в поверхностном слое (рис. 3), можно заключить, что поверхностный слой расплавов систем Cu–Al и Cu–Si больше отклоняется от идеального поведения по сравнению с объемом, а для системы Cu–Ge поверхностный слой более идеален по сравнению с объемом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ниженко В.И., Флока Л.И., Хиля Г.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 3. С. 791.
2. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
3. *Жуховицкий А.А.* // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. № 5/6. С. 214.
4. *Hoar T.P., Melford D.A.* // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 53. N. 3. P. 315.
5. *Найдич Ю.В., Еременко В.Н., Кириченко Л.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 2. С. 333.
6. *Еременко В.Н., Ниженко В.И., Найдич Ю.В.* // Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. 1961. № 3. С. 150.
7. *Hultgren R., Desai P.D., Harkins D.T., et al.* Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Ohio: Amer. Soc. Met., 1973. 1435 p.
8. *Хиля Г.П., Иващенко Ю.М.* // Доп. АН УРСР. 1973. № 1. С. 69.
9. *Sano K., Okajama K., Okuda N.* // J. Jap. Inst. Metals. 1956. V. 20. N. 6. P. 323.
10. *Хиля Г.П., Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н.* Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка, 1971. С. 149.
11. *Alcock C.B., Sridhar R., Svedberg R.C.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. V. 2. N. 2. P. 255.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.192:539.194:547.412.2

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ MNDO И PM3 ДЛЯ РАСЧЕТА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ В МОЛЕКУЛАХ 1,2-ДИГАЛОГЕНЭТАНОВ И ИХ АНИОН-РАДИКАЛОВ

© 1993 г. Э. Д. Герман*, В. А. Тихомиров**

* Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

** Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 19.03.92 г.

Полуэмпирическими квантово-химическими методами MNDO и PM3 вычислены частоты нормальных колебаний молекул дигалогенэтанов и их анион-радикалов. При расчете валентных и деформационных колебаний связей C–H и при расчете молекулы дихлорэтана установлено, что метод PM3 имеет преимущество перед методом MNDO, в остальных случаях оба метода приводят к примерно одинаковым удовлетворительным результатам.

Возможный механизм реакции диссоциативного восстановления дигалогенэтанов (ДГЭ) состоит в образовании при присоединении электрона стабильных анион-радикалов $ДГЭ^{\dot{-}}$, которые распадаются при присоединении еще одного электрона:

$$ДГЭ + e^- \rightarrow ДГЭ^{\dot{-}},$$

$$ДГЭ^{\dot{-}} + e^- \rightarrow \text{этилен} + 2Г^-.$$

Возможность существования стабильных анион-радикалов $ДГЭ^{\dot{-}}$ была показана ранее [1 - 4]. Исследование кинетики таких реакций в рамках квантово-механической теории [5] требует знания поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) соединений ДГЭ и $ДГЭ^{\dot{-}}$. В гармоническом приближении ППЭ можно построить, зная частоты нормальных колебаний этих частиц. Исследование кинетики реакций диссоциации, протекающих по указанному механизму, было выполнено для дихлор- (ДХЭ) и дибромэтана (ДБЭ) [6], при этом частоты колебаний молекул и их анион-радикалов были вычислены методом MNDO [7]. Для исследования кинетики диссоциации дифтор- и дииодэтана (ДФЭ и ДИЭ), анион-радикалы которых согласно расчетам [3, 4] стабильны, требуется вычислить частоты нормальных колебаний ДФЭ, ДИЭ и их анион-радикалов. В связи с тем, что параметризация атомов F и I в полуэмпирических методах в ряде случаев оказывается неудовлетворительной [3, 4], требуется специальное исследование адекватности расчетных методов.

В [8] исследована применимость полуэмпирических методов MNDO, AM1 и PM3 для расчета нормальных колебаний молекул. На примере ряда органических и неорганических молекул было показано, что метод PM3 приводит к лучшему согласию с экспериментом вычисленных частот колебаний, не уступая по точности неэмпирическому методу ССП в базисах умеренной величины. В связи с этим результатом представлялось интересным аналогичное сопоставление методов PM3 и MNDO для молекул ДГЭ и их анион-радикалов.

Вычисленные и экспериментальные частоты нормальных колебаний молекул ДГЭ приведены в табл. 1. Как следует из этой таблицы, для всех молекул ДГЭ метод PM3 приводит к очень хорошему согласию с экспериментом для частот валентных колебаний связей C–H; метод MNDO завышает эти частоты на ~250 - 300 $см^{-1}$, т.е. на ~10%. Тот же вывод можно сделать и в отношении частот деформационных колебаний, связанных с атомом H. Исключение здесь составляет ножничное колебание ДБЭ (*cs*) симметрии A_g: вычисленная методом MNDO частота этого колебания значительно лучше согласуется с экспериментальной, чем вычисленная методом PM3. В целом метод MNDO завышает частоты деформационных колебаний атома H на ~200 $см^{-1}$.

Частоту колебаний связи C–C метод PM3 хорошо передает только для молекулы ДХЭ. В случае ДБЭ и ДИЭ вычисленные методом PM3 значения частоты ν(C–C) на ~300 $см^{-1}$ выше экспериментальных. Частоту ν(C–C) у этих соединений лучше описывает метод MNDO.

Частоты валентных и деформационных колебаний ν(C–C) и ν(C–C–Г) оба метода в одинаковой степени хорошо передают в случае ДХЭ и в одинаковой степени хуже для остальных ДГЭ (особенно плохое согласие с экспериментом у ДФЭ).

Суммируя результаты расчетов колебательных частот ДГЭ, можно отметить, что метод PM3

Таблица 1. Экспериментальные и вычисленные частоты нормальных колебаний ($см^{-1}$)

Мода*	ДФЭ			ДХЭ			ДБЭ			ДИЭ		
	Опыт [9]	MNDO	PM3	Опыт [10]	MNDO	PM3	Опыт [10]	MNDO	PM3	Опыт [10]	MNDO	PM3
						A_g						
ss	–	3241	3017	2957	3305	3060	2972	3309	3089	2972	3296	3061
sc	–	1446	1364	1445	1437	1399	1440	1436	1304	1435	1438	1412
wa	–	1413	1150	1304	1376	1296	1255	1357	1151	1203	1349	1157
С–С	–	1112	1055	1052	1216	1126	1053	1225	1419	1045	1228	1315
С–Г	–	1625	1558	754	893	737	660	804	720	585	743	793
С–С–Г	457	515	497	300	309	289	190	204	207	134	155	196
						A_u						
as	–	3197	2979	3005	3278	3009	3037	3279	3053	3033	3256	3019
tw	1087	1327	1056	1123	1114	1063	1087	1085	1014	1052	1084	1022
ro	974	844	801	773	800	790	753	776	794	725	744	790
to	145	96	87	123	77	66	118	68	43	110	67	71
						B_g						
as	–	3179	2996	3005	3259	2997	3013	3260	3041	3004	3239	3006
tw	–	1317	1115	1264	1194	1125	1255	1196	1102	1107	1215	1118
ro	–	1136	1005	989	1007	976	933	952	949	896	887	939
						B_u						
ss	–	3251	2979	2983	3316	3062	2974	3321	3090	2973	3309	3062
sc	1490	1446	1338	1461	1426	1364	1441	1427	1351	1425	1430	1349
wa	1218	1422	1163	1232	1314	1204	1186	1292	1179	1136	1284	1195
С–Г	1048	1581	1504	728	899	688	589	787	694	507	727	788
С–С–Г	285	384	364	222	229	225	193	196	190	171	172	212

* *ss – симметричное валентное колебание С–Н, as – асимметричное валентное колебание С–Н, sc – ножничное колебание CH_2, wa – веерное колебание CH_2, tw – крутильное колебание CH_2, ro – маятниковое колебание CH_2, to – торсионное колебание вокруг связи С–С.*

значительно лучше, чем метод MNDO, описывает нормальные колебания молекулы ДХЭ. В случае ДБЭ метод MNDO имеет преимущество перед методом PM3 только по отношению к трем нормальным колебаниям: ножничному и веерному колебаниям атомов Н и валентному колебанию связи С–С. Для молекулы ДИЭ оба метода, PM3 и MNDO, приводят примерно к одинаковому результату при расчете всех частот (за исключением частоты валентного колебания С–Н, которая лучше передается методом PM3). В случае ДФЭ картина сопоставления теоретических результатов с экспериментальными не является полной из-за отсутствия ряда экспериментальных данных. Если из рассмотрения исключить частоту валентного колебания ν(С–F), то из табл. 1 видно, что для расчета колебательных частот этой молекулы метод MNDO более адекватен, чем метод PM3. Частоты ν(С–Г) оба метода передают довольно плохо.

Вычисленные нормальные колебания анион-радикалов $ДГЭ^{\dot{-}}$ собраны в табл. 2. Отсутствие в этой таблице результатов расчетов методом PM3 нормальных колебаний $ДИЭ^{\dot{-}}$ связано с тем, что этот метод, в отличие от MNDO, не приводит к стабильной структуре $ДИЭ^{\dot{-}}$.

Анализ колебательных частот $ДГЭ^{\dot{-}}$, вычисленных методами PM3 и MNDO, показывает, что оба метода в основном приводят к близким результатам. Существенное расхождение методов обнаруживается для частот валентного колебания ν(С–Br), деформационного колебания ν(С–С–Г) и валентного колебания ν(С–Н) анион-радикалов $ДБЭ^{\dot{-}}$ и $ДФЭ^{\dot{-}}$, значения которых согласно методу MNDO на ~100 - 200 $см^{-1}$ больше, чем согласно методу PM3.

Сопоставление вычисленных (методами MNDO и PM3) нормальных колебаний молекул ДГЭ и их анион-радикалов показывает, что в случае ДХЭ и ДБЭ акцептирование электрона приводит к значительному увеличению частоты валентных колебаний связи С–С и уменьшению частоты вален-

Таблица 2. Вычисленные частоты нормальных колебаний анион-радикалов ДГЭ$^{\dot{-}}$ (см$^{-1}$)

Мода*	ДФЭ$^{\dot{-}}$		ДХЭ$^{\dot{-}}$		ДБЭ$^{\dot{-}}$		ДИЭ$^{\dot{-}}$
	MNDO	PM3	MNDO	PM3	MNDO	PM3	MNDO
			A_g				
ss	2933	2965	3348	3125	3338	3141	3315
sc	1449	1427	1332	1262	1330	1273	1494
wa	1349	1258	1193	1035	1197	1004	1235
С–С	1206	799	1523	1543	1518	1609	1313
С–Г	1644	961	559	523	558	294	595
С–С–Г	549	384	236	213	161	118	132
			A_u				
as	2305	2919	3334	3099	3319	3149	3283
tw	1086	1039	1052	947	1053	910	1075
ro	748	673	801	800	792	817	757
to	123	93	103	91	93	80	81
			B_g				
as	1835	2906	3307	3093	3292	3125	3257
tw	865	1179	1187	1100	1196	1091	1219
ro	531	669	862	780	841	699	825
			B_u				
ss	2625	2870	3346	3120	3336	3124	3319
sc	1358	1384	1397	1236	1407	1294	1434
wa	1283	1170	1202	1017	1193	961	1218
С–Г	1549	910	365	364	427	290	488
С–С–Г	391	251	170	134	156	81	151

* *См. сноску к табл. 1.*

тных колебаний связей С–Г. Частоты других нормальных колебаний изменяются намного меньше. Для ДИЭ эффект повышения частоты ν(С–С) и понижения частот ν(С–I) проявляется слабее.

В случае ДФЭ методы MNDO и PM3 приводят к качественно разным результатам. Так, согласно методу MNDO, частота ν(С–С) немного возрастает (на ~100 см$^{-1}$), а согласно расчету методом PM3 – убывает (на ~200 см$^{-1}$). Частоты валентных колебаний С–Н согласно расчету методом MNDO значительно понижаются: A_g – на ~300 см$^{-1}$, A_u – на ~900 см$^{-1}$, B_g – на ~1300 см$^{-1}$, B_u – на ~600 см$^{-1}$; расчет методом PM3 не обнаруживает существенного изменения частот этих колебаний. Сопоставление частоты ν(С–F) в молекуле и ион-радикале не представляется результативным, поскольку оба метода завышают ее в молекуле ДГЭ на ~600 см$^{-1}$.

Рассмотренные эффекты изменения частот нормальных колебаний при переходе от молекул к соответствующим анион-радикалам могут быть интерпретированы, исходя из структуры молекулярных орбитателей (МО) этих соединений, описанной в [1 - 3]. Высшая занятая МО анион-радикалов ДХЭ$^{\dot{-}}$, ДВЭ$^{\dot{-}}$ и ДИЭ$^{\dot{-}}$ охватывает в основном атомы С и Г и является связывающей на фрагменте С–С и разрыхляющей на фрагментах С–Г. У анион-радикала ДФЭ$^{\dot{-}}$ эта МО охватывает также атомы Н, причем вклад атомных орбиталей атома F в эту МО меньше, чем у других ДГЭ$^{\dot{-}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тихомиров В.А., Герман Э.Д.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. С. 1295.
2. *Тихомиров В.А., Герман Э.Д.* // Там же. 1992. Т. 28. С. 360.
3. *Тихомиров В.А., Герман Э.Д.* // Там же. В печати.
4. *Тихомиров В.А., Герман Э.Д.* // Там же. В печати.
5. *Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М.* // Физическая химия, кинетика. Т. 2. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1973. С. 90.
6. *Герман Э.Д., Тихомиров В.А., Кузнецов А.М.* // Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 368.
7. *Герман Э.Д., Тихомиров В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 2159.
8. *Seeger D.M., Korzeniewski C., Kowalchyk W.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6871.
9. *Tanabe K.* // Spectrochim. Acta. 1974. V. 30A. P. 1901.
10. *Huber-Walchli P.*// Ibid. 1981. V. 37. P. 285.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.93:551.322:537

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЬДА I*h* ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

© 1993 г. Н. М. Гумен, Т. А. Золочевская

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 27.05.92 г.

На основе модели пустот проанализированы температурные зависимости и активационные параметры самодиффузии, проводимости на постоянном и переменном токах, времени диэлектрической и механической релаксации гексагонального льда. Сделан вывод, что при $T > 223$ K кинетические свойства льда I*h* определяются наличием в междоузлиях кристаллической решетки изначально (при кристаллизации) внедренных и термически ионизированных молекул воды.

Обстоятельные обзоры работ, касающиеся различных свойств льда [1 - 3], содержат не меньше вопросов, чем ответов. Особенно это относится к кинетическим свойствам льда, связанным со структурными дефектами, трансляционным перемещением и вращением молекул. Результаты разных авторов нередко различаются по величине измеряемой характеристики. В широком интервале температур обнаруживаются аномалии [4, 5] и свойства льда I*h* иногда зависят от предыстории кристалла [6].

Наиболее надежные и воспроизводимые данные относятся к интервалу температур $T > 223$ K. В этой области значения энергии активации самодиффузии U_D [1, 7], диэлектрической U_ε [1, 4] и механической U_δ [8] релаксации, а также высокочастотной проводимости U_σ [4, 5] оказываются примерно одинаковыми ($U \approx 0.58$ - 0.62 эВ). На первый взгляд такое совпадение может показаться случайным, так как механизмы, определяющие указанные свойства, в принципе могут быть различными (трансляции и вращения молекул).

Для разрешения противоречий обратимся к рассмотрению энергетических характеристик самодиффузии. Известно, что полная энергия активации самодиффузии U_D содержит два слагаемых U_f и U_m, которые могут быть экспериментально найдены независимо [9]. Слагаемое U_f определяет температурное изменение концентрации точечных дефектов кристаллической решетки c, по которым мигрируют частицы, а U_m – их время релаксации.

В общем случае соотношение между слагаемыми энергии у разных веществ и механизмов диффузии может быть различным $U_f \gtrless U_m$, в том числе и $U_f \approx 0$. Последний случай соответствует тому, что миграция частиц происходит по структурным вакансиям или междоузлиям решетки, количество которых не зависит от температуры. Такая ситуация имеет место, например, при диффузии атомов внедрения в о.ц.к.-металлах [9]. В этом случае следует считать, что $U_f \approx 0$ и $U_D \approx U_m$.

Кристаллическая структура льда I*h* обычно рассматривается с позиций ее относительного совершенства. Естественно допускается наличие в ней некоторого количества ионизационных (H^+, H_3O^+, OH^-), ориентационных (L, D) и других типов дефектов [1 - 3]. Так как энергия ионизации решеточных молекул ($U_\pm \approx 0.76$ эВ) и энергия образования пары дефектов Бьерума ($U_{LD} \approx 0.67$ эВ) значительны по величине (см. [3]), то концентрации этих дефектов $c_\pm$ и c_{LD} даже вблизи температуры плавления льда I*h* малы. Значения экспонент $\exp(-U_i/kT)$ при указанных энергиях, например при $T = 263$ K, соответственно равны 10^{-15} и 10^{-13}. Маловероятно, что они будут более высокими за счет предэкспоненциальных множителей.

В соответствии с наиболее реалистичной моделью жидкой воды [10], в процессе плавления льда некоторые молекулы разрывают связи и располагаются в гексагональных каналах решетки в окружении шести молекул на расстоянии $r_1 = 0.294$ нм и шести на расстоянии $r_2 = 0.347$ нм. Это подтверждается тем, что величина r_2 соответствует положению небольшого дополнительного максимума на кривой функции радиального распределения плотности жидкой фазы.

Однако можно представить и обратный процесс. Если рассматривать образование льда из жидкой фазы или пара, то нельзя исключать возможность того, что отдельные молекулы не смогут встроиться в решетку и окажутся замороженными в междоузельных позициях. В решетке льда I*h* они экспериментально не обнаруживаются, вероятно, из-за малого количества.

Часть внедренных молекул может оказаться ионизированной и менять свое состояние при изменении температуры. Экспоненциальная зависимость проводимости на постоянном токе от температуры при $T < 223$ K [4] свидетельствует об

изменении при этих условиях концентрации носителей заряда. Энергия ионизации внедренных молекул может быть значительно снижена за счет окружающей диэлектрической среды подобно иновалентным примесным атомам в полупроводниках (см. [11]).

Тот факт, что при $T > 223$ K проводимость на постоянном токе достигает насыщения [4, 5], свидетельствует об ограниченном количестве молекул, которые имеют низкую энергию термической ионизации.

Если при $T > 223$ K в междоузлиях решетки льда I*h* имеются ионизированные молекулы, то ионы разных знаков должны стремиться расположиться в соседних ячейках преимущественно по осям *a* или *c*. Предполагая экранирование соседних ионов окружающими их молекулами незначительными, имеем дополнительный дипольный момент пары соответственно по *a* и *c* осям $p_{a,c} \approx$ $\approx (7.2 - 11.7) \times 10^{-29}$ Кл м, превышающий более чем на порядок его значение решеточной молекулы ($p_м \approx 6 \times 10^{-30}$ Кл м [1, 2]).

Изменение ориентации дипольного момента пары в электрическом поле может происходить только путем диффузионных перемещений ионов в другие междоузлия. Об этом свидетельствует корреляция между временем диэлектрической и спин-решеточной релаксации τ и коэффициентом самодиффузии D. Произведение τD практически не зависит от температуры [12]. При этом добавим, что в процессе поляризации не исключается изменение ориентации собственных дипольных моментов внедренных ионов путем их вращения.

Если концентрация внедренных ионов намного превышает концентрацию термодинамически равновесных решеточных дефектов, то кинетические свойства льда будут определяться ими. Оценка концентрации положительных ионов по их подвижности ($\mu_+ \approx 10^{-7}$ м^2/(В с) [13]) и проводимости насыщения на постоянном токе ($\sigma_0 \approx 10^{-6}$ Ом$^{-1}$ м$^{-1}$ [4, 5]), использование соотношения $\sigma_0 = ne\mu_+$ приводит к величинам $n \approx 6 \times 10^{19}$ м$^{-3}$ и $c_\pm \approx 10^{-9}$.

Следут отметить, что энергии активации диэлектрической и механической релаксации определяются по зависимостям τ от T в виде $\tau = \tau_0 \exp(U_m/kT)$. В этих случаях в показателях экспонент фигурируют слагаемые энергии активации миграции U_m. С другой стороны, выражения зависимости D от T и σ от T в общем случае должны содержать в показателях экспонент оба слагаемых U_f и U_m. Тогда из равенства $U_D \approx U_\varepsilon \approx U_\delta \approx$ $\approx U_\sigma$ следует, что в полной энергии активации самодиффузии и высокочастотной проводимости льда I*h* слагаемое $U_f \ll U_m$ или равно нулю. Поэтому можно считать, что при $T > 223$ K перенос массы и заряда при высоких частотах происходит преимущественно за счет диффузионного перемещения внедренных ионизированных молекул.

И все же нельзя оставить без внимания тот факт, что величина U_D несколько больше U_ε, U_σ и U_δ. Изменение ориентации пары ионов в электрическом поле или под влиянием упругих напряжений хотя и происходит диффузионным путем, но без пространственного разделения ее на отдельные ионы. Направленный поток массы, вероятнее всего, может осуществляться одиночными ионами. Для их разделения необходимо преодолеть силу связи пары. Оценка энергии связи из соотношения $U = e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon$ приводит для разных ориентаций пары в кристалле к значениям ≈0.02 - 0.03 эВ. Полученный результат, по-видимому, устраняет небольшое различие между значением U_D и энергетическими характеристиками других процессов.

В пользу изложенных утверждений могут свидетельствовать некоторые экспериментальные результаты и теоретические выводы. Например, величина проводимости на постоянном токе при $T > 223$ K не меняется [4, 5], а высота максимума механической релаксации не зависит от его температурного положения при разных частотах [8].

В работе [14] показано, что в сильно коррелированных полярных системах ориентационный механизм поляризации не может обеспечить зависимость $\varepsilon(\omega)$ с одним временем релаксации, которая наблюдается и у льда. Только большой вклад трансляционных перемещений частиц может привести к простому дебаевскому выражению.

То, что релаксационные свойства льда I*h* хорошо удовлетворяют теории Дебая [15], справедливой для разбавленных растворов полярных молекул в неполярной матрице [16], позволяет сделать еще одно замечание. Вследствие относительно высокой прочности водородных связей между решеточными молекулами их дипольные моменты при высоких частотах могут оказаться замороженными. Для термофлуктуационного вращения решеточной молекулы в слабом электрическом поле на большой угол необходимо разорвать по крайней мере три водородные связи, затратив энергию ≈0.84 эВ. Эта величина превосходит экспериментально наблюдаемые значения энергии активации рассмотренных кинетических процессов.

Сказанное выше не затрагивает ориентационного механизма обратимой поляризации решеточных молекул за счет деформации водородных связей, обеспечивающего большую величину статической диэлектрической проницаемости.

Отсутствие зависимости проводимости на постоянном токе от температуры при $T > 223$ K показывает, что процесс перемещения зарядов при этих условиях не является термически активируемым и может осуществляться преимущественно коллективизированными протонами, жестко не связанными с внедренными молекулами. Возможное небольшое температурное изменение

подвижности зарядов, вероятно, компенсируется некоторым увеличением их концентрации.

Таким образом, из анализа кинетических свойств льда I*h* следует, что он является твердым раствором внедрения с концентрацией междуузельных молекул воды $c \approx 10^{-9}$. При $T > 223$ K большинство внедренных молекул ионизировано. Они образуют пары ионов противоположного знака и располагаются в соседних ячейках кристаллической решетки. Такой комплекс обладает дипольным моментом, больше чем на порядок превышающим собственный момент решеточной молекулы. Изменение ориентации момента пары в электрическом поле E происходит путем диффузионного перемещения ионов в другие междоузлия без пространственного их разделения. Направленный перенос массы осуществляется одиночными ионами. Поэтому энергия активации самодиффузии превышает энергию активации диэлектрической релаксации на величину энергии связи пары ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hobbs P.V.* Ice Physics. Oxford: Clarendon Press, 1974. 837 p.
2. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
3. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 171 с.
4. *Camp P.R., Kiszenick W., Arnold D.A.* // In Physics of ice. N.Y.: Plenum Press, 1969. P. 450.
5. *Петренко В.Ф., Чеснаков В.А.* // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2368.
6. *Gough S.R., Davidson D.W.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N. 10. P. 5442.
7. *Ramseir R.O.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N. 6. P. 2553.
8. *Schiller P.* // Z. Phys. 1958. B. 153. Hf. 1. S. 1.
9. *Шьюмон П.* Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966. 195 с.
10. *Самойлов А.Я.* Структура водных растворов, электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
11. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
12. *Blinc R., Lahajnar G., Zupančič I.* // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 4. N. 3. P. 363.
13. *Bullemer B., Engelhard H., Riehl N.* // Physics of Ice. N.Y.: Plenum Press, 1969. P. 416.
14. *Baghi B., Chandra A.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. N. 4. P. 455.
15. *Дебай П.* Полярные молекулы. М.; Л.: ГНТИ, 1931. 247 с.
16. *Фрёлих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.123.2

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КЛАТРАТООБРАЗУЮЩЕГО ИОНИТА

© 1993 г. **В. Л. Богатырев, О. В. Жучкова, Г. П. Вдовина**

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 12.12.91 г.

Методом титрования отдельных навесок полиакрилатного Н-ионита определена величина кажущейся константы ионизации поликислоты (3.2×10^{-5}) и по ней рассчитана степень гидролиза ионита в тетраизоамиламмониевой форме, что позволило рассчитать также концентрацию свободного гидроксида тетраизоамиламмония в ионитовой фазе (2×10^{-5} М). На основании этого сделан вывод о том, что обнаруживаемый для ионита методом дифференциально-термического анализа эндоэффект обусловлен разложением клатратного полигидрата полимера.

Как известно, обнаруженные до настоящего времени катионообменники, проявляющие свойства полимеров-клатратообразователей, синтезированы на основе акриловой кислоты и дивинилсульфида [1, 2]. Такая матрица в сочетании с противоионами тетрабутиламмония или тетраизоамиламмония благоприятствует в структурном отношении образованию стабильных полигидратов клатратного типа, плавящихся при положительной температуре, и служит "гостем" в полостях клатратной (ячеистой) структуры воды – "хозяина", что доказано методами ДТА, ЯМР и др. [3, 4].

Поскольку основным методом исследования клатратообразования в ионитах служит ДТА, теоретически возможно проявление наблюдаемого эндоэффекта также и за счет клатратообразования, обусловленного наличием в среде "свободной" воды внутри зерен слабокислотного ионообменника мономерных оснований [5]. Эти растворы мономеров могут образоваться в фазе слабокислотного катионита вследствие гидролиза (по полианиону) его солевой, например тетраизоамиламмониевой, формы:

$$\overline{RCOO(i\text{-}Am)_4N} + \overline{H_2O} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow \overline{RCOOH} + \overline{(i\text{-}Am)_4NOH}.$$

Черта над символом означает принадлежность его к ионитовой фазе.

Чтобы количественно оценить глубину гидролитического процесса, требуется знание кислотных свойств ионогенного полимера. В настоящей работе изучены кислотные свойства катионита с дивинилсульфидной сшивкой, использованного в работах [1 - 4] по общепринятой для ионитов методике, т.е. путем потенциометрического титрования навесок Н-ионита растворами сильной щелочи (КОН) [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер акриловой кислоты и дивинилсульфида (3%), кондиционированный по методике [7] и находящийся в Н-форме, помещали в 150-мл колбы с притертыми пробками (серия 11 проб). Каждую навеску заливали 100 мл заданной смеси 0.502 н. раствора КОН и 0.5 н. раствора KCl (последний необходим для создания постоянной ионной силы в каждой колбе). Равновесие как правило наступало в течение суток (перемешивание на магнитной мешалке). Значение pH равновесного раствора определяли на универсальном иономере ЭВ-74, предварительно откалиброванном по буферным растворам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты потенциометрического титрования представлены в табл. 1. Расчет показателя кажущейся константы ионизации ионита $pK_и$ проводили по уравнению Гендерсона–Гассельбаха [6]:

$$pK_и = pH + n\lg\frac{1-\alpha}{\alpha}, \qquad (1)$$

где величина pH относится к внешнему раствору; α – степень перехода ионита в К-форму (или степень нейтрализации ионита), рассчитанная как отношение количества поглощенного ионитом иона калия в конкретных условиях опыта к полной обменной емкости (последняя составляла 10.28 мг-экв/г сухой смолы в Н-форме).

Для определения параметра n, характеризующего влияние степени сшитости полимера на $pK_и$, по данным табл. 1 была построена графическая зависимость pH от $\lg[(1-\alpha)/\alpha]$, представленная на рис. 1. Логарифмическая зависимость в этих координатах имеет вид прямой и, как следует из уравнения (1), наклон ее и будет определять численное значение n. Найдено, что $n = 3.57$.

Таблица 1. Параметры потенциометрического титрования полиакрилатного катионита

V^0_{KCl}	V^0_{KOH}	m, г	pH	[K⁺], мг-экв	α	$\lg\frac{1-\alpha}{\alpha}$	p$K_и$
100	–	0.792	2.01	0.977	0.120	0.865	5.10
98	2	0.896	2.23	1.593	0.173	0.679	4.65
96	4	1.075	2.49	2.332	0.211	0.573	4.54
93	7	1.325	2.91	3.637	0.267	0.439	4.48
92	8	1.292	3.05	4.105	0.309	0.349	4.30
90	10	1.406	3.27	5.047	0.351	0.267	4.22
84	16	1.935	4.23	8.038	0.404	0.169	4.83
80	20	1.826	4.91	10.041	0.535	–0.061	4.69
78	22	1.708	5.14	11.045	0.629	–0.229	4.32
70	30	1.996	6.09	15.060	0.734	–0.441	4.52
64	36	2.136	6.84	18.072	0.823	–0.667	4.46

Примечание. Приведены значения pH равновесного раствора, величины p$K_и$ определены по уравнению (1); V^0_i – состав исходного раствора, мл; m – навеска ионита, α – степень нейтрализации, [K⁺] – количество поглощенных ионов K⁺.

Таблица 2. Параметры гидролитического процесса для полиакрилатного катионита

γ	Q	n_{H_2O}	[RCOO(i-Am)$_4$N], моль/л	$t_{пл}$, °C	$\beta\times10^{-3}$, %	[(i-Am)$_4$NOH] $\times 10^5$, моль/л
0.97	1.8856	41.9	1.33	14.0	1.53	2.04
0.93	1.7900	40.2	1.38	13.7	1.51	2.08
0.77	1.7218	40.7	1.36	13.0	1.51	2.06
0.68	1.7708	43.9	1.27	12.0	1.57	1.99
0.53	2.0030	57.8	0.96	10.4	1.80	1.73

Обозначения: γ – эквивалентная доля иона (i-Am)$_4$N⁺ в ионите; Q – содержание H_2O, г/г сухого (H + (i-Am)$_4$N)-ионита; n_{H_2O} – число молей H_2O на г-экв RCOO(i-Am)$_4$N-групп; β – степень гидролиза ионита.

Из уравнения (1) также следует, что при α = 0.5 значение p$K_и$ = pH. Эта величина, наиболее близко отвечающая истинному значению кажущейся константы ионизации слабокислотного катионита, отсекается зависимостью pH = f(lg[(1 – α)/α]) на оси ординат и, как видно из рис. 1, равна 4.50, откуда соответствующая величина кажущейся константы ионизации H-ионита равна 3.2×10^{-5}.

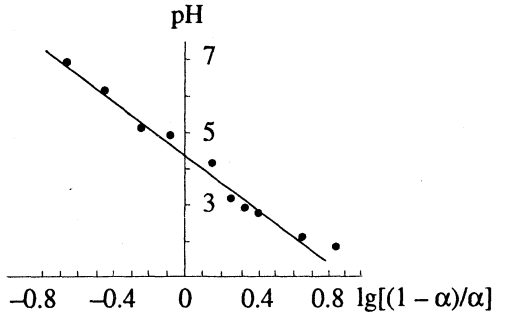


Рис. 1. *Зависимость pH в растворе от величины lg[(1 – α)/α] для полиакрилатного катионита.*

Сравнение полученной нами кажущейся константы ионизации сшитой полиакриловой кислоты с соответствующей величиной для мономерной акриловой кислоты (5.5×10^{-5}) показывает, что в полимеризованном состоянии кислотные свойства соединения несколько уменьшаются, что может быть объяснено ростом электростатического потенциала в поперечносшитой полимерной матрице [8].

Экспериментально найденная величина p$K_и$ использовалась нами для приближенных расчетов концентрации свободного клатратообразующего соединения (i-Am)$_4$NOH, появляющегося, как было отмечено выше, в "воде набухания" ионита за счет гидролитического процесса. Для этого из H-формы приготовлено пять образцов (i-Am)$_4$N-формы ионита со степенью замещения протонов в интервале 0.5 - 1 (интервал составов, для которых методом ДТА проявляются эндотермические эффекты для данного ионита) и методом Фишера проанализировано влагосодержание образцов, а также определены температуры

плавления образующихся клатратов. Дальнейший расчет концентрации свободного гидроксида тетраизоамиламмония в фазе ионита производили с известной степенью приближения в соответствии с работой [9]. Результаты экспериментов и расчетов представлены в виде табл. 2. Из табл. 2 следует, что средняя концентрация клатратообразующего сильного основания, появляющегося в фазе ионита, находится на уровне 2×10^{-5} н.

Для формулирования окончательного вывода работы мы воспользовались данными фазовой диаграммы для достаточно близкой по свойствам клатратообразующей системы $(C_4H_9)_4NOH–H_2O$, изученной в [10]. Из диаграммы, приведенной в этой работе, следует, что образование клатратных полигидратов при положительной температуре начинается с концентрации $(C_4H_9)_4NOH$ в растворе более 0.06 н., что на 3 порядка выше возможной гидролитической концентрации, найденной нами расчетным путем. Таким образом, можно утверждать, что появляющееся за счет гидролиза в фазе ионогенного клатратообразующего полимера свободное мономерное основание не может в изучаемых условиях проявлять собственный тепловой эффект при положительной температуре и, следовательно, методом ДТА экспериментально фиксируется только плавление клатратированного ионогенного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богатырев В.Л., Дядин Ю.А., Пирожков А.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 2152.
2. *Богатырев В.Л., Дядин Ю.А., Пирожков А.В. и др.* М., 1987. 36 с. – Деп. в ВИНИТИ. № 2096 - В 87.
3. *Богатырев В.Л., Дядин Ю.А., Пирожков А.В. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 19. С. 71.
4. *Мороз Н.К., Козлова С.Г., Богатырев В.Л. и др.* // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31. № 3. С. 39.
5. *Николаев А.В., Яковлев И.И.* Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975.
6. *Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошко З.Ю. и др.* Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Изд. УПИ, 1969. С. 117.
7. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская А.Л.* Методы исследования ионитов. Л.: Химия, 1976. С. 80.
8. *Либинсон Г.С.* Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. С. 38.
9. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. Т. II. С. 113.
10. *Аладко Л.С., Дядин Ю.А., Полянская Т.М. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. № 1. С. 41.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.963.4+546.48'49

АКТИВНОСТЬ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОКСИГЕМОГЛОБИНУ ЧЕЛОВЕКА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

© 1993 г. А. Е. Мышкин, В. С. Коняева

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

Поступила в редакцию 26.08.92 г.

Кинетическим методом показано, что ионы Cd(II) в отличие от ионов Hg(II) практически утрачивают активность в отношении оксигемоглобина человека при переходе от нейтральной к кислой и щелочной средам. Этот эффект объяснен конкуренцией протонов и гидроксид-ионов соответственно за центры связывания в белке и ионы кадмия.

Соединения тяжелых металлов проявляют значительную активность в отношении белков благодаря относительно высокому сродству их ионов к моно- и полидентатным центрам белка, включающим преимущественно тиоловые, имино-, амино-, карбоксилатные и пептидные группы [1]. Для большинства ионов тяжелых металлов (ИТМ) в зависимости от степени их мягкости или жесткости [2] в большей или меньшей степени характерно относительно сильное взаимодействие с серой. Поэтому первичными центрами, связывающими ИТМ в белках, содержащих цистеиновые остатки, как правило, являются тиоловые группы этих остатков. Для более мягких ИТМ в значительной степени типично также взаимодействие с азотом аминокислотных остатков (прежде всего гистидина и триптофана), в то время как для менее мягких ионов значимо и взаимодействие с карбоксилатными группами, являющимися более жесткими основаниями по сравнению с имино- и аминогруппами.

Активность ИТМ в отношении белков в значительной степени зависит от кислотности среды вследствие конкуренции, с одной стороны, протонов с ИТМ за центры связывания в белке и, с другой стороны, гидроксид-ионов с основными центрами белка за ИТМ. Поскольку относительное сродство ИТМ к центрам белка и гидроксид-ионам среды в зависимости от мягкости–жесткости ионов металлов значительно варьирует, столь же значительно должна изменяться и активность по отношению к белку различных ИТМ при изменении кислотности среды.

В качестве модели для сравнения мы выбрали два типичных изоэлектронных ИТМ: ртути(II) и кадмия(II), из которых ион ртути является более мягкой кислотой. В экспериментах использовали ацетаты ртути и кадмия, а также для сравнения одновалентный аналог ацетата ртути – фенилмеркурацетат. В качестве белка выбрали оксигемоглобин (HbO_2) человека. Об активности ИТМ по отношению к HbO_2 судили по скорости окисления HbO_2 феррицианидом калия или автоокисления HbO_2 в присутствии испытуемых соединений. Получение исходного водного раствора HbO_2 и методика проведения кинетических экспериментов описаны в работе [3] и более ранних работах (см. обзор [4]).

Ранее [3] нами было показано, что добавки ионов кадмия, так же как и ртути(II), сильно увеличивают скорость окисления HbO_2 феррицианидом в нейтральной среде. Величина эффекта в обоих случаях была соизмеримой, хотя набор центров связывания в белке для этих ионов в силу их химических особенностей должен в известной степени различаться. Первичными центрами связывания обоих ионов в белке, как было указано выше, являются доступные (реактивные) тиоловые группы цистеина (у гемоглобина Cys β-93). В отношении кадмия это было в значительной степени подтверждено кинетическими опытами с одновременным добавлением к раствору HbO_2 ацетата кадмия и *n*-хлормеркурбензоата, количественно блокирующего названные выше тиоловые группы.

Влияние солей ртути и кадмия на скорость окисления HbO_2 феррицианидом в нейтральной среде достаточно велико для практического тестирования водных сред, содержащих указанные ионы. При этом, однако, невозможно делать выводы относительно того, какой конкретно из двух ионов оказывает влияние на белок. Если же предположить, что первичное связывание обоих ИТМ с реактивными SH-группами в значительной степени определяет суммарное влияние ионов на белок HbO_2, можно рассчитывать на существенное снижение эффекта иона кадмия в кислой и щелочной средах: в кислой среде – в результате конкуренции протонов и ионов Cd^{2+} за серу, а в щелочной – в результате конкуренции

гидроксид-анионов и основных центров белка за кадмий. Целесообразно сопоставить известные константы нестойкости комплексов M–OH^+ и M–$Thio^{2+}$ для обоих ионов: для кадмия – 5×10^{-3} и 2.6×10^{-2}, а для ртути(II) – 5.0×10^{-11} и 1.2×10^{-22} [5]. Из этих значений нетрудно сделать вывод: гидроксид ртути при самых высоких значениях pH будет активно взаимодействовать с тиолатной группой, в то время как гидроксид кадмия в избытке ионов OH^- для такого рода взаимодействия окажется пассивным. Таким образом, кислая среда пассивирует серу в отношении кадмия, а щелочная – кадмий в отношении серы.

На рис. 1 представлены зависимости относительной скорости окисления HbO_2 феррицианидом калия (отношение констант скорости реакции первого порядка k/k_0) от концентраций исследуемых солей. Опыты проводили в 0.05 М *трис*-HCl-буфере, pH 7.2 при 25°C. При эквимолекулярной по отношению к гему концентрации феррицианида константа скорости в отсутствие ИТМ составляет $k_0 = 5.5 \times 10^{-3}$ $с^{-1}$. В присутствии солей анаморфозы кинетических кривых двухфазны вследствие более глубокого модифицирования β-субъединиц HbO_2 по сравнению с α-субъединицами. В этом случае константы скорости рассчитывали только для первой фазы реакции. Приведенные на рис. 1 зависимости подтверждают наши данные, свидетельствующие о соизмеримости денатурирующего действия на HbO_2 солей кадмия и ртути(II) в нейтральной среде [3]. Однако следует уточнить, что ионы ртути образуют линейные комплексы с молекулами *трис*-(гидроксиметил)аминометана (*трис*), которые на ~6 порядков устойчивее аналогичных комплексов с кадмием [6]. Иными словами, в нейтральном *трис*-буфере с HbO_2 взаимодействуют не относительно свободные ионы Hg^{2+} и $PhHg^+$, а комплексы Hg $(трис)_2^{2+}$ (константа образования ~10^{16} $М^{-2}$ [6]) и PhHg*трис*$^+$, в то время как ионы кадмия существенно свободны (первая константа связывания с *трис* ~10^2 $М^{-1}$ [6]), а потому могут обладать более широким набором центров связывания в HbO_2.

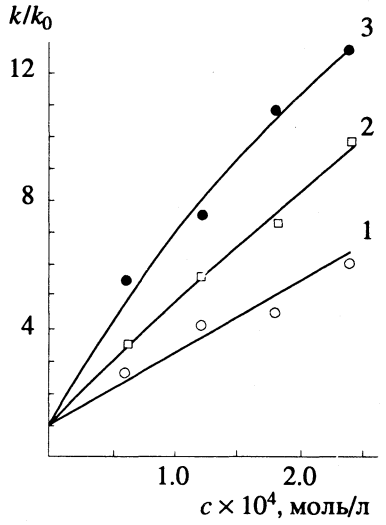


Рис. 1. *Зависимости относительной скорости окисления HbO_2 (10^{-5} М в расчете на тетрамер) феррицианидом калия (4×10^{-5} М) в 0.05М трис-HCl-буфере, pH 7.2 при 25°C, от концентрации солей ртути и кадмия: 1 – $Hg(OAc)_2$, 2 – PhHgOAc, 3 – $Cd(OAc)_2$.*

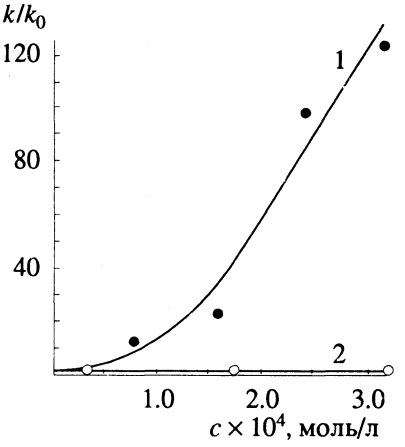


Рис. 2. *Зависимости относительной скорости автоокисления HbO_2 (10^{-5} М) в 0.1 М Na-ацетатном буфере, pH 5.0 (25°C) при 37°C, от концентрации солей ртути и кадмия: 1 – $Hg(OAc)_2$, 2 – $Cd(OAc)_2$.*

На рис. 2 приведены зависимости относительной скорости автоокисления HbO_2 в 0.1 М Na-ацетатном буфере, pH 5.0 (при 25°C) при 37°C от концентрации ацетатов ртути и кадмия. В этих условиях $k_0 = 5.5 \times 10^{-5}$ $с^{-1}$. С добавками солей кинетика двухфазна. Значения констант скорости в этом случае также рассчитывали только для первой фазы реакции. Из графика следует, что эффект ацетата ртути в кислой среде при концентрациях соли $\gtrsim 0.5 \times 10^{-4}$ М существенно выше эффекта той же соли в нейтральном *трис*-буфере. Возможно, это по крайней мере частично связано с пассивированием ртути в результате образования комплексов с *трис*. Однако мы можем предположить и другую причину: уменьшение в кислой среде компактности белковой глобулы и увеличение доступности внутренних центров связывания. Но, как следует из графика, последнее обстоятельство никак не способствует повышению чувствительности белка по отношению к ацетату кадмия, или точнее к его смеси с гидратированными ионами кадмия. Продолжая увеличивать концентрацию добавленного ацетата кадмия до 3.5×10^{-3} М, мы не обнаружили достоверного отклонения значений k/k_0 от 1. Таким образом, как мы и предполагали, при достаточно низком значении pH ионы кадмия не могут конкурировать с протонами за серу тиоловых групп и, по-видимому, за другие существенные для конфор-

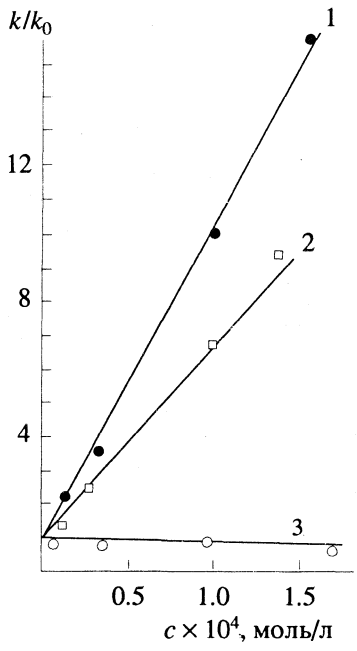


Рис. 3. *Зависимости относительной скорости автоокисления HbO_2 (10^{-5} М) в 0.1 Na-глициновом буфере, pH 10.25 (25°C) при 37°C, от концентрации солей ртути и кадмия: 1 – $Hg(OAc)_2$, 2 – PhHgOAc, 3 – $Cd(OAc)_2$.*

мации белка центры связывания (азот- и кислородсодержащие).

На рис. 3 приведены аналогичные предыдущим зависимости, полученные для трех солей в щелочной среде (0.1 М Na-глициновый буфер, pH 10.25). В этих условиях при 37°C константа скорости автоокисления HbO_2 в отсутствие добавок $k_0 = 8.9 \times 10^{-6}$ с$^{-1}$. С добавками солей константы скорости, как и выше, рассчитывали для первой фазы реакции. Из графика следует, что эффекты ртутных реагентов отчетливо заметны уже при их мольных концентрациях, меньших концентрации HbO_2-тетрамера (10^{-5} М). Сенсибилизацию HbO_2 по отношению к ртутным реагентам в щелочной среде, по-видимому, обусловливает как размягчение белковой глобулы, так и депротонирование азотсодержащих центров связывания для ртути. В то же время добавки ацетата кадмия до концентрации (1.5 - 2.0) $\times 10^{-5}$ М практически не влияют на скорость автоокисления HbO_2, а при еще бóльших концентрациях $Cd(OAc)_2$ ускорение автоокисления остается сравнительно небольшим. Так, например, при $[Cd(OAc)_2] = 3.5 \times 10^{-3}$ М значение k/k_0 составило ~4, в то время как при той же концентрации ртутных солей автоокисление HbO_2 ускорялось в сотни раз. Следовательно, подтверждается и предположение о том, что при достаточно высоких значениях pH тиоловые и другие центры белка не могут конкурировать с гидроксид-ионом за ион кадмия.

Полученные результаты показывают, что применение методики детектирования соединений ртути(II) в присутствии ионов кадмия в водных растворах с использованием измерения кинетики окисления HbO_2 имеет хорошую перспективу при варьировании кислотности среды. Особенно привлекательно использование щелочных сред, где практическое отсутствие конкуренции со стороны кадмия сочетается с высокой активностью соединений ртути по отношению к белку. Имеются основания полагать, что и другие распространенные ионы тяжелых металлов, обладающие меньшей мягкостью по сравнению со ртутью(II), пассивируются в отношении HbO_2 в кислых и щелочных средах. Для иона свинца(II) это было подтверждено экспериментально в кислой среде (pH 5.0), где ацетат свинца(II) оказался пассивен по отношению к HbO_2, в то время как в нейтральном *трис*-буфере эффект указанной соли соизмерим с эффектом ацетата кадмия [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фриман Г.К.* // Неорганическая биохимия. Ч. 2. М.: Мир, 1978. С. 151 - 204.
2. *Pearson R.G.* // Chem. Engineering News. 1965. V. 43. May 31. P. 90.
3. *Коняева В.С., Мышкин А.Е.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 3. С. 596.
4. *Мышкин А.Е.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 6. С. 1045.
5. *Желиговская Н.Н., Черняев И.И.* // Химия комплексных соединений. М.: Высш. шк., 1966. С. 198.
6. *Hanlon D.P., Watt D.S., Westhead E.W.* // Analyt. Biochem. 1966. V. 16. N. 2. P. 225.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ КАДМИЯ НА МОРДЕНИТЕ ЗАКАРПАТЬЯ

© 1993 г. З. Л. Буцко, В. И. Староста, Б. М. Ершов, Й. С. Балог

Ужгородский государственный университет

Поступила в редакцию 26.10.92 г.

Определена величина адсорбции ионов кадмия из водных растворов (исходная концентрация ионов кадмия 1 мг/мл) на мордените Закарпатья в зависимости от размера зерен цеолита, его термообработки, времени адсорбции. Показана возможность использования для регенерации адсорбента раствора хлорида натрия.

Проведенные исследования природных цеолитов Закарпатья показали, что по запасам, минералогической чистоте и качеству они могут иметь промышленное значение [1]. Особый интерес представляют высококремнистые цеолиты (морденит и клиноптилолит), которые характеризуются повышенной термо- и кислотостойкостью, а также значительным объемом адсорбционного пространства [2, 3]. Ионообменная способность природных цеолитов вызывает повышенное внимание исследователей в связи с возможностью разрешения целого ряда экологических проблем [4 - 7].

Цель настоящей работы – изучение возможности применения морденита Закарпатья в качестве ионообменника для очистки воды от ионов кадмия.

Для исследования использовали морденитсодержащую породу с. Липча (Закарпатье) с наиболее высоким содержанием морденита: 72 ± 6% морденита и 22 ± 5% клиноптилолита [8]. Согласно [8], суммарная формула морденита указанного месторождения имеет вид

$$(K_{1.5}Na_{1.0}Ca_{2.2}Fe^{3+}_{0.4}Fe^{2+}_{0.4}Mg_{0.6})(Si_{36.9}Al_{8.1}O_{45}) \times \times 26.2\ H_2O.$$

Содержание обменных катионов в цеолите, в мг-экв/г: Na^+ – 0.23; K^+ – 0.38; Ca^{2+} – 1.15; Mg^{2+} – 0.06. Величину катионообменной емкости (1.82 мг-экв/г) определяли стандартным методом по 1 н. раствору NH_4Cl, содержание ионов калия и натрия – методом пламенной фотомстрии, ионов кальция – комплексонометрическим методом. Как видно из приведенных выше данных, исследуемый цеолит является преимущественно кальциевой катионной формой.

Адсорбцию ионов кадмия проводили из водного раствора соли $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ – сульфата кадмия гидрата (3/8), концентрация ионов кадмия в рабочем растворе 1 мг/мл, навеска цеолита 5 г, размер фракций 0.5 - 3.0 мм, объем рабочего раствора 50 мл, время адсорбции 0.5 - 24 ч при комнатной температуре и периодическом перемешивании.

Термообработку цеолита проводили в муфельной печи при 673 K в течение 2 ч. Выбор температуры обусловлен тем, что морденитовая порода с. Липча содержит ~20% клиноптилолита, структура которого претерпевает необратимые изменения при 723 K [8].

Предел динамической термической устойчивости структуры морденита, согласно полученным нами данным (рис. 1), значительно выше (1030 K). Термический анализ образцов морденита проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. В качестве эталона использовали предварительно прокаленный оксид алю-

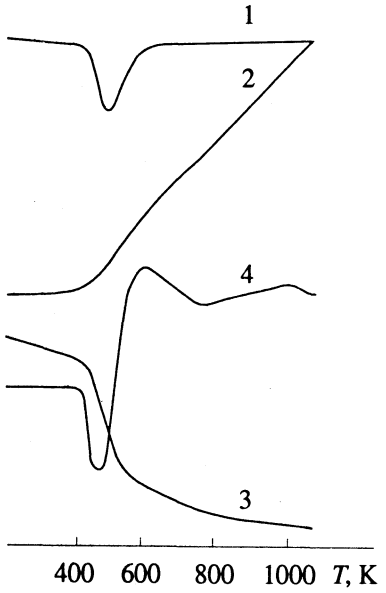


Рис. 1. *Кривые ДТГ (1), Т (2), ТГ (3) и ДТА (4) морденитовой породы.*

Таблица 1. Кинетические характеристики адсорбции ионов кадмия на мордените

t	$\bar{t}$	a_t	$a_{\bar{t}}$	v_t	$v_{\bar{t}}$
0.5	0.5	0.25	0.25	0.50	0.50
2.0	1.5	2.45	2.20	1.22	1.47
8.0	6.0	3.60	1.15	0.45	0.19

Обозначение. a_t, $a_{\bar{t}}$ и v_t, $v_{\bar{t}}$ – величины адсорбции (мг/г) и скорости адсорбции (мг/г ч) при временах t и $\bar{t}$ (ч).

Таблица 2. Результаты регенерации цеолита раствором хлорида натрия

n	a_0	a_1	β_0	β_1
0	6.1	7.2	65	39
1	9.5	8.7	60	39
2	8.0	7.3	62	40

Обозначение. n – номер цикла адсорбции – регенерации; a_0 и a_1 – величина адсорбции (мг/г) на исходном и термообработанном цеолите; β_0 и β_1 – степень извлечения Cd^{2+} (%) на исходном и термообработанном цеолите соответственно.

миния. Чувствительность ДТА – 1/3, ДТГ - 1/3. Скорость нагревания 5 К/мин. Эндотермические эффекты обусловлены дегидратацией цеолита. Значительный эндоэффект с потерей массы 9.7% наблюдали при 420 К. Он обусловлен выделением физически адсорбированной воды. Менее интенсивный эндотермический пик наблюдается в интервале 700 - 800 К. Он обусловлен дегидроксилированием цеолита, которое идет вплоть до 1000 - 1030 К (потеря массы 2.1%). Начало первого экзотермического пика считается пределом динамической термостойкости [2].

Контроль содержания ионов кадмия в растворе до и после адсорбции осуществляли фотометрическим методом по модифицированной методике [9] с применением в качестве реагента основного красителя – бриллиантового зеленого. Для определения кадмия исследуемый раствор (1 - 5 мл в зависимости от содержания кадмия) переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляли до метки бидистиллятом. Аликвотную часть раствора (1 - 2 мл) переносили в градуировочные пробирки с притертыми пробками, добавляли в каждую по 0.5 мл 10^{-3} М раствора серной кислоты, 0.5 мл раствора бромида калия, 1 мл 10^{-3} М раствора бриллиантового зеленого и доводили объем до 5 мл. Приливали 5 мл изоамилацетата и встряхивали содержимое пробирок в течение 1 мин. Экстракт отделяли, центрифугировали. Оптическую плотность измеряли на приборе КФК-2 при $\lambda_{эф} = 590$ нм в кюветах с $l = 0.5$ см относительно экстракта контрольного опыта (без кадмия), проведенного параллельно в течение всего анализа.

Изучено влияние размера зерен цеолита, его предварительной термообработки на величину адсорбции ионов кадмия из рабочего раствора. Для исходного морденита (без термообработки) с размером зерен 0.5 - 1, 1 - 2 и 2 - 3 мм величина адсорбции составила 6.1; 5.8 и 5.3 мг/г соответственно. Для аналогичных фракций термообработанного морденита величина адсорбции составила 7.2; 6.1 и 5.6 мг/г. Полученные результаты свидетельствуют, что адсорбционная активность используемого цеолита по отношению к ионам кадмия возрастает с уменьшением размера зерен и при проведении его предварительной термообработки.

Зависимость величины адсорбции от продолжительности процесса приведена в табл. 1. Для фиксации кинетических особенностей в табл. 1 выделены: величина адсорбции с момента начала адсорбции до времени взятия пробы на анализ (a_t, где t – полное время адсорбции) и средняя величина адсорбции каждой ступени ($a_{\bar{t}}$, где $\bar{t}$ – время адсорбции соответствующей ступени). Аналогичные обозначения введены для скорости адсорбционного процесса (v_t и $v_{\bar{t}}$). Использовали морденит без термообработки с размером зерен 0.5 - 1.0 мм. Из полученных данных следует, что в течение первых двух часов скорость адсорбции возрастает, далее идет ее снижение со временем.

Изучена возможность регенерации использованного цеолита 2 н. раствором хлорида натрия (табл. 2). Использовали как исходный, так и термообработанный цеолит с размерами зерен 0.5 - 1.0 мм, объем регенерирующего раствора 50 мл, время регенерации 24 ч при периодическом перемешивании. Полученные данные позволяют отметить следующее: во-первых, возрастание величины адсорбции ионов кадмия на регенерированной форме цеолита в обоих случаях (для исходного и термообработанного цеолитов). Такое увеличение можно объяснить частичным замещением щелочно-земельных катионов натрием, т.е. в процессе регенерации образуется натриевая форма. Во-вторых, исходный цеолит по сравнению с термообработанным обладает лучшей степенью регенерации. По-видимому, это связано с текстурными изменениями исходного цеолита (вторичной пористости), а также возможными изменениями мест локализации обменных катионов в процессе термической обработки.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность использования морденита Закарпатья для извлечения ионов кадмия из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Теодорович Ю.Н., Сидор В.Э., Гожик Н.Ф.* // Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. Ужгород, 1988. С. 23 - 37.
2. *Овчаренко Ф.Д., Обертенов Ц., Щербатюк М.Е. и др.* // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 5. С. 482.
3. *Бобонич Ф.М., Бучко З.Л., Ершов Б.М.* // Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. Ужгород, 1988. С. 43 - 53.
4. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
5. *Сенявин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 271 с.
6. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 192 с.
7. *Буцко З.Л., Староста В.И., Ершов Б.М., Галла В.Ю.* // Тез. докл. межгосударств. конф. "Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах". Минск, 1992. С. 135.
8. *Бобонич Ф.М., Вальтер А.А., Маслякевич Я.В., Деменко Д.П.* // Минералогический журн. 1980. № 2. С. 90.
9. *Киш П.П., Балог Й.С.* // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 12. С. 2326.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1993, том 67, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 667.494.7

ФОРМУЛА АРРЕНИУСА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К АКТИВАЦИОННЫМ ПРОЦЕССАМ СТЕКЛУЮЩИХСЯ СИСТЕМ

© 1993 г. В. П. Петросян

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию 20.11.91 г.

Рассмотрены критерии применимости формулы Аррениуса к активационным процессам кинетических элементов систем, структурирующихся в результате процесса стеклования. Изучена природа появления больших значений энергий активации их частиц.

Формула Аррениуса определяет скорость протекания химических реакций. Для активационных процессов, связанных с переходом частиц от одного равновесного положения к другому, она устанавливает характер температурного изменения времени их релаксации [1]:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \qquad (1)$$

где τ_0 – время пребывания частицы в активированном (или "свободном") состоянии, а U – энергия ее активации.

Для жидкого состояния вещества энергия U оказывается в пределах от 2 до 10 ккал/моль, что соответствует общим представлениям об энергии сил межмолекулярного взаимодействия.

Определение U производится по данным о коэффициентах вязкости, диффузии и других параметрах молекулярной системы, определяющихся величиной τ. Наиболее эффективную информацию можно получить по диэлектрическим параметрам молекулярной системы. Удобно при этом анализировать экспериментальные результаты, полученные для полимеров.

На рис. 1 для наглядности приведены данные [2], соответствующие зависимости фактора диэлекрических потерь ε'' от частоты поля f для разных температур полиметилакрилата. По этим данным, характерным и для других видов полимеров, видно, что в образце происходит два активационных процесса. Один из них связан с существованием жидкой фазы (β-активация диполей), а второй – возникает при образовании структурной полимеризованной сетки (α-релаксация частиц, обозначения обоих процессов на рис. 1 произведены нами).

Частота максимума фактора диэлектрических потерь связана с условием:

$$f_m = 1/2\pi\tau = f_0 \exp(-U/kT), \qquad (2)$$

где

$$f_0 = 1/2\pi\tau_0.$$

В работе [2] по данным рис. 1 были построены кривые зависимости $\ln f_m$ от $1/T$ для обоих процессов. Такие кривые показаны на рис. 2, из которого видно, что для β-процесса наблюдается линейная зависимость этих величин. Последнее условие свидетельствует о том, что величина U_β не зависит от температуры образца. Ее оценку производят по уравнению:

$$U_\beta = -K\frac{\partial \ln f_{m,\beta}}{\partial (1/T)} = -K\operatorname{tg}\theta,$$

где θ – угол, образованный прямой рис. 2 с осью абсцисс. По нашим расчетам величина U_β оказалась равной 7.4 ккал/моль.

Данный метод определения энергии активации частиц оказывается неприемлем для оценки величины U_α. Действительно, в этом случае зависимость $\ln f_{m,\alpha}$ от $1/T$ является иной. Наблюдается резкий спад кривой, обусловленный прогрессивным ростом времени релаксации τ_α, связанным со структурными изменениями, происходящими в образце при его охлаждении. Полученная закономерность изменения величины $\ln f_{m,\alpha}$ от $1/T$ обычно связывается с существованием температурной зависимости энергии активации молекул, участвующих в α-поляризации образца. Расчет U_α мо-

жет производиться лишь с применением формулы (2):

$$U_\alpha = -kT\ln(f_{m,\alpha}/f_0).$$

На рис. 3 точками представлены результаты расчета U_α указанным способом для разных температур образца. Видно, что величина U_α спадает с ростом температуры, в пределе достигая U_β. В области низких температур U_α принимает относительно высокие значения. Объяснение этих закономерностей связывалось с протеканием в системе различных кооперативных процессов [3, 4], либо с передислокацией молекулярных групп, локализованных в относительно больших объемах.

Однако указанные представления не рассматривают вопрос о природе активации частиц вещества и правомочности применения формулы Аррениуса к нелинейной зависимости логарифма времен релаксации частиц вещества от $1/T$. Анализ этого вопроса показывает, что в данном случае величина истинной энергии активации кинетических элементов вещества может и не изменяться с температурой образца, а меняется общая структура энергетической зоны молекулы, расположенной в некоторой потенциальной яме.

Для иллюстрации этого положения примем за основу представления Я.И. Френкеля [5] о механизме молекулярного движения жидкости. Согласно Я.И. Френкелю, активация кинетических элементов жидкости происходит благодаря флуктуации тепловой энергии. Такой процесс может происходить в системе в том случае, если в ней будут существовать два противоположно направленных процесса, связанных с образованием структуры в определенных областях и ее разрушением в других. Оба процесса периодически заменяют друг друга в одной и той же области вещества, а во всем образце в целом находятся в состоянии динамического равновесия.

При структурировании локальных объемов вещества энергия выделяется в виде отдельных тепловых фононов с энергией E_0. Поглощение E_0 еще недостаточно для активации молекулы. Ее перевод в активированное состояние происходит при поглощении некоторого вполне определенного числа фононов z, т.е. можно написать

$$U_0 = zE_0.$$

Здесь U_0 и является истинной энергией активации молекулы.

Несмотря на то, что при поглощении энергии E_0 активации молекулы не происходит, однако меняется ее состояние. Поглощение или выделение энергии молекулой происходит в кратное число раз по отношению к E_0. Поэтому состояния молекулы будут характеризоваться энергиями 0, E_0, $2E_0$, $3E_0$, ..., zE_0.

Таким образом, рассматриваемую молекулу вещества в жидком состоянии можно представить

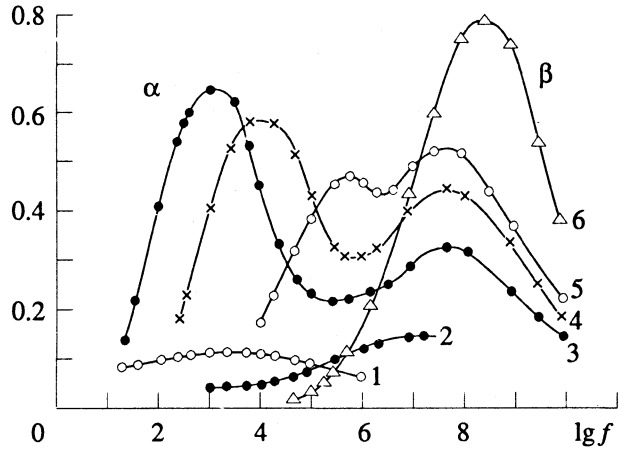


Рис. 1. *Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь полиметилакрилата [2] (при –100 (1), –1 (2), 37 (3), 50 (4), 60 (5) и 90°C (6)).*

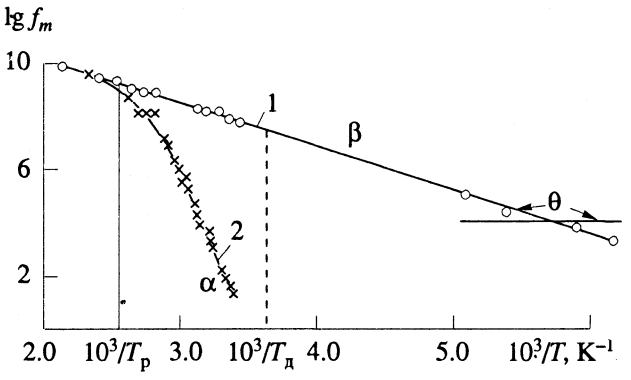


Рис. 2. *Зависимости $\ln f_m$ от $1/T$ для полиметилакрилата [2].*

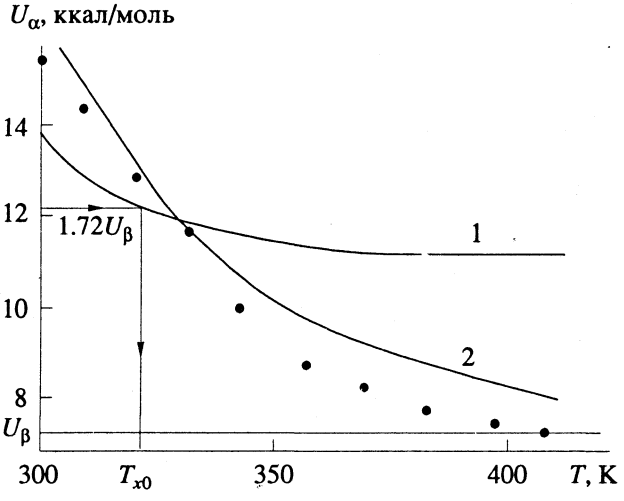


Рис. 3. *Кривые температурной зависимости U_α.*

находящейся в некоторой потенциальной яме глубиной U_0. Схематически это показано на рис. 4. Активированное состояние молекулы на

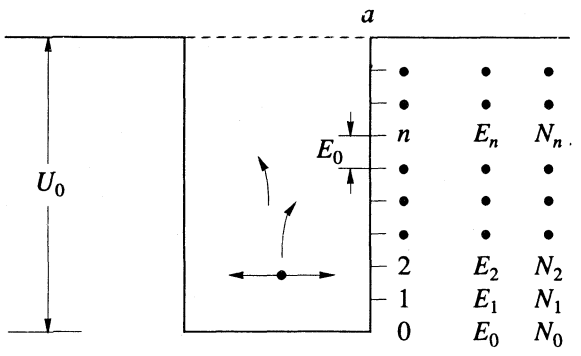


Рис. 4. *Схематическое представление состояния молекулы в жидкости.*

этом рисунке обозначено буквой *a*, остальные состояния являются "возбужденными". Энергия молекулы меняется дискретно в соответствии с условием:

$$E_n = nE_0.$$

Существует определенная аналогия между представленной моделью и моделью Эйнштейна, примененной им в теории теплоемкости твердого тела. В ней твердое тело рассматривается как набор осцилляторов, энергия которых меняется также дискретно:

$$E_n = nh\nu,$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \ldots, \infty$ и является квантовым числом. Из этого условия видно, что различные энергетические уровни отличаются друг от друга частотой колебания: она тем больше, чем больше n.

В нашем случае также рассматривается осциллятор, но уже молекулярный. Частота его колебаний не меняется при переходе от одного уровня к другому. Она не зависит от энергии активации. Это условие является общепринятым при выводе формулы Аррениуса. В частности, в работе [6] величина τ связывается с вероятностью выхода частицы из равновесного положения, отнесенной к единице времени, простым соотношением:

$$\tau = 1/2\omega_0.$$

Если учесть, что ω_0 определяется равенством:

$$\omega_0 = (1/6)\nu\exp(-U/kT),$$

то получится формула (1) при условии, что

$$\tau_0 = 3/\nu.$$

При этом величина ν принимается постоянной, а значение τ_0 оказывается независящим от температуры образца и приблизительно одинаковым для кинетических элементов разных веществ.

Существующая аналогия обеих указанных моделей по дискретности изменения энергии частицы позволяет применить метод расчета, использованный Эйнштейном. На основании этого метода можно показать, что средняя энергия молекулярного осциллятора определится равенством:

$$\langle E\rangle = \frac{E_0}{\exp(E_0/kT) - 1} = \frac{E_0}{\exp(T_x/T) - 1}, \quad (3)$$

где

$$T_x = E_0/k \quad (4)$$

и является некоторой характеристической температурой вещества.

Для оценки вероятности выхода частицы из равновесного положения воспользуемся теорией флуктуаций, примененной к флуктуации скорости движения молекул идеального газа:

$$dW(v_x) = \left(\frac{1}{2\pi\langle v_x^2\rangle}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\langle v_x^2\rangle}\right)dv_x.$$

Если учесть, что связь между v_x и энергией, соответствующей этому движению, задается соотношением:

$$E_x = mv_x^2/2,$$

а также выполняется условие:

$$\langle E_x\rangle = m\langle v_x^2\rangle/2 = \langle E\rangle/3,$$

где E – полная энергия молекулы, то по предыдущему равенству можно оценить вероятность образования в данной системе флуктуации энергии E_x:

$$dW(E_x) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi\langle E_x\rangle}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_x}{2\langle E_x\rangle}\right)dE_x. \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет оценить вероятность активации молекулы:

$$W_a = \int_{U_0}^{\infty} dW(E_x) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi\langle E_x\rangle}\right)^{1/2} \times \int_{U_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_x}{2\langle E_x\rangle}\right)\frac{dE_x}{E_x^{1/2}}. \quad (6)$$

Последний интеграл не представляется простым аналитическим выражением. Интегрируя его по частям, можно показать, что

$$W_a = \frac{1}{2(2\pi)^{1/2}}\left\{2\left(\frac{\langle E_x\rangle}{U_0}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{U_0}{2\langle E_x\rangle}\right) - 2\left(\frac{\langle E_x\rangle}{U_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{U_0}{2\langle E_x\rangle}\right)\right\} + 3\langle E_x\rangle^{3/2}\times \int_{U_0}^{\infty}\exp\left(-\frac{E_x}{2\langle E_x\rangle}\right)\frac{dE_x}{E_x^{5/2}}.$$

В рассматриваемой модели выполняется условие: $\langle E_x\rangle/U_0 < 1$, следовательно, все последующие за первым членом слагаемые окажутся малыми величинами и ими можно пренебречь. Поэтому

$$W_a \cong \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{\langle E_x\rangle}{U_0}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{U_0}{2\langle E_x\rangle}\right)$$

или, заменяя $\langle E_x\rangle$ на $\langle E\rangle$, найдем

$$W_a = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{\langle E\rangle}{3U_0}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{3U_0}{\langle E\rangle}\right). \qquad (7)$$

Величину W_a можно также оценить при помощи времен пребывания молекулы в активированном и связанном состояниях:

$$W_a = \tau_0/(\tau_0 + \tau) \cong \tau_0/\tau,$$

так как $\tau_0 \ll \tau$. Сравнивая два последних равенства, получим

$$\tau = \tau_0^*\exp(3U_0/2\langle E\rangle), \qquad (8)$$

где

$$\tau_0^* = (6\pi U_0/\langle E\rangle)^{1/2}\tau_0. \qquad (9)$$

Подставляя в равенство (8) выражение (3), найдем

$$\tau = \tau_0^*\exp\left\{\frac{3U_0}{kT}\frac{T}{T_x}\left[\exp\left(\frac{T_x}{T}\right) - 1\right]\right\}, \qquad (10)$$

т.е. величина времени релаксации кинетических элементов вещества определяется как истинной энергией активации U_0, так и температурой T_x, характеризующей структурное состояние образца.

Можно показать, что для жидкого состояния вещества, когда $T > T_x$ и выполняется условие:

$$\exp(T_x/T) \cong 1 + T_x/T,$$

формула (10) переходит в формулу Аррениуса. Это условие выполняется также и для кинетических элементов, участвующих в β-релаксации полимеров. При этом получается, что $U_\beta = 3U_0/2$, откуда истинная энергия активации частиц определится равенством: $U_0 = 2U_\beta/3$. Для полиметилакрилата величина U_0 оказалась равной 5 ккал/моль.

Для процессов α-релаксации полимеров получается соотношение:

$$U_\alpha = U_\beta\frac{T}{T_x}\left[\exp\left(\frac{T_x}{T}\right) - 1\right]. \qquad (11)$$

Из этого соотношения видно, что энергия U_α является спадающей функцией температуры образца, а при $T \to 0$ принимает большие значения. В ранних работах по исследованию природы активационных процессов полимеров величина U_α, определяемая с помощью формулы Аррениуса, называлась "кажущейся" энергией активации кинетических элементов. Нам представляется, что такой термин вполне соответствует его смыслу, поскольку U_α неоднозначно определяется величиной U_0. Она также зависит от температуры T_x, характеризующей способность локальных объемов вещества к структурированию.

Экспериментальная проверка соотношения (11) может быть проведена, если сопоставить его с опытными данными, полученными для U_α (точки на рис. 3). Учтем, что при $T = T_x$ величина $U_\alpha = 1.72U_\beta$. Это условие позволяет оценить температуру T_x, которая для данного вида полимеров оказалась равной 320 K. Схема определения этой температуры показана на рис. 3. По известным значениям U_β и T_x можно построить кривую зависимости U_α от T при помощи соотношения (11). На рис. 3 – это кривая 1. Несмотря на соответствие кривой 1 температурному ходу опытных данных, наблюдается и определенное расхождение между ними, что связано с допущениями модели. В частности, было принято, что энергия фонона не зависит от температуры. В действительности температура изменяет межмолекулярные связи, создает определенную разрыхленность структуры, т.е. возрастает свободный объем образца. Все это отражается на способности областей к структурированию. Уменьшатся размеры таких областей, форма структурного образования в них, а также степень упаковки частиц, что и приводит к уменьшению энергии выделяемого фонона (E_0).

Определение аналитического вида закономерности температурного изменения величины E_0 сложно. Оно может быть проведено эмпирическим путем, учитывая следующие особенности изменения свойств образца: 1) энергия E_0 должна быть спадающей функцией температуры образца, 2) характер температурного изменения величины E_0 должен быть таким, чтобы привести к стремлению величины U_α к U_β, а при некоторой температуре T_p, характеризующей переход вещества в расплав, значения U_α и U_β должны совпадать. Выше T_p система становится релаксационно однородной. Это обстоятельство можно наблюдать по рис. 2, когда $f_{m,\alpha}$ при $T \geq T_p$ сливается с $f_{m,\beta}$. Из рис. 2 и 3 видно, что для полиметилакрилата $T_p = 400$ K.

Указанным двум условиям удовлетворяет формула:

$$T_x = T_{x0}\exp\left(-\frac{T - T_{x0}}{T_p - T_{x0}}\right). \quad (12)$$

Согласно (12), при $T = T_{x0}$ вновь выполняется условие: $U_\alpha = 1.72U_\beta$, позволяющее оценить величину T_{x0}. При $T = T_p$ выполняется другое условие: $T_x = T_{x0}e^{-1}$. Эти условия и приводят к соответствию формул (11) и (12) опытным данным. Кривая 2 рис. 3 построена при помощи указанных формул. Из рис. 3 видно, что существует соответствие расчетной кривой опытным данным.

Таким образом, каждое вещество обладает некоторой температурой T_x, характеризующей способность локальных областей к структурированию, выше которой формула Аррениуса может дать информацию об истинной энергии активации частиц U_0. Ниже температуры T_x величина энергии активации молекул, рассчитываемая по этой формуле, не обладает однозначной зависимостью от U_0. Она также определяется температурой T_x, поэтому "кажущаяся" энергия активации кинетических элементов стеклующихся систем оказывается функцией температуры образца, тогда как истинная остается постоянной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ГИИЛ, 1948.
2. *Михайлов Г.П.* // Релаксационные явления в твердых телах. М.: Металлургия, 1968.
3. *Adams G.* // Kolloid Z. für Polymere. 1962. B. 180. S. 11.
4. *Adams G.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 662.
5. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
6. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

Сдано в набор 27.11.92 г. Подписано к печати 12.04.93 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 28.0 Усл. кр.-отт. 32.4 тыс. Уч.-изд. л. 27.2 Бум. л. 14.0
Тираж 1145 экз. Зак. 4292 Цена 20 р. 00 к.

Отпечатано в Московской типографии № 2 ВО "Наука", 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6